



A propos de la préparation et la croissance de couches minces de a-Si:H à basse température par la technique Hg-Photo-CVD

Abdelfattah BARHDADI

*Laboratoire de Physique des Semi-conducteurs et de l'Energie Solaire (P.S.E.S.),
Ecole Normale Supérieure, BP. 5118, Takaddoum, Rabat-10000, Morocco*

(Reçu le 02 Août 2004, accepté le 10 Octobre 2004)

* Correspondance et tirés à part, e-mail: abdelbar@fsr.ac.ma

Résumé

La technique Photo-CVD sensibilisée au mercure (Hg-photo-CVD) est largement utilisée pour déposer des couches minces de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Cette technique présente plusieurs avantages notamment la possibilité d'effectuer des dépôts de films sans défauts sur des substrats à basses températures. Dans cet article, nous présentons un petit rapport sur le principe et les potentialités de cette technique. Nous rappelons un certain nombre de points fondamentaux relatifs au dispositif expérimental avec les particularités et fonctionnalités des différents éléments de l'appareillage. Nous examinons aussi quelques aspects fondamentaux de cette technique de dépôt tels que l'analyse des réactions en phase vapeur dans le réacteur, le modèle cinétique du processus de photo-décomposition du silane ainsi que le modèle de l'activité des réactifs en surface pendant la croissance des films.

Mots-clés : *Silicium Amorphe Hydrogéné (a-Si :H), Couches Minces, Mercure, Dépôt photo-Chimique en Phase Vapeur (photo-CVD)*

Abstract

On the preparation and growth of a-Si:H thin films by Hg-sensitized photochemical vapor deposition at low temperature

Mercury-sensitized photo-CVD technique (Hg-photo-CVD) is widely used for growing amorphous silicon thin films (a-Si:H). This attractive method allows damage-free thin film depositions at very low substrate temperatures without the deleterious effects of the other processes. This review reports on the principle and potential of this technique. It also recall and summarizes some fundamental issues such experimental systems or

Abdelfattah Barhdadi

apparatus particularities, the analysis of gas-phase reactions in the reactor, the surface-reaction model of SiH_3 and H during the film growth and all the kinetic model for lamp-induced Photo-CVD.

Keywords: *Hydrogenated Amorphous Silicon, Thin Films, Mercury, Photo-Chemical Vapor Deposition (photo-CVD)*

1- Introduction

Les technologies des couches minces et leur application aux cellules solaires bénéficient d'une baisse substantielle des coûts de fabrication due à la réduction des coûts des matières premières et au dépôt sur des substrats diversifiés [1-5]. Les technologies des couches minces pour des applications photovoltaïques incluent des alliages CdTe, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, poly-Si, $\mu\text{-Si}$ /Poly-Si et « dye/ TiO_2 ». Les technologies de pointe sont les alliages de a-Si, le CdTe et les « CIGS » [1,2]. Les cellules solaires et une gamme d'autres technologies de dispositifs électroniques basées sur le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) ont mûri considérablement pendant les deux dernières décennies. Depuis la première cellule solaire à base a-Si:H, réalisée par Carlson et al. [6], la technologie s'est améliorée énormément, conduisant à des efficacités de conversion excédant 15% [7].

Les cellules solaires basées sur a-Si:H offrent beaucoup d'avantages spécifiques. Elles sont fabriquées avec des matières premières extrêmement abondantes et n'impliquent presque aucun risque écologique pendant la fabrication. Par comparaison au silicium cristallin, le matériau a-Si:H employé dans la fabrication est caractérisé par son spectre optique largement adapté dans l'intervalle du spectre solaire avec une absorption optimale [8]. Elle présente également une absorption optique élevée dans le maximum du spectre solaire. Ainsi, une grande partie d'énergie solaire est absorbée dans une petite épaisseur du matériel laissant des structures sous forme de couches minces. En effet, une épaisseur de 1 μm de ce matériau suffit pour absorber le rayonnement solaire efficacement.

En outre, a-Si:H ne souffre pas considérablement la dégradation induite par la lumière (effet de Staebler-Wronski) [9]. D'ailleurs, le dépôt a-Si:H est beaucoup plus rapide que la croissance cristalline de silicium et peut s'effectuer sur des surfaces beaucoup plus grandes. Les basses températures de processus facilitent l'utilisation d'une variété de matériaux comme substrat à prix réduit tels que les clinquants en verre de flotteur, en métal ou plastique [10-12]. Toutes ces caractéristiques sont importantes faisant de a-Si:H un matériau plus attrayant pour l'élaboration des cellules photo-électriques bon

marché avec de bons paramètres photovoltaïques. Plusieurs méthodes ont été employées pour déposer le silicium amorphe du silane ou d'autres gaz porteurs de silicium [13.14]. Ceux-ci incluent : déposition en phase vapeur (CVD), courant continu (C.C) et décharge de lueur de la fréquence par radio (rf) (déposition en phase vapeur augmentée par plasma), décharge de lueur de micro-onde, décharge de lueur de résonance d'électron-cyclotron, CVD plasma-aidée à distance, décharge commandée de lueur du magnétron de plasma (CPM), décomposition photolytic (photo-CVD), pulvérisation, évaporation de faisceau et décomposition de chaud-fil. De ces derniers, les dépôts de décharge de lueur de rf et de C.C sont les plus communs et sont employés dans chaque industrie. Le matériel de l'optimum a-Si:H a été traditionnellement produit à une température de substrat du 250°C environ et contient environ 10% de H. Quelques mélanges de gaz a-Si:H contiennent SiH₄, Si₂H₆, SiF₄ et H₂, alors que d'autres peuvent employer seulement SiH₄. La meilleure voie pour obtenir des films de haute qualité est d'utiliser la H-dilution des gaz de matière de base. Ceci améliore la qualité initiale de film dans certains systèmes et permet une dégradation induite légère en rayons solaires.

Dans nos travaux précédents [15-19], nous avons préparé les couches minces a-Si:H par technique cathodique de pulvérisation de fréquence par radio et nous avons étudié comment les caractéristiques optiques de ces films changent avec l'augmentation de la pression d'hydrogène pendant l'étape de dépôt aussi bien qu'avec le recuit classique de poteau-dépôt [15-17]. Dans l'utilisation de la radiographie par la technique de réflectométrie, nous avons caractérisé certaines des propriétés structurales des couches minces a-Si:H très juste après le dépôt aussi bien qu'après l'oxydation extérieure ou le recuit [18,19].

Actuellement, une conception et une réalisation d'une nouvelle installation de dépôt des couches minces d'a-Si:H basée sur la technique Mercure-sensibilisée de photo-CVD [20-22] sont progressivement développées dans le laboratoire. Ce nouveau système devrait être tout à fait semblable à celui développé par notre collaborateur DR AKA Boko il y a quelques années en France [23-26]. Le programme de recherche spécifique que nous projetons effectuer sur ce nouveau système s'enregistre dans le cadre d'un projet de recherche financé par le ministère de l'éducation supérieure et de la recherche scientifique du Maroc. Il consiste principalement d'effectuer dans les dépôts la qualité d'un a-Si:H qui permet de développer les rayons solaires.

Pour conduire bien ce nouveau programme de recherche, nous avons au commencement effectué un travail bibliographique important visant à chercher et joindre ensemble le maximum d'information scientifique et de données techniques éditées par les spécialistes du sujet [20-47]. Après avoir

examiné et analysé ces données de littérature, nous avons noté quelques aspects fondamentaux, qui caractérisent en particulier la technique Mercure-sensibilisée de photo-CVD. Ce que nous essayons de nous rappeler et de passer en revue par la synthèse bibliographique, que nous proposons en cet article.

2. Technique du dépôt photochimique en phase vapeur

La technique de la déposition en phase vapeur de photo (Photo-CVD), également appelée CVD Photo-Augmentée [48-54] est largement et régulièrement répandue pour accroître les films minces de silicium. Cette méthode attrayante permet des dépôts sans dommage de la couche mince à températures très basses de substrat ($<300^{\circ}\text{C}$) sans affecter les autres variantes [42,55].

A cause de l'efficacité du modèle SiH_3 ...Car on le connaît, il y a deux variantes principales de la technique de Photo-CVD selon la source d'excitation utilisée dans le processus de décomposition :

- Photo-CVD Laser-induit en utilisant des rayonnements logiques de grande énergie en tant que source lumineuse pour causer un mécanisme direct de photo décomposition [57-59].

- Photo-CVD Lampe-induit en utilisant des rayonnements incohérents en tant que source lumineuse. Des lampes, habituellement le mercure (hectogramme), sont utilisées comme photosensibilisateur pour le procédé de dépôt (Hectogramme-sensibilisation) en raison de l'activité catalytique élevée du mercure [20-22]. C'est pourquoi une telle technique est largement appelée photo-CVD Hectogramme-sensibilisé (Hg-photo-CVD).

Dans la première variante, de divers lasers de gaz tels que des excimers [48.57], des ions Ar^+ [58], et des lasers de CO_2 [59] sont souvent utilisés en raison de leur densité de puissance élevée. Cependant, ils sont chers et sont insatisfaisants en tant que (VUV) sources lumineuses vide-ultra-violet. D'ailleurs, une optimisation stricte de la technologie est nécessaire à savoir, quelques effets, tels que des dommages dus aux photons d'une grande énergie peuvent avoir des résultats désavantageux. C'est pourquoi la deuxième variante Hectogramme-sensibilisé photo-CVD, qui fonctionne en mode direct de photo-CVD sans utilisation des lasers, a été largement utilisée pour des applications pratiques malgré ses principaux inconvénients tels que la petite incorporation d'hectogramme dans les films de croissance [60] et la production de mauvaises vapeurs d'échappement.

2-1. La photo-CVD sensibilisée au mercure

Le diagramme schématique de l'appareillage de photo-CVD que nous

développons dans notre laboratoire a été décrit ailleurs [61.62]. L'installation est très simple (le schéma 1). Elle consiste principalement en un réacteur cylindrique de quartz sous forme de tube spécial dont la taille dimensionne comme indiqué ailleurs [61.62]. Ce tube, utilisé comme chambre de dépôt, est équipé d'un petit réservoir contenant une petite quantité de mercure liquide, qui peut être thermiquement commandée indépendamment du reste du système (bain d'hectogramme). La surface intérieure du tube est enduite d'une huile de vide de Fomblin de bas-vapeur-pression pour empêcher n'importe quel dépôt de film dessus.

Le substrat-support peut être de graphite ou d'acier inoxydable. Il est chauffé par le fil thermo-cajole et équipé d'un thermocouple pour mesurer sa température. Bien-nettoyées les gaufrettes cristallines ou le Corning de silicium de haut-résistivité Si (100) des verres (7059) peuvent être employés comme substrats. La distance entre la surface de tube de quartz et les substrats externes est environ 2 centimètres.

La source lumineuse est une série de lampes à basse pression d'hectogramme rayonnant 253.7 nm (40 mW/cm² ou ~30 mW/cm² à la distance de 3 centimètres) et 184.9 lignes de résonance de nm (moins de 10 mW/cm² ou ~ 5 mW/cm² à la distance de 3 centimètres). Depuis la transmission du tube de quartz pour les 253.7 nm et 184.9 nm les longueurs d'onde sont 80 % et 20 % respectivement, la ligne de résonance de 253.7 nm de la lumière UV sont principalement irradiés dans le réacteur. Les séries de lampes d'hectogramme sont installées sous un réflecteur en aluminium placé à un centimètre au-dessus du réacteur. Le système de vide se compose de deux pompes. Le premier, avec des palettes, est employé pour obtenir un vide primaire et pour purger des gaz du réacteur. Le second est une pompe de diffusion permettant l'évacuation vers le bas à une pression de 10⁻⁶ tours pour soutenir le réacteur avant la croissance.

Les gaz de réactif (SiH₄, H₂...) sont présentés dans le réacteur par le bain d'hectogramme habituellement maintenu au 50°C. Ainsi, peu de vapeur d'hectogramme est automatiquement mélangé aux gaz et présenté dans la chambre de dépôt. Les atomes de vapeur d'hectogramme alors présentés sont employés pour augmenter la dissociation des gaz de réactif [63] en raison de l'absorption optique faible par les molécules dans la région de longueurs d'onde de 190-260 nm [64.65]. Une valve de conductibilité ajuste toute la pression de gaz dans le réacteur.

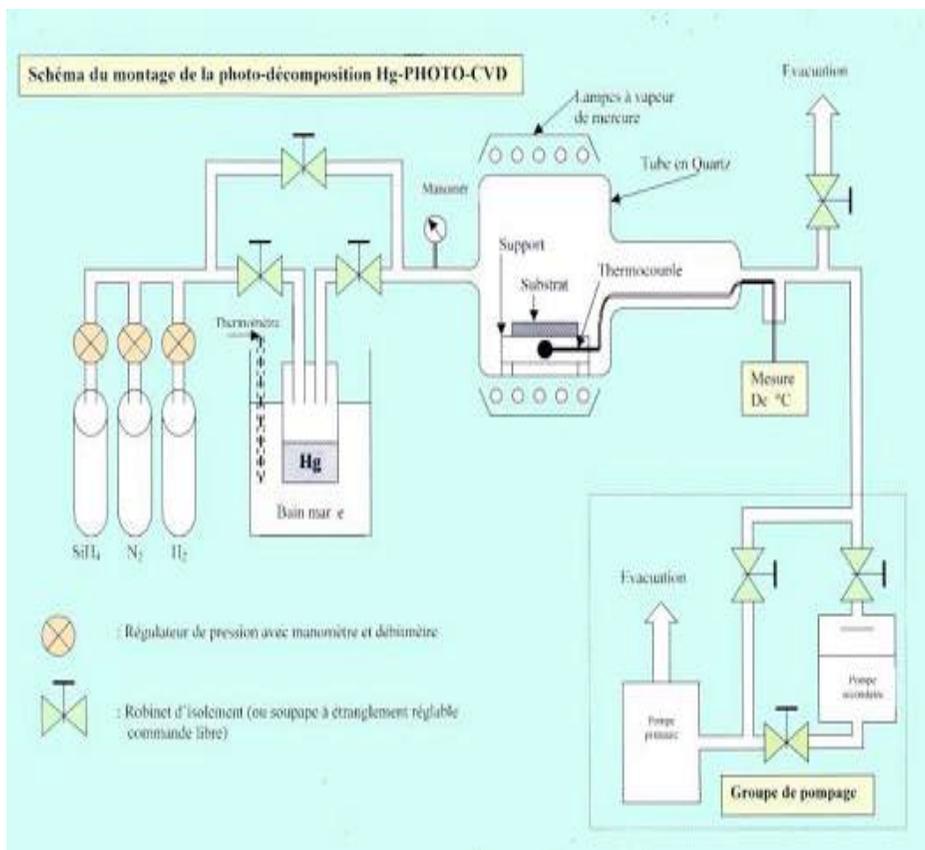
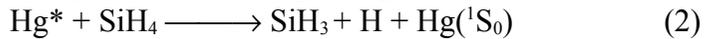
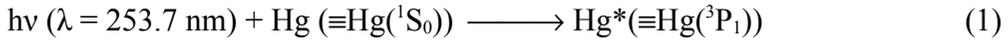


Schéma 1 : Le diagramme schématique de l'appareillage photochimique Hectogramme-sensibilisé de dépôt de vapeur développé dans un laboratoire. 2-2. Principe de photo-CVD Hectogramme-sensibilisé

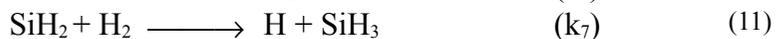
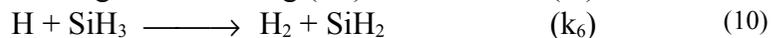
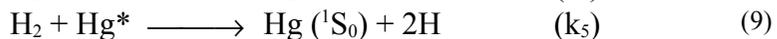
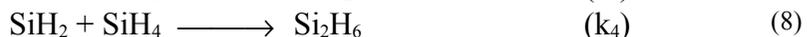
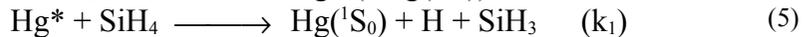
Aussi bien décrit dans la littérature [27.30], dans le principe de la technique Hectogramme-sensibilisée de photo-CVD, le rayonnement résonnant de 253.7 nm émis par les Hectogramme-lampes à basse pression est employé pendant que la source de lumière UV et les photons excitent les atomes d'hectogramme de l'état fondamental (1S0) à l'état passionnant d'hectogramme (3P1). Alors les molécules SiH₄ sont décomposées en se heurtant les atomes passionnants d'hectogramme [66]. Ainsi, les réactions photochimiques sont beaucoup plus sélectives que les réactions dans le cas de plasma-CVD. En raison de la réaction Hectogramme-sensibilisée de SiH₄, des radicaux tels que SiH₃ et le H atomique sont produits comme décrit dans les réactions 1 et 2 ci-dessous. Les molécules H₂ sont également décomposées par l'hectogramme passionnant et H atomique (réaction 3) [67].



Pour calculer les concentrations de SiH₃ et de H atomique, une concentration passionnante de l'hectogramme (hectogramme *) à l'intérieur de la chambre de réaction doit être calculée. La méthode pour le calcul de l'hectogramme * concentration dans la technique Hectogramme sensibilisée de photo-CVD a été décrite par Perrin et Broekhuizen [68].

2.2. Analyse de la réaction en phase gazeuse

Une fois l'hectogramme* concentration dans la chambre de réaction est calculée, les concentrations des radicaux produits par des réactions chimiques peuvent également être estimées. Les détails du calcul déterminant les concentrations radicales sont décrits ailleurs [30]. Les réactions en phase gazeuse élémentaires fondamentalement et habituellement adoptées sont comme suit [69-72]:



The rate constants k_i at 300K, in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, are as follows:

$$k_1 = 6.4 \cdot 10^{-10} \quad k_2 = 4.3 \cdot 10^{-13} \quad k_3 = 1.5 \cdot 10^{-10}$$

$$k_4 = 1.0 \cdot 10^{-12} \quad k_5 = 5.0 \cdot 10^{-10} \quad k_6 = 1.0 \cdot 10^{-10}$$

$$k_7 = 2.6 \cdot 10^{-13}$$

La réaction radicale de l'hydrogène (H + H  ; H₂) est ignorée dans le calcul en raison de la constante très petite de taux de 4.3 10⁻¹⁶ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ [73]. En conséquence, les concentrations radicales sont calculées en résolvant les équations en phase gazeuse suivant le bilan des matières de SiH₃, de SiH₂ et de H avec les conditions de frontière sur le substrat de silicium et la surface avant intérieure du mur de tube de quartz duquel les gaz de réactif dans le réacteur reçoivent l'irradiation de lumière UV. Dans ces calculs, nous supposons que la lumière UV est irradiée uniformément et que l'écoulement macroscopique du gaz de réactif est

négligeable:

$$D_{\text{SiH}_3} \frac{d^2[\text{SiH}_3]}{dx^2} = \frac{d[\text{SiH}_3]}{dt} \quad (12)$$

$$= k_1[\text{SiH}_4][\text{Hg}^*] + k_2[\text{SiH}_4][\text{H}] - 2k_3[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3] - k_6[\text{SiH}_3][\text{H}] + k_7[\text{SiH}_2][\text{H}_2]$$

$$D_{\text{SiH}_2} \frac{d^2[\text{SiH}_2]}{dx^2} = \frac{d[\text{SiH}_2]}{dt} \quad (13)$$

$$= k_3[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3] - k_4[\text{SiH}_2][\text{SiH}_4] + k_6[\text{SiH}_3][\text{H}] - k_7[\text{SiH}_2][\text{H}_2]$$

$$D_{\text{H}} \frac{d^2[\text{H}]}{dx^2} = \frac{d[\text{H}]}{dt} \quad (14)$$

$$= k_1[\text{SiH}_4][\text{Hg}^*] - k_2[\text{SiH}_4][\text{H}] + 2k_5[\text{H}_2][\text{Hg}^*] - k_6[\text{SiH}_3][\text{H}] + k_7[\text{SiH}_2][\text{H}_2]$$

Les conditions de frontière pour ces équations sont montrées dans les équations (15) et (16), c.-à-d., le flux de chaque espèce empiétant sur la surface est égal au taux de réaction sur la surface:

$$\left[D_j \frac{dn_j}{dx} \right]_{x=L} = \left[D_j \frac{\beta_j v_j n_j}{4} \right]_{x=L} \quad (\text{ici à } x=0) \quad (15)$$

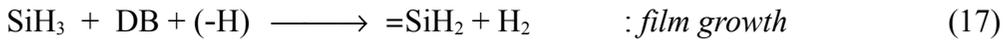
$$\left[D_j \frac{dn_j}{dx} \right]_{x=L} = \left[D_j \frac{\beta_j v_j n_j}{4} \right]_{x=L} \quad (16)$$

Là où x est la distance entre le substrat et la surface avant intérieure du mur de tube de quartz duquel les gaz de réactif dans la chambre de réaction reçoivent l'irradiation de lumière UV, D_j est un coefficient de diffusion du j radical (SiH_3 , SiH_2 ou H) dans la phase gazeuse et le n_j et le β_j sont la concentration et la probabilité extérieure de réaction ($0 \leq \beta_j \leq 1$) respectivement. La vitesse v_j est indiquée par $(8 RT_g/\pi ; M_j)^{1/2}$ où M_j est la masse moléculaire du j radical.

Les valeurs de β_j sur l'huile de Fomblin ($x = 0$) et sur la surface des films de silicium ($x = L$) sont habituellement adoptées avec les prétentions suivantes : Sur l'huile de Fomblin, β_{SiH_3} et β_{SiH_2} sont plus petits que 10^{-3} puisque le taux de croissance de films de silicium sur l'huile de Fomblin est très petit. On a rapporté que la valeur de β_{H} sur l'huile de Fomblin est environ 10^{-1} [74]. Sur la surface de silicium, SiH_2 a un coefficient de collage élevé, puisque SiH_2 peut s'insérer dans un lien Silicium-H, donc β_{SiH_2} de 0.7 a été choisi dans l'étude précédente [30]. On a rapporté que β_{SiH_3} sur le film de silicium a été déterminé par Perrin [75] et est 10^{-1} . Les valeurs rapportées de β_{H} se sont étendues de 0.6 à 0.8.

2-4. modèle de Surface-réaction de SiH3 et de H

Le modèle de surface-réaction de SiH3 et de H a été bien décrit par Abe et autres [27]. Aux températures inférieure on assume qu'à 250°C, Si(100) la surface est presque terminée par des atomes d'hydrogène avec former les structures de dihydride [76]. Les radicaux empiétant sur la surface émigrent et réagissent sur la surface H-terminée. Comme modèle de surface-réaction, on considère toujours seulement deux espèces, SiH3 et H, et deux types d'emplacements sur la surface, qui balancent les liens (DB) et le Silicium-H colle (- H). Les effets des radicaux SiH2 sont négligés parce qu'on estime que le rapport de flux SiH2/SiH3 sur la surface est environ 0.01 dans les conditions expérimentales [27]. Les trois réactions suivantes sont prises en considération pour le modèle de réaction de l'épitaxie de silicium sur la surface de dihydride:



La première réaction est la croissance de film : Le radical SiH3 émigre sur les 100) surfaces H-terminée de silicium (, alors le radical est chemisorbed au lien balançant, ayant pour résultat la croissance du silicium. Ici, "= SiH2" est une structure nouvellement créée de dihydride. La deuxième réaction est l'abstraction de l'hydrogène de liaison par le radical de SiH3. La troisième réaction est l'arrêt en esclavage balançant par l'hydrogène actif. Par conséquent, de ce modèle de surface-réaction, l'équation pour le changement du rapport "dθ/dt" d'assurance de surface d'hydrogène;" est donné par:

$$N_S(d\theta/dt) = \beta_S J_S N_S (1-\theta) L_S \sigma_A - \beta_S J_S N_S \theta L_S \sigma_B + \beta_H J_H N_S (1-\theta) L_H \sigma_C \quad (20)$$

Là où le LS et la main gauche sont les longueurs de migration de SiH3 et de H respectivement. θ ; est une coupe bidimensionnelle de chaque réaction. Les solides solubles est toute la probabilité de surface-perte de chacun radical, et on rapporte que les valeurs des σ_S et du σ_H sont 0.1 et 0.8 respectivement [75]. JS et JH sont le flux de SiH3 et H, qui peuvent être obtenus par le calcul des réactions en phase gazeux, respectivement. NS (6.8 10¹⁴ cm²) est la densité atomique extérieure du silicium (100). Dans l'état d'équilibre, (dθ/dt) va à zéro. Ainsi, l'équation (20) est déduite pour être:

$$\theta = \frac{\beta_H J_H L_H \sigma_C + \beta_S J_S L_S \sigma_A}{\beta_H J_H L_H \sigma_C + \beta_S J_S L_S (\sigma_A + \sigma_B)} \quad (21)$$

De la réaction de croissance, l'équation de taux de croissance est également donnée par:

$$\text{Taux de croissance} = \beta_S J_S N_S (1-\theta) L_S \sigma_A \text{ m / } \rho \quad (22)$$

là où m (4.66 10^{-23} g) sont la masse de l'atome de silicium et du ^{96}Si ; (2.329 g/cm³) est son densité atomique. En utilisant l'équation (21), l'équation (22) est transformée en suivant:

$$\text{Taux de croissance} = \frac{(\beta_S J_S)^2 L_S \sigma_A L_S \sigma_B N_S m / \rho}{\beta_H J_H L_H \sigma_C + \beta_S J_S (L_S \sigma_A + L_S \sigma_B)} \quad (23)$$

3. Modèle cinétique pour la Hg-Photo-CVD

Tao [33] a proposé ce modèle cinétique, basé sur la théorie de collision de réactions chimiques, pour le laser et le photo-CVD lampe-induit de GeH₄ et de SiH₄. Dans un réacteur lampe-induit de photo-CVD, quelques molécules de réactif absorbent les photons UV et sont photochimiquement excitées. Leur dépôt est classifié en tant que dépôt photochimique. La plupart des molécules de réactif n'ont pas la chance d'absorber les photons UV, ainsi leur dépôt encore est thermiquement conduit. Le dépôt global se compose de dépôt photochimique et de dépôt thermique.

Dans une réaction gaz-solide élémentaire de dépôt, il y a deux lieux pour qu'une molécule de réactif dépose sur le substrat, selon la théorie de collision des réactions chimiques [27] : (1) la molécule de réactif doit avoir assez d'énergie à activer et (2) la molécule de réactif doit se heurter le substrat au dépôt sur elle. Le taux de croissance dépend du nombre de molécules activées de réactifs, qui heurtent le substrat.

L'activation signifie qu'il y a de la EC d'énergie de seuil. Si l'énergie d'une molécule de réactif est plus haute que la EC, elle se décomposera et déposera quand elle frappe le substrat. Autrement, elle retournera dans la phase gazeuse après une collision. Dans la théorie de collision, une molécule est traitée comme sphère dure, ainsi son énergie se compose de sa énergie cinétique E_k , son PE potentiel d'énergie, et son activation interne de l'énergie E_i . Exige cela:

$$E_k + E_p + E_i \geq E_c \quad (24)$$

Pour un gaz idéal, l'énergie potentielle PE = 0. Dans le procédé thermique classique de dépôt, des molécules de réactif photo-Ne ne sont pas excitées. Leurs énergies internes peuvent être rapprochées par une constante, qui est l'énergie d'état-terre. Ainsi, l'équation (24) peut être simplifiée As:

$$E_k \geq E_c - E_i^0 = E_0 \quad (25)$$

En conséquence, l'activation signifie que l'énergie cinétique d'une molécule de réactif doit être plus haute qu'une valeur critique $E_c - E_i^0$, dénoté par E_0 .

Dans la lampe le dépôt photochimique induit, quelques molécules de réactif absorbent les photons non-monochromatiques UV émis par les lampes et sont photochimiquement excités. L'excitation est dissociant ou non-

dissocient. Dans le cas de non-dissociation, les énergies internes des molécules photo-passionnantes ne sont plus à l'état fondamental:

$$E_i = E_i^0 + \sum_j h\nu_j \tag{26}$$

Là où $h\nu_j$ est l'énergie d'un photon particulier, h est la constante de Planck, et ν_j est la fréquence du photon. L'addition est excédent tous les photons absorbés par une molécule de réactif. Ainsi, l'équation (26) peut être écrite As:

$$E_k \geq E_c - E_i^0 - \sum_j h\nu_j = E_a - \sum_j h\nu_j = E_a^* \tag{27}$$

Ce qui représente le processus photochimique lampe-induit d'excitation. De cette équation, nous pouvons facilement noter que l'énergie d'activation apparente devient plus petite non-dissocient dedans le dépôt photochimique que dans le dépôt thermique classique [77].

Dans le cas de dissociation, les molécules photo-passionnantes se transforment en nouvelle espèce. L'équation (24) peut être appliquée à la nouvelle espèce:

$$E_k \geq E_a^* \tag{28}$$

Là E_a^* est l'énergie d'activation pour que la nouvelle espèce décompose et à dépose sur le substrat. Comme discuté ci-dessus, l'énergie d'activation pour le nouveau dépôt d'espèce est plus petite que cela de l'équilibre du parent molécules. A, la distribution de maxwell [78] indique que, dans un temps d'unité, le nombre de molécules de réactif qui se heurtent une unité de superficie du substrat avec des énergies cinétiques entre E_k et $E_k + dE_k$ is:

$$d\Gamma = 2 \pi \gamma N_r \left(\frac{1}{2 \pi m_r^* k T} \right)^{3/2} m_r^* E_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) dE_k \tag{29}$$

là où N_r est le nombre de molécules de réactif en volume unitaire de la phase gazeuse, γ est la fraction de ceux photo-passionnantes. Ainsi, le nombre de molécules photo-passionnantes de réactif en volume unitaire de la phase gazeuse est donné par $N^* = \gamma N_r$. m_r^* est la masse d'une espèce photo-produite, k est la constante de Boltzmann, et T est la température absolue. Équation d'intégration 29 de E_a^* to $+\infty$, nous pouvons dériver le nombre de molécules photo-passionnante'activées de réactif quel grève par unité de superficie du substrat dans un temps d'unité:

$$\Gamma = \gamma N_r \left(\frac{1}{2 \pi m_r^* k T} \right)^{1/2} (E_a^* + kT) \exp\left(-\frac{E_a^*}{kT}\right) \tag{30}$$

Nous avons la loi idéale de gaz $P_r = N_r k T$, ainsi le taux de croissance des

molécules photo-passionnante'est:

$$R_p = \frac{\Gamma}{N_0} = \gamma \frac{P_r}{N_0} \left(\frac{1}{2 \pi m_r^* k T} \right)^{1/2} \left(\frac{E_a^*}{kT} + 1 \right) \exp\left(-\frac{E_a^*}{kT} \right) \quad (31)$$

Là où le P_r est la pression partielle des molécules photo-passionnantes de réactif, N_0 est la densité de nombre des atomes dans le film croissant. Dans le cas de non-dissociation, $m_r^* = m_r$.

Simultanément, montant thermique de dépôt As:

$$R_t = (1-\gamma) \frac{P_r}{N_0} \left(\frac{1}{2 \pi m_r k T} \right)^{1/2} \left(\frac{E_a}{kT} + 1 \right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT} \right) \quad (32)$$

Tout le taux de croissance est alors donné par l'équation suivante (33) :

$$R = R_p + R_t = \gamma \frac{P_r}{N_0} \left(\frac{1}{2 \pi m_r^* k T} \right)^{1/2} \left(\frac{E_a^*}{kT} + 1 \right) \exp\left(-\frac{E_a^*}{kT} \right) + (1-\gamma) \frac{P_r}{N_0} \left(\frac{1}{2 \pi m_r k T} \right)^{1/2} \left(\frac{E_a}{kT} + 1 \right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT} \right) \quad (33)$$

Il convient noter que cette dernière équation est valide pour petit γ , ce qui est la fraction des molécules photo-passionnantes. Seulement quand γ est petit pouvons nous s'attendre à un comportement linéaire simple. Quand γ est les grandes, en phase gazeux réactions peuvent être très compliquées. Un cas commun dans photo-CVD lampe-induit est qu'un photosensibilisateur, habituellement mercure, est employé pour absorber l'énergie de photon et puis pour transférer l'énergie aux molécules de réactif par les interactions de collision (photo-CVD Hectogramme-sensibilisé). La chimie et la physique sont dans ce cas-ci plus compliquées que dans l'excitation photochimique directe. Cependant, le résultat de l'excitation photochimique indirecte est semblable à celui de la directe : Les molécules SiH₄ sont converties en espèce plus réactive, comme SiH₂, SiH₃, Si₂H₆, Si₂H₅ and Si₂H₄ [79]. L'équation 28 peut être appliquée à ces nouvelles espèces, et tout le taux de croissance a le même format que l'équation (33).

In the literature, the experimental growth rate of Hg-sensitized photo-CVD from SiH₄ as a function of Hg vaporizer temperature [80] has been compared with this present model. The fraction of photo-excited molecules γ is, in the simplest case, proportional to the partial pressure of Hg, which can in turn be expressed as:

$$P_{Hg} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT_{Hg}} \right) \quad (34)$$

Là où P_{Hg} est la pression partielle de l'hectogramme, A est le facteur pré-exponentiel, ΔH_v est la chaleur de la vaporisation, et T_{Hg} est la température du vaporiser d'hectogramme. Par conséquent, γ peut être écrit de la même

manière avec un nouveau facteur pré-exponentiel B:

$$\gamma = B \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT_{Hg}}\right) \quad (35)$$

Combinant l'équation (31) et l'équation (35), nous obtenons le taux de croissance des molécules photo-passionnante'en fonction de la température de vaporizer d'hectogramme:

$$R_p = B \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT_{Hg}}\right) \frac{P_r}{N_0} \left(\frac{1}{2 \pi m_r^* k T}\right)^{1/2} \left(\frac{E_a^*}{kT} + 1\right) \exp\left(-\frac{E_a^*}{kT}\right) \quad (36)$$

En résumé, le rayonnement de lampe produit les molécules photo-passionnantes, qui sont plus réactives que des molécules de parent. L'excitation photochimique des molécules de réactif est dissocié ou non-dissocié. Photo-CVD Lampe-induit se compose de deux processus : dépôt photochimique extrinsèque des molécules photo-passionnante'et dépôt thermique intrinsèque des molécules normales de réactif. Les taux de croissance de dépôt photochimique et de dépôt thermique sont dérivés au moyen de dépôt statistique de physiques. Photochemical domine à de basses températures, et le dépôt thermique devient en avant pendant que la température s'élève. La température de transition du dépôt photochimique au dépôt thermique est obtenue en fonction de la fraction des molécules photo-passionnantes et des énergies d'activation du dépôt photochimique et du dépôt thermique.

4. Conclusion

La technique photochimique du dépôt de vapeur (Photo-CVD) largement et régulièrement est répandue pour accroître les films minces de silicium. Cette méthode attrayante permet des dépôts sans dommage de la couche mince à températures très basses de substrat sans effets délétères des autres diverses techniques. Après avoir examiné et analysé de divers travaux édités dans la littérature sur le processus de Photo-CVD et les procédures expérimentales, nous avons noté quelques aspects fondamentaux, qui caractérisent en particulier les rapports d'ensemble Mercure-sensibilisés de photo-CVD technique. C'est sur le principe et le potentiel de cette technique. Elle également rappellent et récapitulent certaines issues fondamentales telles que des particularités et des détails des systèmes Hectogramme-sensibilisés ou l'appareillage de photo-CVD, l'analyse des réactions en phase gazeux dans le réacteur, le modèle de surface-réaction de SiH₃ et de H pendant la croissance de film et le modèle cinétique de totalité pour Photo-CVD Lampe-induit aussi bien décrit et détaillé ailleurs en l'autre journal.

Remerciements

Cet article a été préparé sur la base de la recherche bibliographique et à la maison du laboratoire exécuté par analyse au Maroc. Il a été structuré, enrichi par des données récentes de littérature et en partie écrit pendant la visite de l'auteur comme professeur d'associé au centre international d'Abdus Salam pour la physique théorique (ICTP). L'auteur voudrait remercier le directeur et le personnel du centre de l'hospitalité généreuse, du grand appui, et de l'aide efficace. Il souhaite également remercier prof. G. Furlan, chef de programme d'ICTP-TRIL, parce que son coopération scientifique aimable et mercis de papier d'auteur de referring. The est également adressée à son laboratoire Profs de collègues à la maison. N. M'Gafad et S. Karbal pour leurs contributions précieuses et discussions fructueuses, et à son prof. M. C. El-Idrissi-Idrissi et M. de collaborateur. A. Benmakhoulouf de "DES de physique apprête et connecte" le laboratoire, faculté des sciences, l'université d'Ibn Tofail, Maroc, pour leur aide technique aimable et efficace.

Références

- [1] - W. Fuhs and R. Klenk, Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, (1998) pp. 381-386. Edited by J. Schmid, H.A. Ossenbrink, P. Helm and H. Ehmann.
- [2] - W. H. Bloss, F. Pfisterer, M. Schubert and T. Walter, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 3 (1995) 3.
- [3] - K. Zweibel, International Journal of Solar Energy, 12 (1992) 285.
- [4] - J. R. Tuttle, M. A. Contreras, A. M. Gabor, K. R. Ramanathan, A. L. Tennant, D. S. Albin, J. Keane and R. Noufi, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 3 (1995) 383.
- [5] - D. Bonnet and M. Harr, Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, (1998) pp. 397-402. Edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm and H. Ehmann.
- [6] - D. E. Carlson and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 671
- [7] - J. Yang, A. Banerjee, K. Lord and S. Guha, Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, (1998) p. 387. Edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm and H. Ehmann.
- [8] - J. Loferski, J. Appl. Phys., 27 (1956) 777.
- [9] - J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J. A. Anna Selvas, N. P. Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K.-D. Ufert, P. Giannoules and J. Koehler, Mat. Res. Soc. Symp. 420, (1996) 3.
- [10] - D.E. Carlson, R.R. Arya, M. Bennett, L.-F. Chen, K. Jansen, Y.-M. Li, J. Newton, K. Rajan, R. Romero, D. Talenti, E. Twesme, F.Willing and L. Yang. Proc. 25th IEEE Photovolt. Specialists Conf. (IEEE, Piscataway 1996) p. 1023
- [11] - S. Guha, Proc. 25th IEEE Photovolt. Specialists Conf. (IEEE, Piscataway 1996) p. 1017.
- [12] - S. Fujikake, K. Tabuchi, A. Takano, T. Wada, S. Saito, H. Sato, T. Yoshida, Y. Ichikawa and H. Sakai, Proc. 25th IEEE Photovolt. Specialists Conf. (IEEE, Piscataway 1996) p. 1045.
- [13] - R. S. Crandall and W. Luft, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 3 (1995) 315.
- [14] - V. Dalal, S. Kaushal, R. Girvan, S. Hariasra, and L. Sipahi, Proc. 25th IEEE Photovolt. Solar Energy Conf., Washington, D.C., USA, 1996, p.1069.

- [15] - K. Mellassi, M. Chafik El Idrissi, A. Barhdadi, A. Chouiyakh and A. Rjeb, ICTP preprint, IC 2000, 128
- [16] - K. Mellassi, M. Chafik El Idrissi, A. Barhdadi, A. Chouiyakh and A. Rjeb, Sciences & Technologie, N°15, 2001, pp. 41-46.
- [17] - K. Mellassi, M. Chafik El Idrissi, A. Chouiyakh, A. Rjeb and A. Barhdadi, Physical and Chemical News, Vol. 6, 2002, pp 43-49
- [18] - K. Mellassi, M. Chafik El Idrissi and A. Barhdadi, ICTP preprint, IC2001, 103
- [19] - A. Barhdadi and M. Chafik El Idrissi, ICTP preprint, IC2002, 100
<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0208601>
- [20] - Y. K. Su, C. J. Wang and Y. C. Chou, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1644
- [21] - C. J. Hwang and Y. K. Su, J. Electron. Mater. 19 (1990) 753.
- [22] - C. J. Hwang and Y. K. Su, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3350
- [23] - B. Aka, Doctorate thesis, University of Louis Pasteur, Strasbourg I, 1989, France.
- [24] - B. Aka, J. Soc. Ouest Afr. Chim, 10 (2001) 119
- [25] - B. Aka, G. A. Monnehan, C. Fuchs and E. Fogarassy, Rev. Ivoir. Sci. Tech., 2 (2001) 49
- [26] - B. Aka and A. Trokourey, J. Soc. Ouest Afr. Chim., 9 (2000) 27
- [27] - K. Abe, T. Watahiki, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 3622
- [28] - J. H. Jang and K. S. Lim, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 6230
- [29] - J. H. Jang and K. S. Lim, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L 1068
- [30] - T. Oshima, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 6481
- [31] - K.H.Jun, K.S. Lim, S.Y. Kim, S.J. Kim, Journal of Non-Crystalline Solids 275 (2000) 59
- [32] - P. Gottwald, H. Krautle, B. Szentpali, H. L. Hartnagel, Fluctuation and Noise Letters Vol. 1, Nr. 1 (2001) L35
- [33] - M. Tao, Thin Solid Films, 307 (1997) 71
- [34] - K. Abe, T. Watahiki, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 1202
- [35] - S. Nishida, H. Tasaki, M. Konagai and K. Takahashi, J. Appl. Phys., 58 (4) (1985) 1427
- [36] - P. Siamchai, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) 6099
- [37] - T. Oshima, J. C. Alonso, A. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) L 153
- [38] - S. Nishida, T. Shiimoto, A. Yamada, S. Karasawa, M. Konagai and K. Takahashi Appl. Phys. Lett., 49 (2) (1986) 79
- [39] - S. Yamamoto and M. Migitaka, Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) 5005
- [40] - T. Oshima, K. Abe, A. Yamada and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L 1425
- [41] - S. C. Shei, Y. K. Su, C. J. Hwang and M. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 476
- [42] - H. Matsuura, M. Yoshimoto and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 2614
- [43] - U. Itoh, Y. Toyoshima, H. Onuki, N. Washida and T. Ibuki, J. Chem. Phys. 85 (9) (1986) 4867
- [44] - K. Dairiki, A. Yamada and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 4007
- [45] - J. H. Jang and K. S. Lim, Appl. Phys. Lett., 71 (13) (1997) 1846
- [46] - I. W. Boyd and J. Y. Zhang, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 617 (2000) J 4.4.1
- [47] - K. Abe, T. Tsushima, M. Ichikawa, A. Yamada and M. Konagai, Journal of Non-Crystalline Solids 266-269 (2000) 105
- [48] - O. P. Agnihorti and V. K. Rathi, Semiconductor Materials and Devices, New Delhi, Narosa, (1998) p. 21
- [49] - H. Ito, M. Hatanaka, K. Mizuguchi, K. Miyake and H. Abe, Proc. Symp. Dry Process Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, (1982) p. 100

- [50] - Y. Numasawa, K. Yanazaki, K. Hamano and F. Kobayashi, *Electrochem. Soc. Extended Abstracts, San Francisco, (1983) p. 662*
- [51] - V. K. Rathi, M. Gupta, R. Thangaraj, K. S. Chari and O. P. Agnihotri, *Thin Solid Films, 266 (1995) 219*
- [52] - Kumar Vipan, K. S. Chari and O. P. Agnihotri, *Thin Solid Films, 232 (1995) 47*
- [53] - V. K. Rathi, M. Gupta and O. P. Agnihotri, *Microelectron. J., 26 (1995) 563*
- [54] - K. Nagamine, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L951*
- [55] - O. P. Agnihotri, S. C. Jain, J. Poortmans, J. Szlufcik, G. Beaucarne, J. Nijs and R. Mertens, *Semicond. Sci. Technol., 15 No 7 (July 2000) R29-R40*
- [56] - P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie and G. J. Collins, *Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 716*
- [57] - M. Tsuji, M. Sakumoto, N. Itooh, H. Obase and Y. Nishimura, *Appl. Surf. Sci., 51 (1991) 171*
- [58] - R. Iyer and D. L. Lile, *J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 691*
- [59] - D. Bauerle, P. Irsiler, G. Leyenedecker, H. Noll and D. Wanger, *Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 819*
- [60] - K. Usami, Y. Mochizuki, T. Minagawa and A. Iida., *Jpn. J. Appl. Phys., 25 (1986) 1449*
- [61] - A. Banmakhlof, N. M'gafad, S. Karbal, A. Barhdadi, M. Chafik El Idrissi, B. Rezig and D. Sayeh, "Première Rencontre Thématique sur les Systèmes Dynamiques et Systèmes Complexes", 18 - 19 September 2003, Casablanca, Morocco
- [62] - A. Barhdadi, 3rd International Congress on Materials Sciences and Engineering (CISGM3), 25 - 27 May 2004, Jijel, Algeria.
- [63] - T. L. Pollock, H. S. Sandhu, A. Jodhan and O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1017*
- [64] - H. J. Emeleus, K. Stewart, *Trans. Faraday Soc., 22 (1936) 1577*
- [65] - J. H. Clark, R. G. Anderson, *Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 46*
- [66] - E. Kamaratos and F. W. Lampe, *J. Phys. Chem., 24 (1970) 2267*
- [67] - E. R. Avastin and F. W. Lampe, *J. Phys. Chem., 81 (1997) 1134*
- [68] - J. Perrin and T. Broekhuizen, *J. Quant. Spectrom. Radiat. Transf., 38 (1987) 369*
- [69] - J. Perrin and T. Broekhuizen, *Appl. Phys. Lett., 50 (1987) 433*
- [70] - P. John and J. H. Purnell, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday 1, 69 (1973) 1455*
- [71] - J. M. Jasinski and J. O. Chu, *J. Chem. Phys., 88 (1988) 1678*
- [72] - M. J. Kushner, *J. Appl. Phys., 63 (1988) 2532*
- [73] - T. Fuyuki, B. Allain and J. Perrin, *J. Appl. Phys., 68 (1990) 3322*
- [74] - A. Bouchoule, C. Laure, P. Ranson, D. Salah and D. Henry, *Proc. 15th Symp. Plasma Processing (1985) p. 399*
- [75] - J. Perrin and T. Broekhuizen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 75 (1987) 201*
- [76] - T. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 1540*
- [77] - R. P. Wayne, in: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 2, The Theory of Kinetics, Elsevier, Amsterdam, 1969, Chap. 3.*
- [78] - P. C. Riedi, *Thermal Physics: An Introduction to thermodynamics, Statistical Mechanics and Kinetic Theory, 2nd Edition, Oxford University, Oxford, 1988, Chap. 8*
- [79] - K. Kamisako, T. Imai and Y. Tarui, *Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) 1092*
- [80] - K. Suzuki, K. Kuroiwa, K. Kamisako and Y. Tarui, *Appl. Phys. A 50 (1990) 277; Faraday Trans., 69 (1973) 1455*