

Spectroscopie de vibration infrarouge du silicium amorphe hydrogéné évaporé

R. N. KRE^{1*}, M. L. MOUSSE¹, P. Y. TCHETCHE¹, B. AKA¹ et P. A. THOMAS²

¹Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée, Université d'Abobo Adjamé, Côte d'Ivoire

²Laboratoire de Physique des Solides, Université Pierre et Marie Curie, France

* Correspondance, courriel : kre_nguessan@yahoo.fr

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des configurations des liaisons Si-H des couches minces du silicium amorphe hydrogéné évaporé (α -Si:H) préparées dans un bâti ultra-vide (UHV). L'hydrogène atomique est obtenu à l'aide d'un plasma dans un tube à décharge dirigé vers le porte-substrat. Les fréquences de vibrations et la nature des liaisons Si-H ont été analysées à partir des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Mots-clés : *silicium amorphe hydrogéné, absorption infrarouge, transformée de Fourier.*

Abstract

Infrared vibrational spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon evaporated

This work deals with the study of configurations of Si-H thin films evaporated hydrogenated amorphous silicon (α -Si: H) prepared in a frame ultra-high vacuum (UHV). Atomic hydrogen is produced with the aid of plasma in a discharge tube facing the substrate holder. The vibration frequency and nature of the Si-H bonds were analyzed from the measurements of infrared spectroscopy Fourier transform.

Keywords : *hydrogenated amorphous silicon, infrared absorption, Fourier transforms.*

1. Introduction

Les films de α -Si:H obtenus par coévaporation du silicium et de l'hydrogène ont des propriétés comparables à celles des films obtenus par décomposition du silane [1-3]. L'interaction de l'hydrogène atomique et le silicium dans les films de α -Si:H a été largement étudiée en vue de comprendre les différentes liaisons Si-H [4,5]. Cependant, l'étude des configurations de ces liaisons dans les films coévaporés n'a jamais été effectuée. Ces configurations dépendent non seulement de la technique mais également des paramètres de dépôt.

Dans ce travail, nous examinons les configurations des liaisons Si-H dans les films coévaporés à partir des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

2. Expérimentation

Trois films de a-Si:H sont déposés sur des substrats du silicium cristallin préparés par coévaporation du silicium et de l'hydrogène dans une enceinte ultra-vide afin d'étudier les différentes configurations de la liaison Si-H et de déterminer leur concentration d'hydrogène lié. Les détails du système de dépôt sont présentés ailleurs [1].

Les spectres IR des films ont été obtenus dans la gamme de fréquence entre 500 et 4000 cm^{-1} en utilisant un interféromètre à transformée de Fourier BRUCKER IFS-113V.

Le **Tableau 1** présente les paramètres de dépôt de ces couches minces. Ces paramètres sont choisis conformément à ceux des films dans le travail précédent [1].

Tableau 1 : Paramètres de dépôt des couches de a-Si:H déposées sur des substrats de silicium cristallin
 $P(\text{H}_2)$: pression d'hydrogène dans le tube à décharge, $P(\text{bâti})$: pression dans le bâti pendant le dépôt,
 T_s : température du substrat, V_s : vitesse d'évaporation du silicium.

Échantillon	$P(\text{H}_2)$ (Torr)	$P(\text{bâti})$ (10^{-5} Torr)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	Épaisseur (nm)	V_s (Å/s)
A	2,60	4,8	291	1,5	1,6
B	0,56	1,03	263	1	2,9
C	0,53	0,95	269	1,4	4,7

3. Résultats et discussion

Les trois spectres de transmission infrarouge des films de a-Si:H ainsi que le spectre du silicium cristallin comme témoin, sont présentés sur la **Figure 1**.

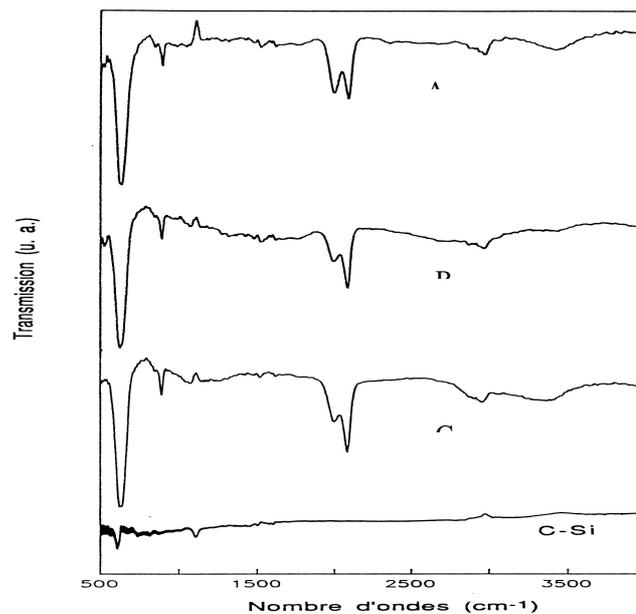


Figure 1 : Spectres d'absorption infrarouge des couches de a-Si:H

Qualitativement ces spectres sont semblables à ceux des échantillons de a-Si:H préparés par décomposition du silane ou par pulvérisation cathodique [6,7]. En effet, les principales bandes d'absorption qui correspondent aux différents modes de vibration de la liaison Si-H sont clairement observées sur ces spectres : la bande d'absorption centrée autour de 640 cm⁻¹, deux bandes d'absorption entre 800 et 900 cm⁻¹ et deux autres entre 2000 et 2100 cm⁻¹.

Les bandes d'absorption centrées à 2963 et 3420 cm⁻¹ sur les spectres de a-Si:H pourraient être dues à la présence d'éventuelles liaisons O-H dans les couches lorsque celles-ci ont été mises à l'air [8].

Cependant, quatre bandes d'absorption centrées à 2090, 980, 780, 500 cm⁻¹ liées à la présence de l'oxygène dans les films de a-Si:H:O préparés par décomposition de mélanges de SiH₄, H₂ et O₂ sous décharge lumineuse à des concentrations d'oxygène allant jusqu'à 15 at. %, ont été mis en évidence [9].

Nous observons que ces bandes d'absorption ne sont pas présentes sur nos spectres. Ce qui atteste que la concentration des liaisons Si-O est très négligeable par rapport à celle des liaisons Si-H.

Pour analyser ces spectres, nous avons choisi des fenêtres du spectre d'absorption qui nous intéressent, principalement les régions qui concernent les bandes d'absorption des liaisons Si-H: Trois bandes d'absorption sont alors considérées : 550-720 cm⁻¹ (mode de balancement), 830-920 cm⁻¹ (mode de cisaillement) et 1900-2200 cm⁻¹ (mode d'élongation).

3-1. Mode de balancement (« wagging »)

La bande d'absorption comprise entre 550 et 720 cm⁻¹ et centrée à environ 630 cm⁻¹ est attribuée aux unités de liaisons (Si-H_n, avec n = 1, 2, 3) vibrant dans le mode balancement [10-12]. Cette bande renferme toutes les liaisons Si-H_n présentes dans les films. (**Figures 2a, 2b et 2c**).

L'aire de cette bande permet de déterminer la concentration atomique totale C_H(at. %) de l'hydrogène lié dans les différents films à l'aide de l'expression suivante :

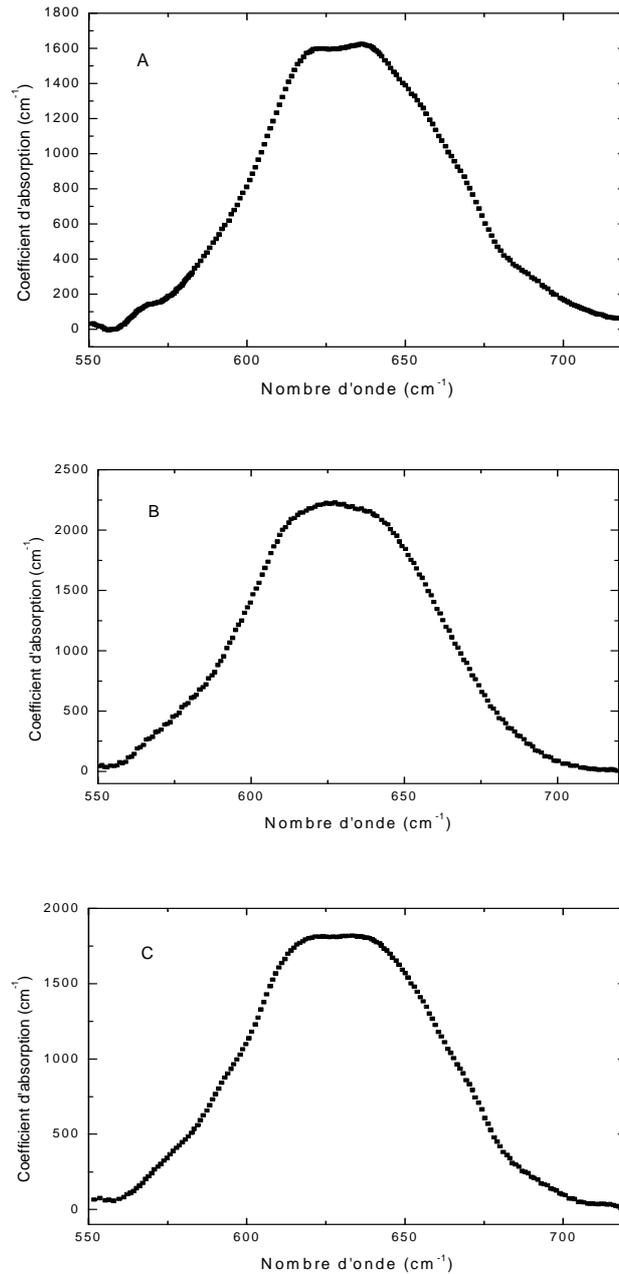
$$C_H (\%) = \frac{N_H}{\rho} \times 100 \quad (1)$$

où ρ = 5 10²² cm⁻³ et N_H sont respectivement les densités atomiques du silicium cristallin et de l'hydrogène lié dans les films. La valeur de N_H est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$N_H = A_\omega \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2)$$

où A_ω est le facteur de proportionnalité égale à 1,6 10¹⁹ cm⁻²; [11] et α(ω) le coefficient d'absorption. Par ailleurs, Langford et al. [12] ont trouvé un facteur de proportionnalité égale à 2,1 10¹⁹ cm⁻² environ 30 % plus élevé que celui de Shanks et al. [11]. Les valeurs de C_H (at. %) sont présentées dans le **Tableau 2** avec une erreur estimée à 5 %.

Nous constatons que malgré la pression d'hydrogène dans le tube de décharge qui de 2,6 Torr, le film A présente la concentration d'hydrogène la plus faible des trois. Ceci serait dû à sa température de dépôt qui est la plus élevée des trois. Cependant, la concentration reste du même ordre de grandeur dans les trois films.



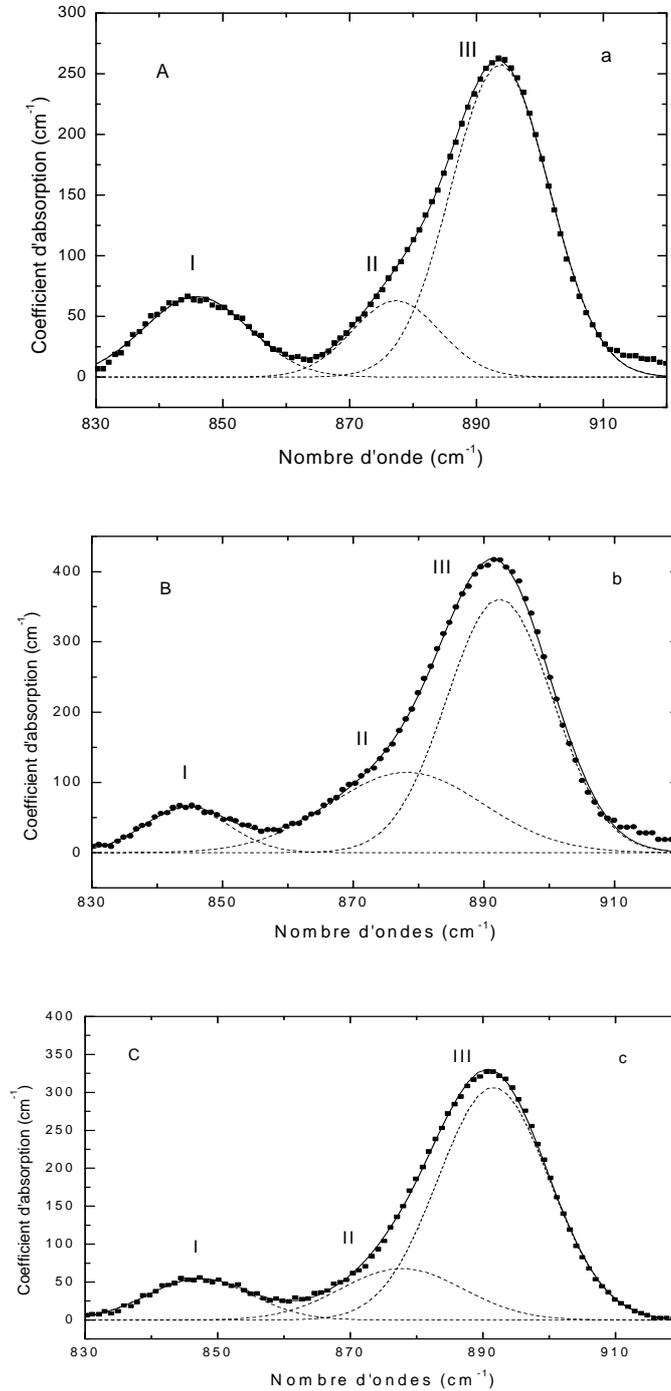
Figures 2 a, 2 b et 2 c : Spectres d'absorption infrarouge des films de *a-Si:H* dans le domaine des basses fréquences (mode de balancement)

Tableau 2 : Concentrations d'hydrogène dans les films de *a-Si:H*
a : modèle de Shanks et *b* : modèle de Langforg

Films	P(H ₂) (Torr)	T _S (°C)	C _H	
			a (at.%)	b (at. %)
A	2,60	291	6,2	8,1
B	0,56	263	8,7	11,4
C	0,53	269	7,2	9,5

3-2. Mode de cisaillement (« scission » et « bending »)

Les bandes d'absorption comprises entre 800 et 900 cm^{-1} pour les trois films sont présentés respectivement sur les **Figures 3 a, 3 b et 3 c**.



Figures 3 a, 3 b et 3 c : Spectres d'absorption infrarouge des films de *a-Si:H* dans le domaine des basses fréquences (modes de cisaillement)

Ces bandes sont généralement attribuées aux modes de cisaillement (« scission ») et balancement (« bending ») des unités de liaisons Si-H₂ [9]. La décomposition des spectres par la méthode des moindres carrés, a été effectuée à l'aide de fonctions gaussiennes :

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp \left[-\text{Ln}(2) \frac{(\omega - \omega_0)^2}{W^2} \right] \quad (3)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance, W la demi-largeur à mi-hauteur et α_0 la valeur du coefficient d'absorption à la résonance. Cette décomposition met en évidence trois bandes d'absorption (I, II, et III) centrées respectivement à 845 cm⁻¹, 875 cm⁻¹ et 890 cm⁻¹. Ces valeurs, celles de 2W et les attributions des liaisons Si-H₂, sont consignées dans le **Tableau 3**. Ces bandes d'absorption sont attribuées aux groupements Si-H₂ dans des environnements locaux différents principalement Si-H₂ isolés et (Si-H₂)_n groupés en forme de polymère [9].

Tableau 3 : Fréquences de vibration des modes de cisaillement des liaisons Si-H₂

Bandes	Fréquences (cm ⁻¹)	Attributions	Largeur à mi hauteur (cm ⁻¹)
I	845	(Si-H ₂) _n	32-40
II	875	Si-H ₂ isolé	32-40
III	890	(Si-H ₂) _n	36-40

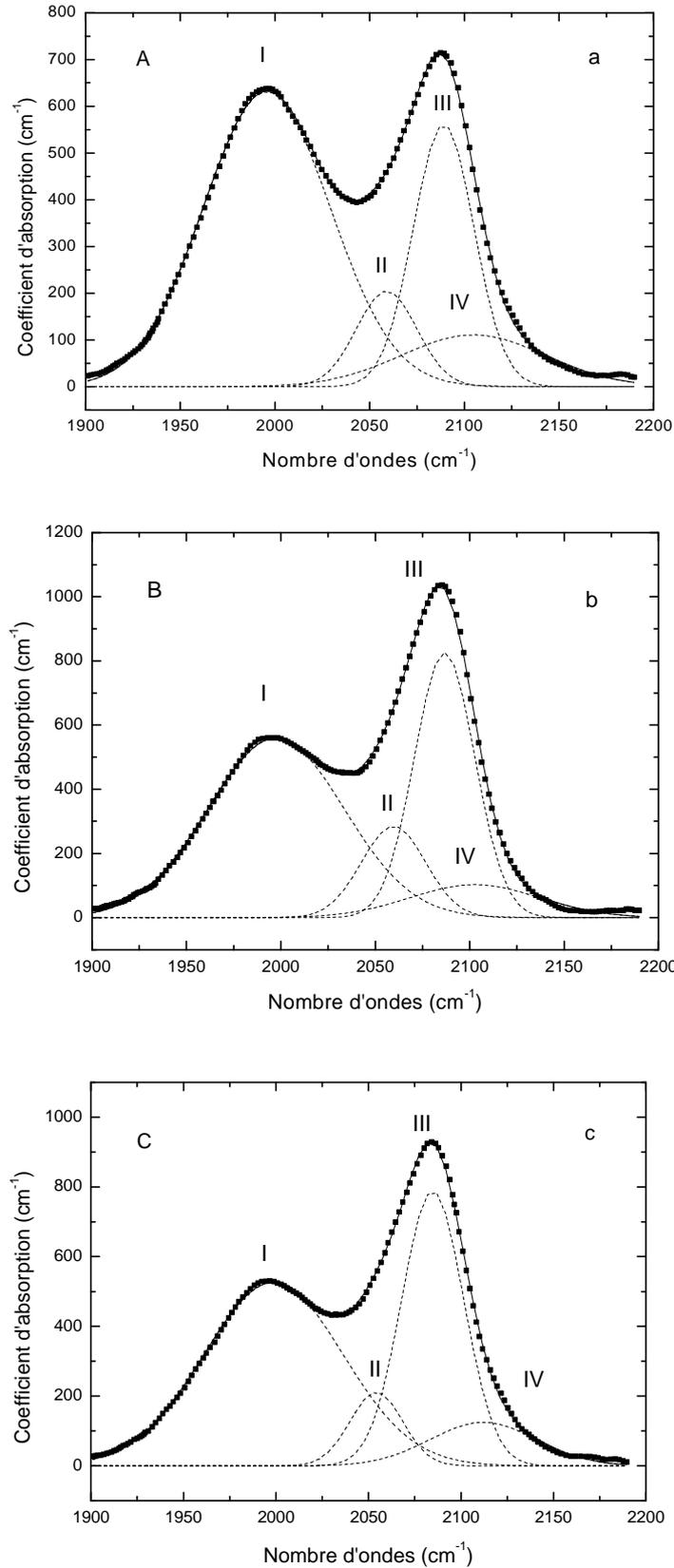
3-3. Mode d'élongation (« stretching »)

Les bandes d'absorption correspondant aux modes d'élongation (« stretching ») situées dans la gamme de fréquence entre 1900 et 2200 cm⁻¹ pour les trois échantillons sont présentées respectivement sur les **Figures 4a, 4b et 4c**. Dans la littérature, il est rapporté une ou deux bandes selon les conditions de préparation des couches. Dans notre cas, il apparaît apparemment deux bandes centrées aux fréquences 2000 cm⁻¹ et 2100 cm⁻¹.

La décomposition des spectres avec deux fonctions gaussiennes n'a pas donné des résultats satisfaisants. Il en a fallu utiliser quatre fonctions gaussiennes qui mettent en évidence la présence de quatre bandes d'absorption notées I, II, III et IV classées dans l'ordre croissant des fréquences d'absorption sur les spectres.

L'attribution des bandes des spectres d'absorption infrarouge, soit beaucoup étudiée, l'identification des bandes d'absorption correspondant aux modes d'élongation fait l'objet de nombreuses discussions. En effet, ces modes sont sensibles à l'environnement aussi bien chimique que structural. S'il apparaît que la bande d'absorption centrée à 2000 cm⁻¹ soit associée aux groupements Si-H isolés, l'attribution des bandes d'absorption à 2090 et 2100 cm⁻¹ est plus controversée [13,14].

En effet, la présence de chaînes de groupements (Si-H₂)_n et de groupements Si-H₃ est favorisée dans certaines conditions de préparation (surtout à basse température pour les échantillons obtenus par décomposition du silane [9]). Pour les chaînes (Si-H₂)_n, cette présence se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption vers 2100 cm⁻¹ et surtout un doublet caractéristique, situé à 845 cm⁻¹ et 890 cm⁻¹. Un mode de balancement est également observé à 630 cm⁻¹.



Figures 4 a, 4 b et 4 c : *Spectres d'absorption infrarouge des échantillons de a-Si:H dans le domaine des hautes fréquences (modes d'élongation)*

Cependant une autre étude a montré que la bande à 2090 cm^{-1} a été observée sur des spectres où aucune bande correspondant au mode de cisaillement (« bending ») n'est observée. Il a été conclu que dans ces couches, le pic à 2090 cm^{-1} résulte des vibrations des unités de Si-H à la surface des cavités [12]. L'attribution de la bande à 2090 cm^{-1} associées à des atomes d'hydrogène à la surface des cavités, ou plus généralement en interaction, a été avancée par plusieurs auteurs [15-17].

Dans nos films, la présence des bandes d'absorption à 845 cm^{-1} , 875 cm^{-1} et 890 cm^{-1} suggère que les groupements Si-H₂ toutes configurations confondues contribuent également à l'absorption vers 2100 cm^{-1} . Le problème est de savoir en quelle proportion.

Pour connaître cette proportion, nous avons d'abord déterminé l'aire des fonctions définies par la relation suivante :

$$I_{\omega} = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4)$$

Le rapport de $\frac{I_{845-890}}{I_{1995-2100}}$ donne respectivement pour les trois échantillons 0,18, 0,25 et 0,21 soit environ 20 %. Donc le nombre des groupements Si-H₂ pourraient constituer ce pourcentage de l'absorption observée à 2089 et 2100.

Concernant les groupements Si-H₃, leurs modes d'élongation sont situés autour de 2140 cm^{-1} non présents sur les spectres de nos films.

En considérant ce pourcentage, nous avons recalculé la concentration de l'hydrogène qui résulte de chacune des quatre bandes d'absorption dans le mode d'élongation :

$$C_{Si-H} (\text{at. \%}) = \frac{1}{\rho} \times A_{Si-H} * [I_{1995} + I_{2053} + (I_{2089} + I_{2100}) \times 80] \quad (5)$$

$$C_{Si-H_2} (\text{at. \%}) = \frac{1}{\rho} \times A_{Si-H_2} * (I_{2089} + I_{2100}) \times 20 \quad (6)$$

où $A_{Si-H} = 9,00 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ et $A_{(Si-H_2)_n} = 2,20 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-2}$ sont les facteurs de proportionnalité [12].

La concentration de l'hydrogène est la somme des deux termes. Dans le **Tableau 4**, sont consignés les résultats des concentrations d'hydrogène obtenues à partir bandes I, II, III et IV comparées à celles calculées précédemment.

Tableau 4 : Valeurs des concentrations d'hydrogène

Échantillons (at. %)	C Total	
	(I+II+III+IV)	(640 cm ⁻¹)
A	9,2	8,1
B	10,3	11,4
C	9,8	9,5

Les valeurs des concentrations obtenues à partir des quatre bandes sont comparables avec celles à partir de la bande à 630 cm^{-1} .

Les différentes fréquences de vibration, les largeurs à mi-hauteur et la nature des liaisons Si-H sont consignées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Fréquences de vibration des modes d'élongation des différentes liaisons Si-H et Si-H₂

Bandes	Fréquences (cm ⁻¹)	Attributions	Largeurs à mi hauteur (cm ⁻¹)
I	1996-1999	Si-H isolé	80-88
II	2054-2060	Si-H	34-40
III	2085-2089	Si-H + (Si-H ₂) _n	38-40
IV	2102-2112	Si-H + (Si-H ₂) _n	114-152

La bande d'absorption (I) centrée à 1995-1999 cm⁻¹ est attribuée aux groupements isolés Si-H tandis que les bandes d'absorption (III et IV) centrée à 2085 et 2100 cm⁻¹ sont également attribuée aux groupements Si-H à la surface des pores c'est-à-dire dans des cavités et aux groupements (Si-H₂)_n en faible proportion par rapport aux groupements Si-H.

La bande d'absorption (II) observée à 2053 cm⁻¹ dans nos couches est un résultat nouveau. Cette bande d'absorption pourrait être comparée à celle centre à 2033 cm⁻¹ [19]

Cependant un écart de 20 cm⁻¹ est observé entre ces deux bandes. Cet écart pourrait être l'effet causé par la nature de l'environnement sur la fréquence du mode d'élongation de la liaison concernée [12]. Cette bande d'absorption centrée à 2053 cm⁻¹ déduite de la procédure de décomposition, a été suggérée comme provenant des groupements Si-H situés sur la surface physique du film ou sur les parois intérieures de cavités ou aux interfaces des films et du support (silicium cristallin). [20].

5. Conclusion

La caractérisation infrarouge montre bien la présence de l'hydrogène lié dans les films que nous avons obtenus. Les spectres d'infrarouge sont similaires à ceux des échantillons obtenus soit par décomposition du silane, soit par pulvérisation cathodique.

En effet, les résultats ont bien montré les bandes d'absorption à 600-650 cm⁻¹, 850-900 cm⁻¹ et 2000 - 2150cm⁻¹. Ces bandes ont été associées respectivement aux modes de vibration "wagging", "bending" et "stretching" des liaisons Si-H, Si-H₂, Si-H₃ et/ou (Si-H₂)_n. La décomposition des bandes d'absorption correspondant aux modes "bending", et "stretching", a permis de mettre respectivement en évidence la présence de trois et quatre bandes d'absorption alors que deux sont communément rapportées.

La concentration de l'hydrogène déduite de ces mesures est presque identique pour les trois échantillons étudiés et est égale à environ 8 % at. des risques non négligeables.

Références

- [1] - R. N. KRÉ, M. L. MOUSSÉ, Y. TCHÉTCHÉ, F. X. D. BOUO BELLA, B. AKA et P. A. THOMAS, *Int. J. Phys. Sci.* 5(6), (2010) 675-682.
- [2] - R. N. KRÉ, M. L. MOUSSÉ, B. AKA et P. A. THOMAS, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 10 (2007) 57-69.
- [3] - R. N. KRE, M. L. MOUSSE, P. Y. TCHÉTCHÉ, B. AKA et P. A. THOMAS, *Phys. Chem. News* 61 (2011) 08-16
- [4] - A. von KEUDELL and J. R. ABELSON, *Journal of Applied physics* 84 (1998) 489-495.
- [5] - W. B. JACKSON and C. C. TSAI, *Phys. Rev. B* 45, 6564-1992
- [6] - G. LUCOVSKY, R. J. NEMANICH, and J. C. KNIGHTS, *Phys. Rev. B* 19, (1979) 2064-2073.

- [7] - M. H. BRODSKY, M. CARDONA, and J. J. CUOMO, *Phys. Rev. B* 16, (1977) 3556-3571.
- [8] - T. IMURA, K. USHITA, and A. HIRAKI, *Jap. J. Appl.*, 19 (1980) 65-68
- [9] - G. LUCOVSKY, J. YANG, S. S. CHAO, J. E. TYLER, and J. W. CZUBATY, *Phys. Rev. B* 28, (1983) 3225-3233.
- [10] - I. PEREYRA, M. N. P. CARRENO, M. H. TABAONIKS, R. J. PRADO, and M. C. A. FANTINI, *J. Appl. Phys.* 84, (1998) 2371-2379.
- [11] - H. SHANKS, C. J. FANG, L. LEY, M. CARDONA, F. J. DEMOND et S. KALBITZER, *Phys. Status. Solidi B* 100, (1980) 43-56.
- [12] - A. A. LANGFORD, M. L. FLEET, B. P. NELSON, W.A. LANFORD, and N. MALEY, *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13367-13377.
- [13] - M. A. EL KHAKANI, D. GUAY, M. CHAKER, and X. H. FENG, *Phys. Rev. B* 51, (1995) 4903-4914.
- [14] - Y. F. CHEN, *Solid State Commun.* 71, (1989) 1127-1130
- [15] - H. WAGNER and W. BEYER, *Solid State Commun.* 48, (1983) 585-587
- [16] - K. K. GLEASON, M. A. PETRICH, and J. A. REIMER, *Phys. Rev. B* 36, (1987) 3259-3267.
- [17] - S. ACCO, D. L. WILLIAMSON, P. A. STOLK, M. J. van den BOOGAARD, W. C. SINKE, W. F. van der WEG S. ROORDA and P. C. ZALM, *Phys. Rev. B* 53, (1996) 4415-4427.
- [18] - C. W. RELLA, M. van der VOORT, A. V. AKIMOV, A. F. G. van der MEER, J. I. DIJKHUIS, *Applied Phys. Lett.* 75, (1999) 2945-2947
- [19] - A. von KEUDELL and J. R. ABELSON, *Appl. Phys. Lett.* 71 (26), (1997) 3832-3834
- [20] - P. ROCA I CABARROCAS, A. F. I MORRAL, S. LEBIB, and Y. POISSANT *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 359-367.