

Chapitre I

Etat De L'art

MCours.com

I.1. Introduction

Les semi-conducteurs ont une grande importance technologique et économique. À l'origine, le germanium a été le premier semi-conducteur étudié et utilisé en électronique, mais actuellement le silicium est le matériau semi-conducteur prédominant en électronique et en microélectronique. En effet, le silicium est le matériau de base dans de nombreuses réalisations de la microélectronique, telles que l'élaboration de transistors, diodes et capteurs aussi pour les dispositifs optoélectroniques et photoniques. Dans ce chapitre, nous allons introduire quelques définitions et notions nécessaires à la compréhension de ce travail. Nous allons effectuer un survol rapide sur les différentes structures possibles de silicium à savoir, le silicium monocristallin, amorphe et polymorphe, poly cristallin et le micro ou nanocristallin et nous regardons de près la densité d'états électroniques des pièges dans quelques structures élémentaires [1].

I.2. Différents types du Silicium

I.2.1. Le silicium monocristallin (c- Si)

Le silicium cristallin est un élément de la colonne IV de la table de la classification périodique, il présente une couche électronique externe contenant 4 électrons ($3s^23p^2$) et forme des liaisons de type sp^3 avec les atomes voisins (la liaison covalente Si -Si a une énergie de 2.5 eV). Il résulte de cette hybridation sp^3 une structure cristallographique de type diamant avec un paramètre de maille $a = 5,43 \text{ \AA}$.

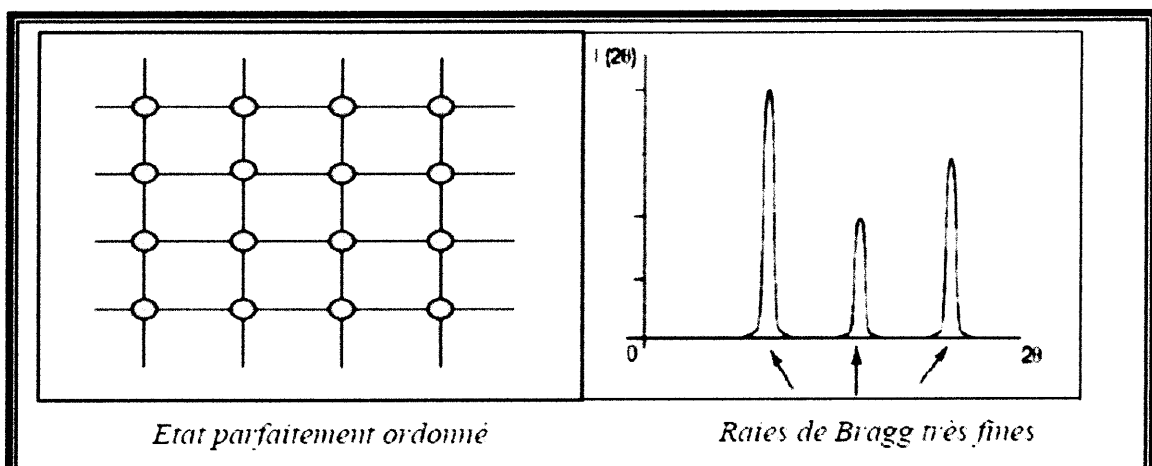


Figure I.1 : Exemple de réseau du silicium cristallin [1].

À ce type de liaisons correspondent des états électroniques qui sont couplés entre eux dans un potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permises et interdites pour les électrons. La bande interdite appelée « gap » (E_g) séparant la bande permise inférieure appelée « bande de valence » (BV) est pleine au zéro absolu, de la bande permise supérieure

appelée « bande de conduction » (BC) est vide au zéro absolu, est égale à 1,12 eV à la température ambiante ($E_g = 1,12$ eV) comme il est indiqué sur la Figure I.2 ci-dessous.

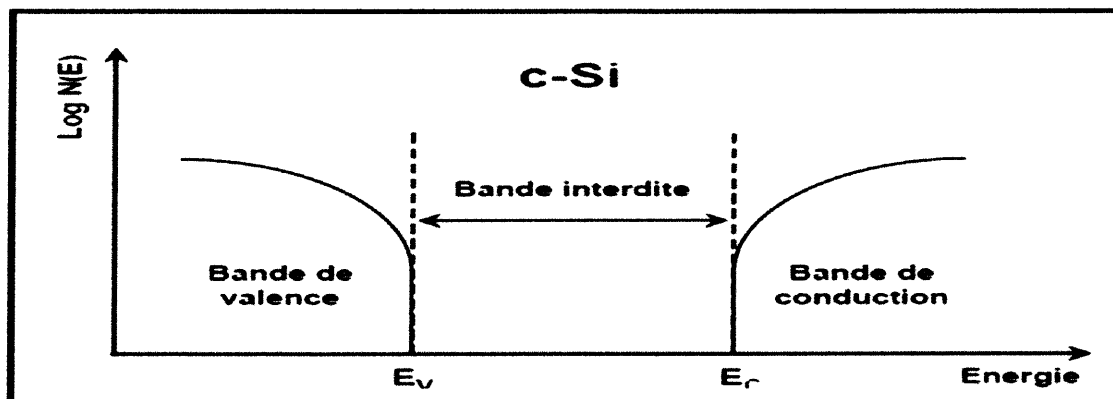


Figure I.2 : Densité d'états en fonction de l'énergie pour le c-Si [2].

Le silicium monocristallin, à partir sa structure de bandes électroniques, n'est pas naturellement le matériau semi-conducteur adapté à la conversion photovoltaïque en couches minces, car les profondeurs d'absorptions de ce matériau qui sont situées dans le proche infrarouge du spectre solaire, sont en effet élevées et se chiffrent en dizaines de microns. En plus, les moyens d'obtention de c-Si pour différentes applications, sont difficiles et chers. Dans ce cas, les cellules de silicium amorphe en couches minces ont cependant leur intérêt [2].

I.2.2. Le silicium amorphe

Le silicium amorphe est organisé en réseau tétraédrique et chaque atome est lié aux quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Il présente de faibles variations de longueur (liaisons faibles) et d'angle de liaison. Cependant, l'ordre est éliminé après quelques distances atomiques. Le silicium amorphe est schématisé dans la Figure I.3, où les positions d'atomes sont aléatoirement distribuées et il contient aussi des défauts qui se présentent sous la forme d'atomes de silicium qui n'étaient liés que par trois liaisons covalentes à leurs plus proches voisins. La quatrième liaison non satisfaite (constitué d'un électron libre) est dénommée liaison pendante (dangling bond).

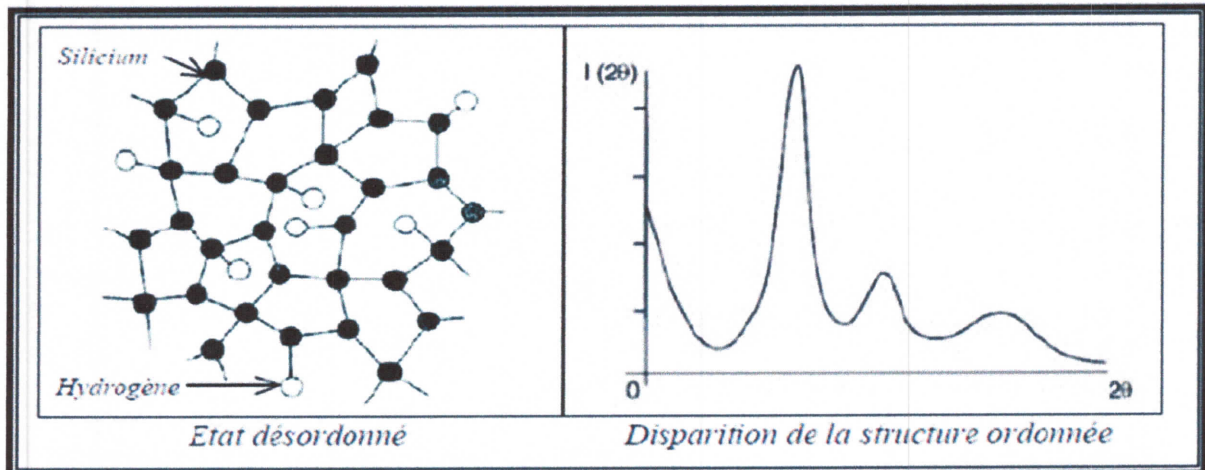


Figure I.3 : Exemple de réseau du silicium amorphe sans ordre avec atomes ayant différents indices de coordination [3].

Dans le cas des semi-conducteurs amorphes, la perte de l'ordre à longue distance a incité plusieurs chercheurs à examiner les effets du désordre sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs amorphes. Les premiers pionniers dans cette discipline furent Anderson et Mott montrent que la distribution dans les angles et dans les distances, ainsi que dans les liaisons pendantes, introduit une pseudo bande interdite. Les états étendus et localisés sont séparés par des seuils de mobilité E_c et E_v comme il est illustré dans la figure I.4 qui définissent le gap de mobilité $E_g = E_c - E_v$ [3,4].

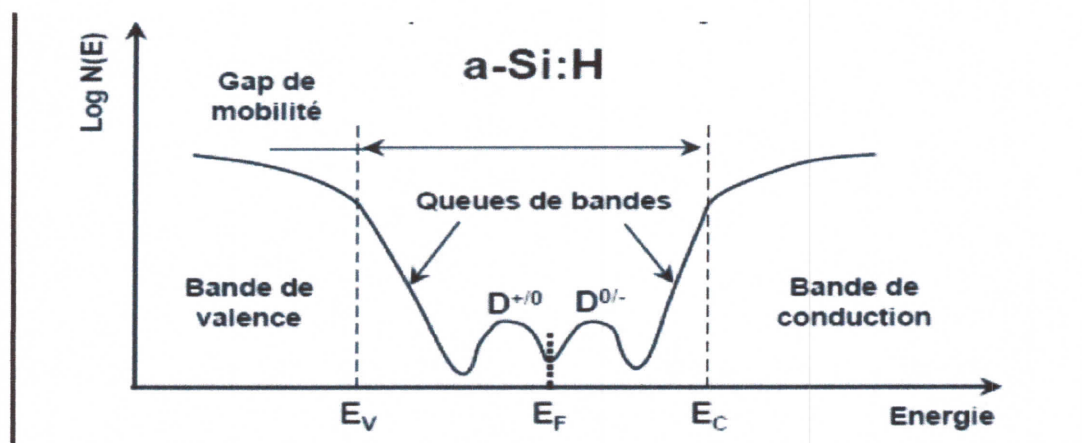


Figure I.4: Densité d'états schématique en fonction de l'énergie pour l'a-Si: H [5].

Au silicium cristallin, dont le gap est indirect et qui peut varier de 1.2 à 1.17 eV, le silicium amorphe hydrogéné présente un gap direct variable entre 1.83 et 1.90 eV. Le silicium amorphe possède un coefficient d'absorption plus élevé dans le visible que le silicium cristallin, ce qui lui permet d'absorber la majeure partie de la lumière avec une épaisseur de quelques centaines de nanomètre, alors que le silicium cristallin nécessite une épaisseur 100 fois plus grande.

Lors de sa première introduction au début des années soixante, il n'était pas utilisable, car il contenait beaucoup trop de défauts qui en limitaient les performances. Après une dizaine d'années, il a été constaté dans l'utilisation d'un plasma de silane (SiH_4) pour le dépôt de l'a-Si: H permettait d'obtenir un matériau où 99.9% des défauts étaient saturés (passivés) par l'hydrogène.

Cependant, le rôle joué par l'hydrogène ne fut compris que bien plus tard grâce à l'étude des spectres d'absorption infrarouges et de l'évolution de l'hydrogène (contenu en hydrogène). En effet, ces études démontrèrent que le silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H) déposé par cette technique pouvait contenir jusqu'à 50% d'hydrogène, ce qui a permis d'établir le rôle de l'hydrogène dans la passivation des liaisons pendantes [5].

De plus les faibles températures de dépôt de l'a-Si: H ($\sim 200^\circ\text{C}$) qui présentent un avantage primordial permettant l'utilisation d'une large variété de substrats. Cependant, sa faible mobilité électronique ($\sim 1\text{cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$ Pour l'a-Si: H contre $1500\text{cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$ Pour le c-Si) et son caractère métastable implique que ses propriétés électroniques se dégradent après une exposition prolongée à la lumière, limitent ses applications dans les composants microélectroniques [6].

Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister à la température ambiante sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin, on peut imaginer des structures intermédiaires entre ces deux états extrêmes.

En particulier, il peut exister des phases constituées de l'état cristallin et de l'état amorphe.

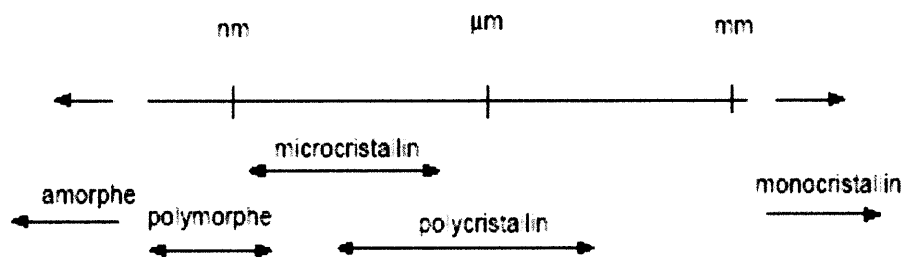


Figure I.5 : *classification des matériaux de silicium [7].*

La Figure I.5 montre la dénomination des différents types de silicium recensés dans la littérature en fonction de leur longueur de cohérence, directement reliée à la taille des grains. Le monocristal s'applique à un matériau entièrement constitué d'un seul cristal ; le multi cristallin contient plusieurs grains d'orientations diverses de l'ordre de nanomètre. La taille des grains du polycristallin varie d'environ de 10 nm à 10 microns. Enfin,

le microcristallin a une taille de grains variant de 2 à 100 nm. On voit que l'appellation silicium microcristallin est un abus de langage, par la suite nous garderons l'appellation silicium microcristallin ($\mu\text{-Si:H}$). La taille des domaines ordonnés peut approcher le micron [7].

I.2.3. Le silicium poly cristallin

L'apparition du silicium polycristallin remonte au début des années 70. Afin de remplacer le métal dans la réalisation des grilles de transistors MOS. Il désigne un amas de cristaux dont les dimensions et les orientations sont très variables, séparées par des zones perturbées appelées joints de grains, la figure I.7 résume le passage précédent [10].

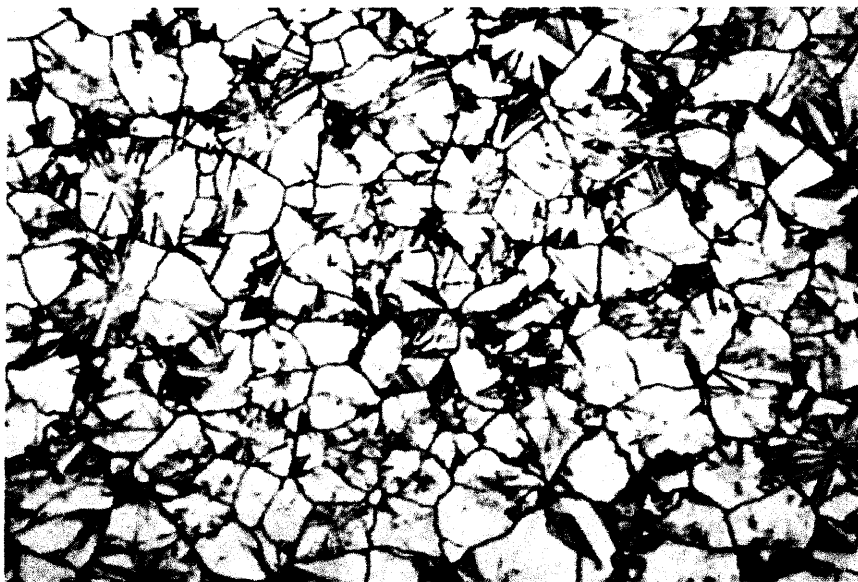


Figure I.6 : Image de microscopie MEB d'un film polycristallin [10].

I.2.4. Le silicium micro et nanocristallin

Le silicium nanocristallin hydrogéné, comprend des cristallites enveloppées dans une matrice amorphe. Toutes les études structurales montrent que le silicium nanocristallin hydrogéné est défini comme un matériau structurellement inhomogène constitué de petites cristallites, ayant une taille de quelques nanomètres (de 100 à 200 nm), enveloppées dans une matrice amorphe.

Les propriétés des couches de silicium nanocristallin dépendent fortement de la fraction volumique cristalline, de la taille moyenne des cristallites et de leur distribution, et également

de la nature des joints de grains, de la matrice amorphe, de la fraction du vide, ou encore du contenu et de la configuration des liaisons atomiques de l'hydrogène [8].

Les travaux de recherche ont montré que la microstructure du $\mu\text{-Si:H}$ telle qu'elle est observée sur des micrographies prises dans un microscope électronique à transmission (TEM) varie également au cours de la croissance de la couche, on observe souvent une couche amorphe dans la région initiale de croissance, une couche microcristalline composée de conglomérats, en forme de crayons (d'environ un demi-micromètre de diamètre), de nanocristaux de 10 nm. La figure I.6 schématise une couche de nc-Si comme elle est désignée ci-dessous :

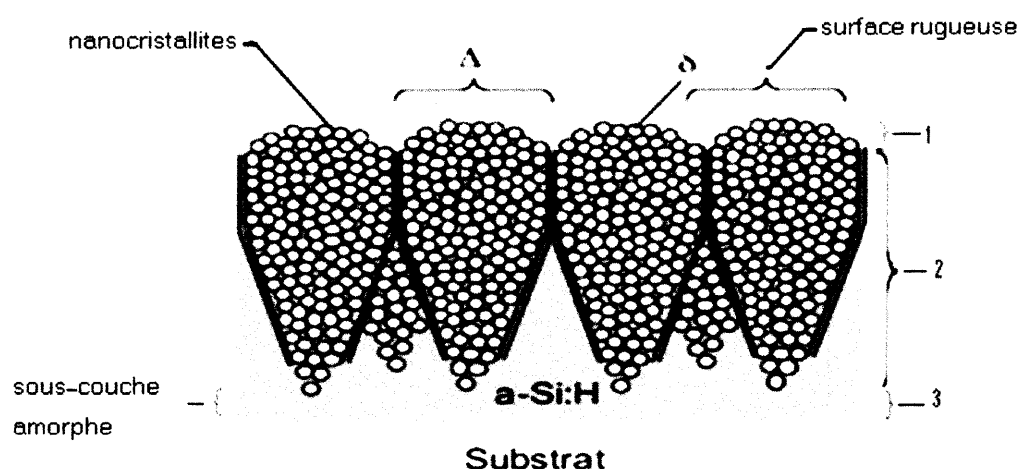


Figure I.7 : Représentation schématique d'une couche de nc-Si : H, taille et forme des conglomérats (Δ) formé par une multitude de nanocristaux (δ), plus leurs frontières correspondantes [8].

En résumé, une couche de $\mu\text{-Si:H}$ se présente sous la forme de trois sous-couches à savoir :

- Une surface rugueuse qui peut nous donner des informations sur la taille des cristallites.
- La couche cristallisée en volume.
- La couche d'interface qui correspond à la première sous-couche déposée sur le substrat [9]

I.3. Propriétés structurales du silicium polycristallin

I.3.1. Structure d'un film de silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est composé de grains et de joints de grain. Les grains sont considérés comme des cristallites de silicium. Un joint de grain est l'interface entre deux grains d'orientation cristalline différente. Les joints de grain sont des plans de défauts (liaisons pendantes ou contraintes, lacunes, interstitielles...). Un film de silicium polycristallin colonnaire possède des grains traversant verticalement son épaisseur.

La figure I.8 schématise la structure d'un film de poly-silicium colonnaire.

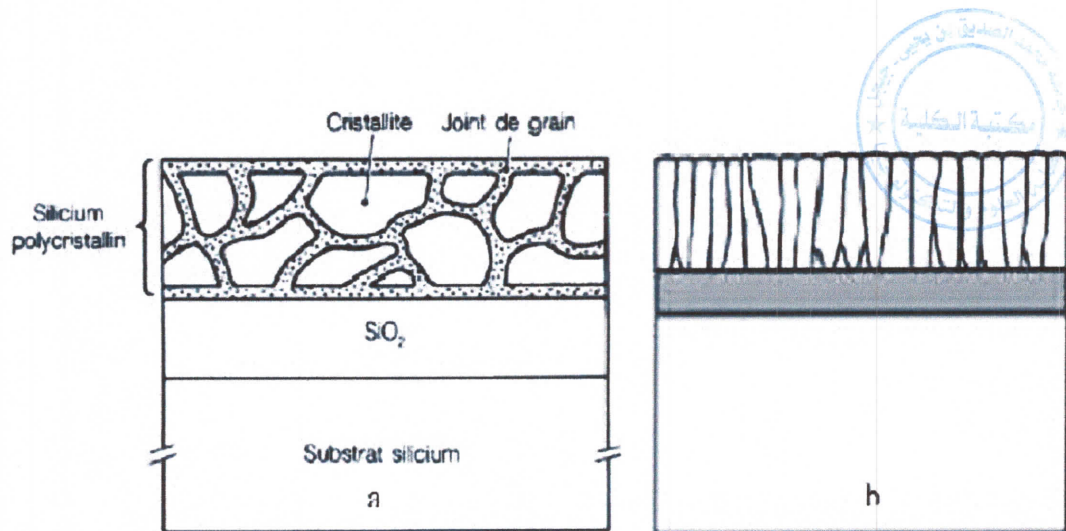


Figure I.8 : Structure granulaire (a) et colonnaire (b) du poly-silicium [11].

Pour un film de silicium polycristallin colonnaire, la structure peut être décrite par une approximation d'homogénéisation locale, la densité de joints de grains est égale à la surface totale des joints de grains par unité de volume de silicium polycristallin. Elle est homogène à l'inverse d'une unité de longueur.

Pendant un traitement thermique, les phénomènes de croissance des grains sont susceptibles de diminuer la densité de joints de grain. La présence d'impuretés peut augmenter cette croissance, il a été ainsi démontré, qu'en fonction de leur concentration, les dopants de type N (comme l'arsenic et surtout le phosphore) accélèrent la migration des joints de grain [11].

La ségrégation des dopants aux joints de grain les rend électriquement inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand vis-à-vis du rayon atomique du silicium. Le phénomène est donc plus important pour l'arsenic que pour le bore.

Le piégeage de certains porteurs aux joints de grain y localise une charge électrique qui va confiner les autres porteurs, demeurés libres, dans la région centrale du cristallite en créant une zone déserte isolante de part et d'autre du joint de grain et une barrière de potentiel qui limite le passage du courant. La figure I.9 désigne les deux zones et de confinement et déserte dans un matériau polycristallin.

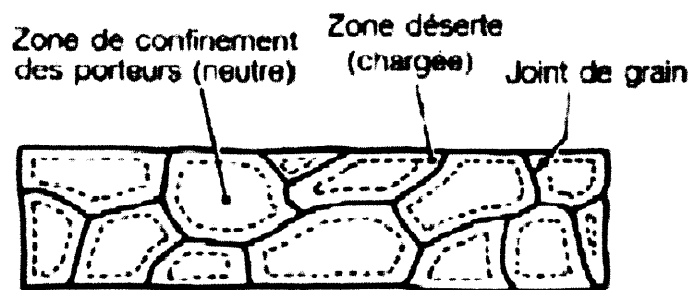


Figure I.9 : *Joint de grain, zone déserte et de confinement des porteurs dans un matériau polycristallin [10].*

I.3.2. Défauts cristallographiques

I.3.2.1. Joints de grain

Les joints de grains délimitent des grains d'orientations différentes. Ils constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe. Comme ce dernier, les joints de grains contiennent une forte densité de liaisons pendantes. Ces défauts introduisent des niveaux localisés dans la bande interdite qui ont pour effet de piéger les porteurs de charges minoritaires. En effet, les liaisons pendantes attirent les porteurs majoritaires. Il en résulte une zone de charge d'espace qui agit comme un puits de potentiel à l'égard des porteurs minoritaires. Ils constituent donc des centres de recombinaison. Cela entraîne une atténuation de la densité des porteurs minoritaires, conduisant à une dégradation des propriétés électriques du semi-conducteur polycristallin dans sa globalité. Les joints de grain sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand par rapport rayon atomique du silicium ou lorsque la densité en éléments dopants augmente.

I.3.2.2. Les défauts intragranulaires

Parmi les défauts intragranulaires du silicium, nous distinguons les dislocations, les sous joints et les joints de macle :

- Les dislocations sont des défauts linéaires, créées à partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport à d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline. Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés. Ces défauts sont électriquement actifs. Ils augmentent la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires ce qui provoque la réduction de leur longueur de diffusion. De plus, elles induisent des liaisons pendantes, zones de ségrégation des impuretés. Cela entraîne un affaiblissement des propriétés électriques du silicium poly cristallin. Une forte densité de dislocations entraîne l'apparition de sous joints.
- Les sous joints séparent à l'intérieur d'un cristal des zones d'orientation proche. En général, l'angle de désorientation est inférieur à 15° . Ces joints sont actifs électriquement à cause de la présence de dislocations.
- Les joints de macle correspondent à l'interface séparant une association de cristaux en croissance simultanée. Ils divisent donc un grain en plusieurs cristallites d'orientation cristallographique proche. Les joints de macle sont cohérents et sont associés aux plans. La désorientation entre les deux grains formant la macle est de 60° [12].

I.4. Modélisation de la concentration dans des couches de silicium polycristallin

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la variation des propriétés électriques des couches de silicium polycristallin en fonction de la concentration de dopant, de la température, de l'espèce dopante, de la taille des grains et traitements thermiques avant et après dopage.

I.4.1. Modèle de ségrégation des dopants

Ce modèle a été proposé par Cowher et Sedgwick, pour expliquer la variation de la résistivité en fonction de la concentration de dopant : l'hypothèse de départ est que les joints de grain constituent des sites préférentiels pour la ségrégation des atomes de dopant. Pour les faibles concentrations de dopant, presque tous les atomes sont localisés aux joints de grain, où ils sont supposés neutres et électriquement inactifs. En conséquence, la quantité de dopant à l'intérieur des grains est réduite, et la concentration de porteurs beaucoup plus faible que celle correspondant à la concentration totale de dopant supposé uniformément distribués.

Lorsqu'on augmente le dopage, les joints de grain deviennent saturés en dopant, et les atomes se retrouvent uniformément distribués à l'intérieur des grains. Par conséquent, la concentration en porteurs libres, rejoint celle en dopant, et la résistivité du film de silicium polycristallin qui a d'abord diminué très rapidement, décroît linéairement avec la concentration de dopant aux forts dopages [13].

Ce modèle, basé sur le mécanisme de la ségrégation des dopants n'est pas en mesure d'expliquer la variation de la résistivité avec la température, et le minimum de la mobilité de Hall des porteurs, observée aux concentrations intermédiaires de dopant.

I.4.2. Modèle de piégeage des porteurs

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Kamins [11]. Pour expliquer les propriétés électriques des couches de silicium polycristallin. Cependant, Seto [12] a été le premier à développer ce modèle de façon quantitative, et à démontrer sa validité. Ce modèle suppose que les joints de grain contiennent un grand nombre d'états pièges initialement neutres, et que les atomes de dopant sont uniformément distribués à l'intérieur des films de silicium polycristallin. En capturant des porteurs, les états pièges deviennent chargés électriquement, et créent ainsi des régions désertées de porteurs et des barrières de potentiel de part et d'autre de chaque joint, ce qui limite le passage des porteurs libres d'un grain à un autre. Si la concentration de dopant est plus faible que celle des états pièges, presque tous les porteurs sont piégés, en conséquence, la concentration des porteurs libres est très faible et la résistivité très élevée. Cependant, quand on augmente la concentration de dopant, les états pièges se saturent en porteurs, les barrières de potentiel atteignent leur maximum et la mobilité son minimum, ce qui entraîne une augmentation rapide de la concentration des porteurs libres et une chute brusque de la résistivité. Sous l'effet d'une nouvelle augmentation du dopage, la largeur des régions désertées diminue, la hauteur des barrières de potentiel décroît et la mobilité des porteurs augmente. Finalement, aux fortes concentrations de dopant, la largeur des régions désertées devient très étroite avec des barrières de potentiel de très faible hauteur, la concentration des porteurs libres approche la valeur de la concentration de dopant et la résistivité approche celle du silicium monocristallin.

Seto a développé en détail le modèle de piégeage des porteurs, qui a permis d'expliquer d'une façon satisfaisante l'allure des caractéristiques électriques du silicium polycristallin. Le modèle de Seto illustré par la figure I.10 est basé sur un certain nombre d'hypothèses :

- Grains identiques de taille L .

- Les joints de grains ont une épaisseur négligeable par rapport à la taille des grains, et contiennent une densité d'états pièges Q_t , situées à un niveau d'énergie E_t par rapport au niveau intrinsèque dans la région neutre.
- Les pièges sont initialement neutres et se chargent en piégeant des porteurs.
- Présence d'un seul type d'atomes de dopant uniformément distribués et totalement ionisés avec une concentration N dans la couche de polycristallin [14], [15].

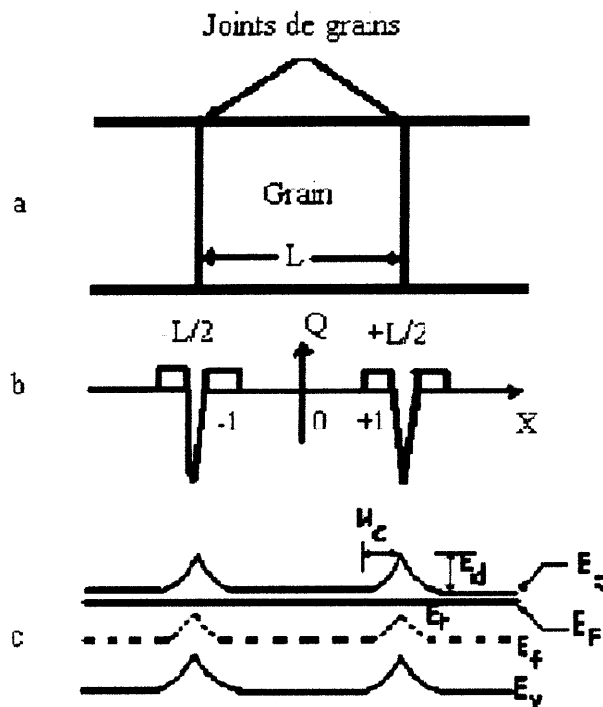


Figure I.10 : *Illustration du modèle de Seto pour le silicium polycristallin de type N [15].*

- a- structure d'un film de silicium polycristallin
- b- distribution de charges aux joints et à l'intérieur des grains
- c- diagramme de bandes d'énergie

Le modèle de piégeage des porteurs permet une meilleure explication des propriétés de conduction dans des couches de silicium polycristallin. Cependant, il ne peut pas expliquer leurs variations en fonction des traitements thermiques et des différentes espèces dopantes. Finalement, pour permettre

une bonne explication des propriétés de conduction électriques dans des couches de silicium polycristallin, les deux modèles doivent être combinés, c'est-à-dire qu'on doit se baser sur le modèle de piégeage en tenant compte de la ségrégation des dopants.

I.5. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter un état de l'art concernant les différents types du Silicium (mono et multicristallin) ainsi que les propriétés électriques et technologiques de chaque type, en détaillant le cas du Silicium polycristallin qui fera l'objet de notre étude.

Dans le prochain chapitre, nous allons présenter le transistor MOS en technologie BULK, SOI et TFT ainsi que les équations régissant le fonctionnement de ces transistors dans les différents régimes de fonctionnement.