

THESE DE PHYSIQUE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

PARIS VI

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Par

A. MENELLE

DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ORDRE LOCAL DANS LE SILICIUM
AMORPHE HYDROGENE DIFFUSION DES NEUTRONS EXAFS AU SEUIL K
DU SILICIUM

Soutenu le 16 juin 1987, devant la Commission d'Examen

J.F. PETROFF	Président
I. SOLOMON	
R. BELLISSENT	Examineurs
P. LAGARDE	
M.L. THEYE	Rapporteur
P. CHI EUX	Rapporteur

Remerciements.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire Léon Brillouin au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Je remercie Mme. M.A. LAMBERT, directrice, ainsi que Mr. G. JANNINK, chef de service, pour m'y avoir accueilli.

Je tiens également à remercier J.F. PETROFF de l'intérêt constant qu'il a témoigné pour mon travail, ainsi que d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant au professeur I. SOLOMON d'avoir bien voulu participer au jury de thèse.

Au cours de ces quelques années, j'ai eu le plaisir de travailler avec R. BELLISSENT. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance d'avoir su me faire partager ses connaissances.

Je voudrais aussi adresser mes plus vifs remerciements à P. CHIEUX pour les discussions fructueuses que j'ai pu avoir avec lui.

Je remercie Mme. M.L. Theye pour sa participation au jury en tant que rapporteur.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration, le soutien et les compétences de A. CHENEVAS-PAULE du LETI. Je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à toute l'équipe technique du L.L.B. qui a permis la réalisation de mon travail, et tout particulièrement à J.P. AMBROISE qui m'a apporté une aide précieuse.

Enfin je tiens à remercier C. POMMEAU pour le soin qu'elle a apporté à la dactylographie de cette thèse et pour la gentillesse avec laquelle elle s'en est acquittée.

Résumé

Cette thèse présente une étude de l'ordre local dans le silicium amorphe pur et hydrogéné. Afin d'obtenir des informations précises sur le rôle de l'hydrogène, des mesures de diffusion de neutron ont été réalisées sur des échantillons déposés par pulvérisation cathodique. L'utilisation de la méthode de substitution isotopique entre l'hydrogène et le deutérium a permis l'obtention des trois fonctions de corrélation de paires partielles Si-Si, Si-H et H-H.

Grâce à des mesures d'Exafs sur des couches minces, nous avons déterminé le nombre de premiers voisins silicium avec une grande précision. Des résultats intéressants ont également été obtenus concernant les positions et l'importance des couches successives d'atomes.

Nous avons ainsi pu montrer que la matrice silicium est bien décrite par un assemblage de tétraèdres présentant une large distribution d'orientations relatives par rapport à l'axe de leur liaison. Les atomes d'hydrogène s'incorporent à notre matériau essentiellement sous la forme de groupements SiH. Ils sont principalement situés dans des zones présentant des tensions importantes et n'induisent pas de réarrangements importants de la matrice silicium.

SOMMAIRE

I Généralités	
I. 1 Introduction	5
1. 2 Désordre et structure	6
1. 3 Désordre et propriétés électroniques	8
1. 4 Modèles électroniques d'amorphes	10
I. 5 Rôle de l'hydrogène	14
1. 6 Méthode d'étude	16
II Diffusion des neutrons	
II. 1 Intensité diffusée par N atomes identiques	18
11. 2 Cas du système diatomique	20
11. 3 Détermination des nombres de coordinence	24
11. 4 Limites de validité	25
II. 5. a Formalisme de Van-Hove	25
II. 5. b Limites à l'application de la loi de diffusion	27
11. 6 Corrections à l'approximation statique	
II. 6. a Correction de Placzek	28
II. 6. b Loi d'efficacité du détecteur	30
II. 6. c Cas des atomes légers	31
III L'EXAFS	
III. 1 Présentation de la méthode expérimentale	36
111. 2 Interprétation physique	36
111. 3 Extraction des données structurales	38
111. 4 Limitations de la méthode	39

IV PREPARATION DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

IV.1 La pulvérisation cathodique	41
IV.2 La décharge lumineuse	43
IV.3 La décomposition thermique	45

V EXPERIENCES DE DIFFUSION DE NEUTRONS

V.1 Choix de l'appareil	47
V.1.a Description générale du spectromètre 7C2	47
V.1.b Choix de la longueur d'onde	51
V.1.c Monitoring	52
V.1.d Diminution du bruit de fond	52
V.1.e Le spectromètre D4B	53
V.2 Dispersion de l'efficacité des cellules	54
V.3. Obtention des facteurs de structure partiels	
V.3.a Caractéristiques de la méthode	58
V.3.b Optimisation des temps de comptage	61
V.4 Correction des données	
V.4.a Intensité provenant de l'échantillon seul	63
V.4.b Correction de diffusion multiple	65
V.4.c Correction de diffusion inélastique	69
V.4.d Soustraction de la diffusion incohérente	72
V.4.e Limite thermodynamique	73
V.5 Obtention des facteurs de structure partiels	80
V.6 Fonctions de distribution de paires partielles	82

VI LES EXPERIENCES D'EXAFS

VI.1 Pourquoi l'Exafs	86
VI.2 Extraction du signal Exafs	88
VI.3 Résultats des mesures Exafs	91

VII RESULTATS D' AUTRES TECHNIQUES D' ETUDE

VII.1 Observations au microscope électronique	97
VII.2 Diffraction de rayons X et d'électrons	100
VII.3 Diffusion aux petits angles	101
VII.4 Expériences de déshydrogénation thermique	102
VII-5 Mesures d'absorption Infra-Rouge	103
VII.6 Mesures de résonance magnétique nucléaire	107

VIII INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

VIII.1 Considérations générales	110
VIII.2 Interprétation de nos mesures	
VIII.3.a La matrice silicium	111
VIII.3.b Les interactions silicium-hydrogène	119
VIII.3.c La distribution hydrogène-hydrogène	124
VIII.4.d Récapitulatif des mesures et interprétation	128

IX PERSPECTIVES **132****REFERENCES** **135**

Appendice 1	141
Appendice 2	143
Appendice 3	145

DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ORDRE LOCAL DANS LE SILICIUM AMORPHE
HYDROGENE : DIFFUSION DES NEUTRONS ET EXAFS AU SEUIL K DU SILICIUM

I. Généralités

I. 1. Introduction

Ces dernières décennies, un intérêt croissant s'est fait jour dans le domaine des amorphes, tant sur le plan des concepts physiques (localisation, piégeage, structure...) que dans le domaine pratique. De larges possibilités d'application ont vu le jour en électronique, et en métallurgie, et plus particulièrement pour les semi-conducteurs dans les cas où la notion de grandes surfaces associées à un faible coût de fabrication devient importante.

La mise en oeuvre et l'amélioration des procédés industriels de fabrication des amorphes, ainsi que la réalisation et la mise au point des nouveaux produits, demandent une bonne connaissance de ces matériaux et de leurs propriétés. Aujourd'hui encore, certaines prospectives⁽¹⁾ promettent "40 ans" d'étude des semi-conducteurs amorphes avant d'atteindre le niveau de compréhension du cristal. Déjà, les notions de gap, de défaut, et de dopage, ont pu être étendues aux matériaux désordonnés.

Du point de vue structural, la plupart de ces matériaux peuvent être considérés comme des liquides "gelés" dans lesquels le désordre thermique aurait en grande partie disparu. Seul le désordre topologique est conservé. Les atomes sont donc localement, relativement bien ordonnés, mais leurs corrélations de position diminuent rapidement au fur et à mesure que les distances augmentent. Plus aucun "spectre de réseau cristallin" ne subsiste alors, et des éléments structuraux inconnus dans le cristal, peuvent apparaître. Ainsi, par exemple, on peut trouver des cycles avec un nombre impair d'atomes dans le silicium amorphe (a-S.) alors que seuls des cycles pairs existent dans ses différentes formes cristallines.

Un semi-conducteur amorphe idéal est un matériau dont toutes les liaisons sont satisfaites, et pour lequel il est possible de définir un réseau aléatoire, dont la modélisation permet l'interprétation des propriétés physiques.

1.2. Désordre et structure.

Le matériau amorphe est caractérisé par la disparition de l'ordre à grande distance. L'ordre à courte distance est par contre très bien conservé. Une manière simple de s'en rendre compte est de comparer les fonctions de distribution radiale d'un même élément mesurées dans sa phase cristalline et amorphe. Si nous prenons le cas du germanium représenté sur la figure 1, nous pouvons alors faire plusieurs constatations

- Le premier pic est pratiquement identique dans les deux cas ce qui indique, une distance de premiers voisins ainsi qu'un nombre de coordinence, très proches entre la phase cristalline et amorphe (à la résolution expérimentale près).
- La position du second pic est également identique, mais la largeur de celui-ci est plus grande dans la phase amorphe. Ceci révèle une distorsion des angles de liaison de l'ordre de 10% pour l'exemple cité.
- Les pics suivants disparaissent presque tous dans l'amorphe où il ne subsiste que quelques oscillations de grande amplitude.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas d'autres amorphes comme le silicium (3), le germanium(4), l'arsenic (4) et le sélénium (5). Le caractère très covalent des liaisons qui s'établissent entre les différents atomes explique bien ces faits. Dans ce cas, une distorsion des angles, ou des distances de liaison est très coûteuse en énergie, et se produit donc rarement. L'arrangement des premiers voisins reste bien défini. Par contre les rotations d'un groupe d'atomes autour d'une liaison ne sont gênées que par des contraintes stériques d'énergie

beaucoup plus faible⁽¹⁰⁸⁾. Elles se produisent facilement, et engendrent une perte relative de l'arrangement cristallin dès les distances de troisièmes voisins. Comme on le voit, c'est la liaison covalente qui impose l'ordre local des semi-conducteurs amorphes, et les différents modèles décrivant la structure électronique doivent en tenir compte.

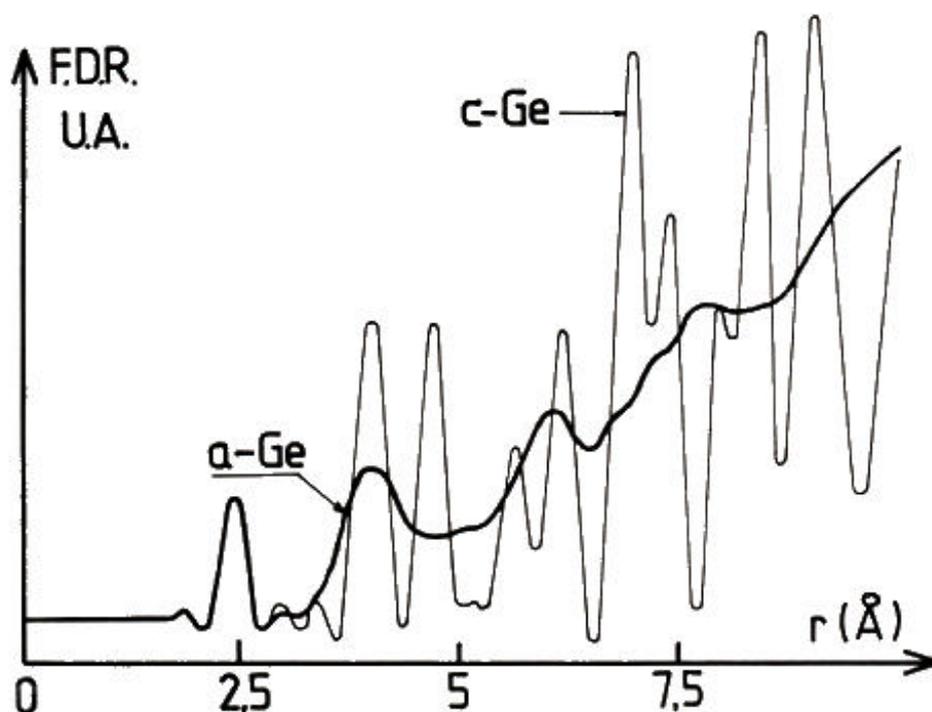


Figure 1. Comparaison des fonctions de distribution radiale du germanium amorphe (a-Ge) et du germanium cristallin (c-Ge) (Temkin, Paul et Connell 1973)⁽²⁾

Il est cependant nécessaire de s'interroger sur les effets du désordre sur leurs propriétés électroniques. En particulier, nous allons voir qu'il est possible de parler d'amorphe semi-conducteur en se basant sur des concepts ne faisant pas appel à la périodicité ; mais plus généraux, comme ceux de queue de bande, et de localisation.

1.3. Désordre et propriétés électroniques

Du fait des interactions entre atomes, les niveaux d'énergie sur lesquels se répartissent les électrons, sont différents suivant la phase, solide liquide ou gazeuse, sous laquelle se présente un matériau. Dans le cas d'un cristal, la théorie de Bloch, ou théorie des bandes nous permet de faire le calcul complet de ces niveaux. En fonction de la position du niveau de Fermi par rapport aux différentes bandes d'énergies, on peut prévoir les propriétés électroniques ainsi que leurs variations en fonction de paramètres extérieurs. Nous avons représenté sur la figure 2.a. les densités d'états électroniques des électrons en fonction de leur énergie, calculées dans le cas d'un semi-conducteur cristallin. On y reconnaît la bande de valence entièrement occupée et la bande de conduction vide. Elles sont séparées par un gap qui contient le niveau de Fermi et dans lequel on ne trouve aucun état électronique.

Cependant, pour résoudre l'équation de Schrödinger à laquelle obéit la fonction d'onde de l'électron, la théorie de Bloch fait appel à la notion de périodicité du potentiel cristallin, donc d'ordre à longue distance. Cette théorie ne peut pas s'appliquer au cas des matériaux désordonnés.

En la modifiant légèrement, on peut penser que le désordre, en faisant varier les potentiels atomiques vus par l'électron d'un site à l'autre, engendre des états électroniques supplémentaires, notamment à l'intérieur du gap. Il n'est alors plus possible d'expliquer l'existence de matériaux désordonnés non conducteurs. Cette contradiction a été résolue en 1949 par Mott⁽⁶⁾ en faisant appel à la notion d'états localisés et étendus.

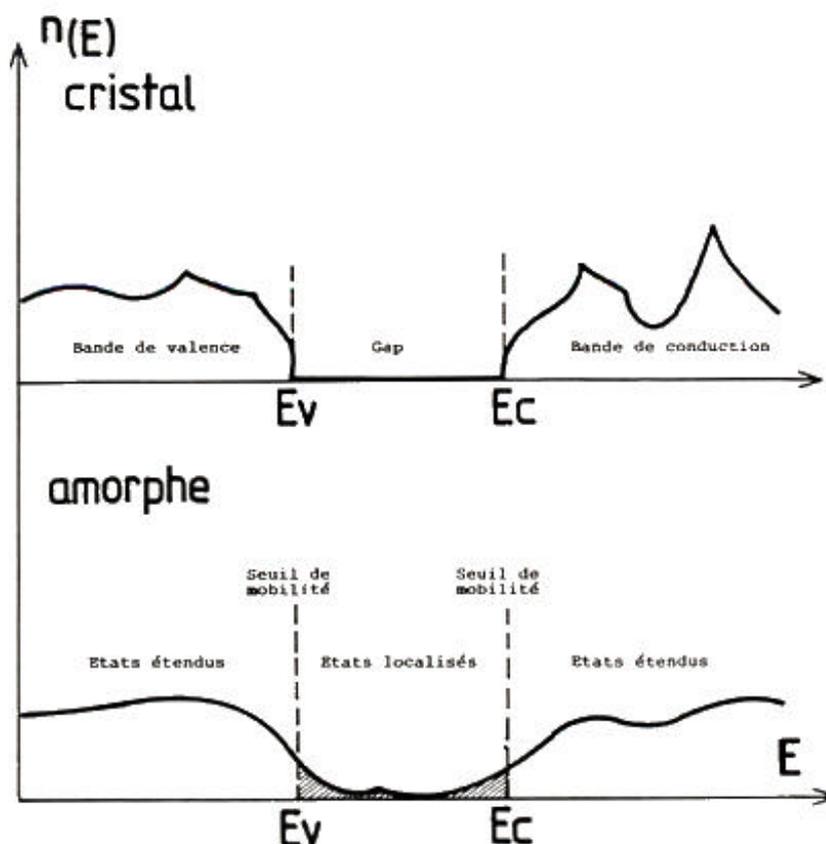


Figure 2. Représentation schématique des densités d'états

- a. dans le cas d'un solide cristallin
 b. Dans le cas d'un matériau amorphe

(Les variations de densité d'états aux seuils de mobilité sont en fait beaucoup plus raides, mais elles ont été aplaties pour obtenir une représentation plus marquante).

Dans la théorie des bandes, on ne considère qu'un seul électron. Les interactions répulsives électron-électron d'énergie U ne sont pas prises en compte. Dans la plupart des cas, U est très inférieure au gain d'énergie B apporté par la formation d'une bande électronique. Un électron, ayant une énergie à l'intérieur d'une bande, est très mobile car l'amplitude de sa fonction d'onde conserve une valeur importante sur tout le volume du cristal. L'électron n'est pas localisé sur un site particulier et favorise la conduction. Il s'agit d'un état étendu. Si par contre, le gain d'énergie B devient inférieur à l'énergie de répulsion U (en

écartant les atomes par exemple), dans ce cas on n'a plus formation de bandes et la fonction d'onde de l'électron ne prend de valeurs significatives que sur un domaine proche de l'atome dont il provient. C'est un état localisé, il ne participe que très peu à la conduction.

Un système désordonné est un isolant ou un semi-conducteur si tous les états électroniques existant autour du niveau de Fermi sont des états localisés.

Anderson (7) a utilisé les notions d'états localisés et étendus afin de rendre compte des propriétés électroniques des matériaux désordonnés. Il introduit le désordre par l'intermédiaire d'une répartition aléatoire de largeur W des potentiels atomiques sur chaque site. Il résout ensuite l'équation de Schrödinger, en traitant le désordre par la théorie des perturbations. La localisation est alors créée par la largeur W de la répulsion. Lorsque W devient supérieur au gain d'énergie B de la formation de bande dans le cristal, les états correspondants deviennent localisés.

La théorie quantique permet de plus de montrer que l'on ne peut pas avoir d'états localisés et étendus à la même énergie. Ces deux types d'états sont séparés par des seuils de mobilité. Sur la figure 2b a été représentée schématiquement la répartition des densités d'états d'un semi-conducteur amorphe. Elle est assez similaire à celle d'un semi-conducteur cristallin, et l'on peut assimiler les états étendus aux bandes de valences et de conduction, ainsi que les seuils de mobilité aux bords de bandes. Des états localisés viennent occuper le gap autour du niveau de Fermi, mais du fait de leur localisation ne changent pas le caractère semi-conducteur global du matériau.

1.4. Modèles électroniques amorphes

A partir de ce formalisme, Cohen, Fritzsche et Ovshinsky

proposèrent en 1969⁽⁸⁾ un modèle électronique d'amorphe semi-conducteur ne faisant plus appel à aucune notion découlant de la périodicité (modèle CF0). Ce modèle (figure 3) présente les caractéristiques suivantes

- recouvrement des bandes de conduction et de valence
- existence d'un gap dit "de mobilité". Les états situés à l'intérieur du gap sont localisés et ne peuvent contribuer au transport que par l'intermédiaire d'un phonon (transport par saut)
- les états de queue de bande sont uniformément distribués dans le gap (absence de structure).

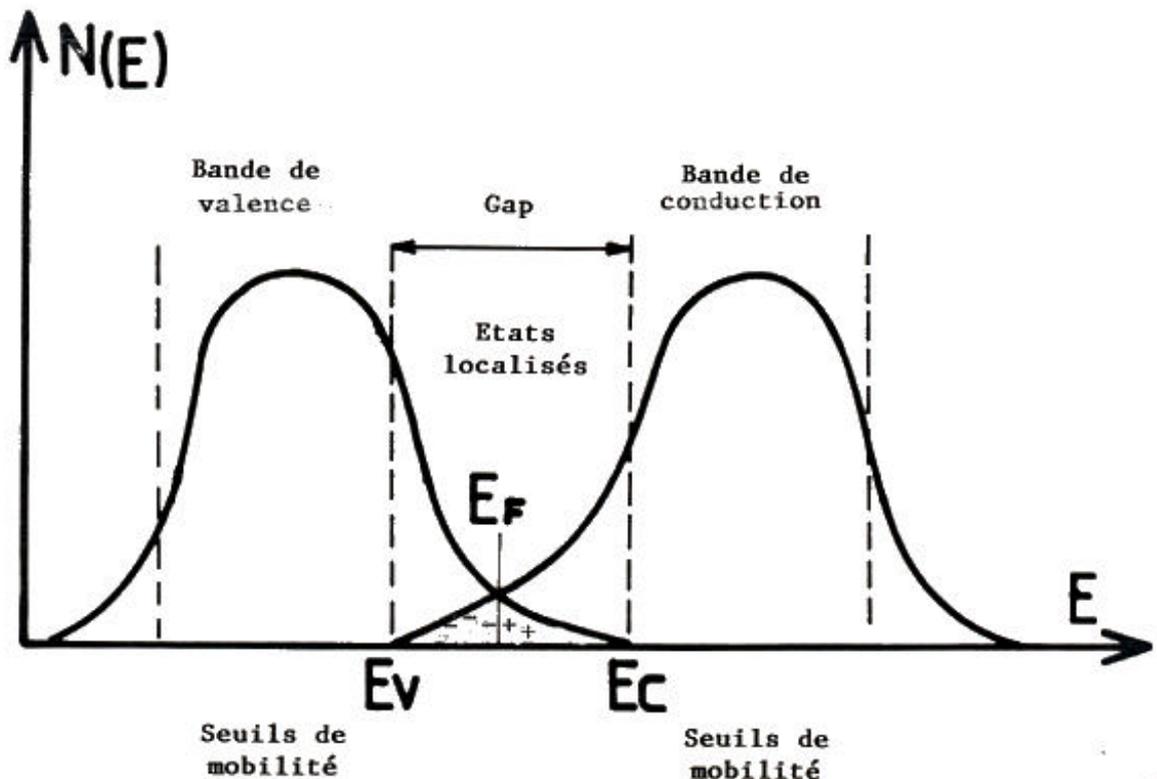


Figure 3. Représentation schématique de la densité d'état d'un semi-conducteur amorphe covalent dans le modèle CF0.

Une conséquence du recouvrement des bandes est que des

états de la bande de valence (BV), ordinairement remplis, ont des énergies plus grandes que celles des états de la bande de conduction(BC) ordinairement vides. Une redistribution des électrons doit donc avoir lieu, donnant naissance à des états chargés négativement pour les états concernés de BC et positivement pour les états de BV. Ce modèle permet de rendre compte des observations expérimentales suivantes

- niveau de Fermi bloqué à l'énergie de recouvrement des queues de bande

- existence d'une énergie d'activation électrique définie.

Cependant il ne permet pas d'expliquer l'observation d'un bord d'absorption optique abrupte dans ces matériaux.

Licciardello proposa un modèle similaire⁽⁹⁾ en introduisant un désordre plus important dans les calculs. Comme l'avait montré Anderson⁽¹⁰⁾, dans ce cas on obtient une plus forte localisation, ainsi qu'un couplage électron-phonon plus important. On observe alors l'apparition d'une étroite bande d'états localisés autour du niveau de Fermi.

Le modèle CFO, même amélioré, ne rend pas compte des corrélations entre les solides amorphes et cristallins du même élément, surtout dans le cas des amorphes tétracoordonnés. En effet, à partir d'un modèle de réseau aléatoire continu possédant les fluctuations d'angle diédral et le désordre topologique admis dans la littérature, des calculs **(11)** portant sur l'extension énergétique des queues de bande du silicium amorphe, montrent qu'elles ne peuvent guère dépasser 0,3 eV du côté de la bande de valence et 0,1 eV du côté de la bande de conduction. Cette inadéquation entre les calculs théoriques et le fait expérimental, qui est le blocage du niveau de Fermi dans le silicium amorphe pur, a permis à Davis et Mott de proposer un autre modèle⁽¹²⁾. Ceux-ci supposent que la densité d'état non nulle au niveau de Fermi ne provient pas d'un recouvrement des queues de bande mais de niveaux discrets appartenant à des défauts spécifiques comme la liaison brisée ou défaut de valence, qui ne se trouve qu'en

quantité négligeable dans le cristal (excepté en surface ou aux dislocations). La bande centrale (figure 4.a) peut alors être scindée en une bande de donneurs et une d'accepteurs⁽¹³⁾ (figure 4.b) situées de part et d'autre du niveau de Fermi. A l'intérieur du gap on retrouve alors deux types d'états localisés

- des états que l'on peut appeler intrinsèques, situés dans les queues de bande, et qui résultent des variations du potentiel atomique d'un site à un autre du fait du désordre.
- des états que l'on appellera extrinsèques, situés autour du niveau de Fermi, et qui proviennent des défauts de structure spécifiques aux amorphes.

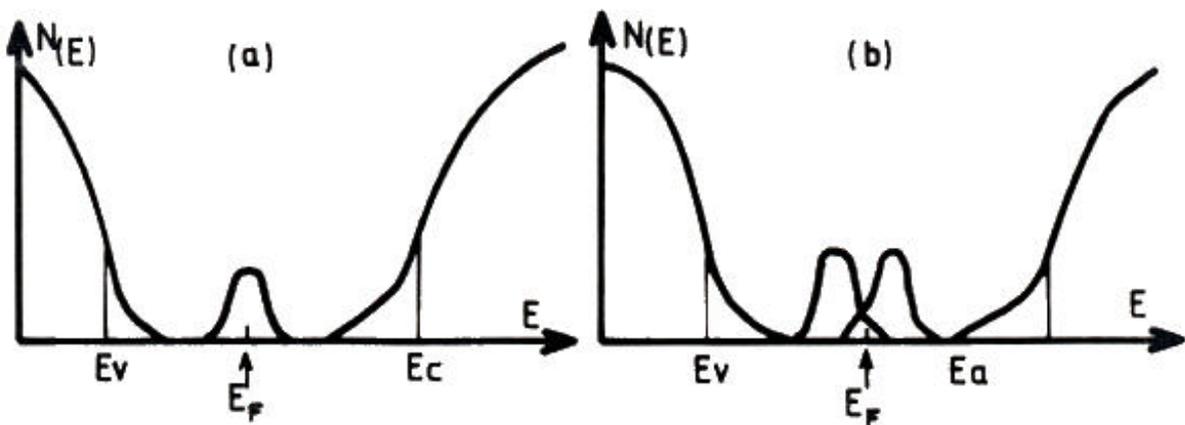


Figure 4. Modèle de Davis Mott pour la densité d'état d'un semi-conducteur amorphe covalent
a) une seule bande de niveaux discrets
b) modèle Davis Mott modifié à deux bandes centrales.

Lors des dernières années des évidences expérimentales, provenant des mesures de luminescence, photoconductivité et de mobilité ont prouvé l'existence de différents états localisés du gap, qui sont séparés des états de queues de bande, et situés à des énergies bien définies. Ces états sont associés à des défauts dont la nature n'est pas toujours clairement identifiée⁽¹⁴⁾.

La présence d'une densité appréciable de différents types de défauts structuraux dans ces matériaux amorphes n'est pas

surprenante pour deux raisons

- les méthodes de dépôt utilisées, croissance de couches minces directement à partir d'une phase vapeur, ne permettent que peu de réarrangements
- on sait qu'il existe des arrangements locaux plus compacts, donc énergétiquement plus favorables que l'empilement périodique, mais dont la croissance régulière est impossible sans création de défauts⁽¹⁵⁾.

Tous ces défauts agissent comme autant de pièges et de centres recombinants pour les électrons et les trous. Le problème qui se pose alors pour obtenir un composé amorphe semi-conducteur "dopable" est, soit de trouver un moyen de fabrication conduisant à l'obtention directe d'un matériau à faible densité de défauts, soit de passiver, du point de vue électronique, ceux qui sont créés.

1,5. Rôle de L'hydrogène

Dans le cas du silicium, on est parvenu à l'obtention d'un matériau amorphe à faible densité de défauts. La fabrication du silicium amorphe à partir de la décomposition par plasma du silane a permis la production de films ayant une résistivité supérieure de plusieurs ordres de grandeurs **(16)** par rapport à ceux obtenus précédemment par évaporation de silicium polycristallin sous ultra-vide ⁽¹⁷⁾. Des résultats similaires obtenus en pulvérisation cathodique réactive en présence d'hydrogène⁽¹⁸⁾ mirent en avant le rôle primordial joué par l'hydrogène.

Ce rôle peut être grossièrement compris en constatant que l'hydrogène forme avec le silicium des liaisons covalentes fortement énergétiques (3,3 eV contre 2,3 eV à la liaison Si-Si). De plus sa faible taille lui permet de venir saturer les liaisons insatisfaites sans créer de déformations importantes du réseau silicium⁽¹⁹⁾. On explique ainsi la disparition d'un certain nombre d'états dans le gap (ceux dus aux liaisons cassées) par le rejet dans les bandes (BC et BV) des états liants et anti-liants de cette

liaison. Il apparaît ainsi que seuls l'hydrogène et le fluor rendent le silicium amorphe suffisamment intrinsèque pour envisager le dopage.

Ce pas fut franchi lorsque l'équipe de Spear⁽²⁰⁾ réussit à doper du silicium amorphe hydrogéné. Dans ce cas, la condition nécessaire à l'obtention d'un bon matériau est l'existence d'une faible densité d'états localisés « $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ » dans le gap de mobilité. Les quantités de dopants sont en relation avec la densité d'état au niveau de Fermi et une meilleure sensibilité de dopage $0(E.)$ est obtenue quand le rapport $N_d/g(E_F)$ (nombre d'atomes dopants sur densité d'état au niveau de Fermi) est plus grand. Des efficacités de dopage pouvant atteindre 0,3 (rapport du nombre d'atomes de dopants actifs électroniquement, au nombre d'atomes de dopants présents dans la couche) ont été rapportées⁽²¹⁾.

On voit donc que l'hydrogène dans le silicium ouvre des perspectives nouvelles pour l'obtention de dispositifs électroniques tels que diodes Schottky jonctions pn, transistors à effet de champ..., ces avantages étant combinés à ceux de l'amorphe en général c'est-à-dire la possibilité de déposer sur de grandes surfaces.

Cependant, il n'en reste pas moins qu'à peu près 10^{21} atomes compensateurs par cm^3 sont nécessaires pour ramener les 10^{19} états/ $\text{cm}^3 \times \text{Ev}$ du silicium amorphe pur, à moins de 10^{16} dans le silicium amorphe hydrogéné dopable⁽²²⁾. Ce qui revient à dire que seul environ 1 atome d'hydrogène sur 100 est électriquement efficace parmi les 10% nécessaires à la fabrication d'un matériau dopable. Plusieurs explications sont possibles à cette apparente contradiction

- toutes les liaisons cassées ne donnent pas un signal R.P.E. (résonance paramagnétique électronique) grâce à une énergie de corrélation électron-électron négative qui favorise la création de doublets électroniques sans spin apparent. (l'approximation du Halmiltonien à un seul électron n'est plus valable⁽¹⁹⁾).

- l'hydrogène compense non seulement les liaisons cassées mais aussi des défauts sans spin tels que atomes bicoordonnés, paires chargées, etc ... ou même des liaisons faibles⁽¹⁸⁾

- l'hydrogène vient décorer des cavités internes du silicium amorphe où les liaisons cassées se sont reconstruites comme en surface d'un cristal (23).

- Il peut changer la structure morphologique du matériau⁽²⁴⁾ .
Comme on peut le constater les corrélations entre le taux structurellement présent d'hydrogène et les propriétés électroniques du silicium amorphe hydrogéné ne sont toujours pas clairement expliquées malgré de nombreuses tentatives.

1.6. Méthode d'étude.

Nous nous proposons de réaliser une étude précise de l'ordre local dans le silicium amorphe hydrogéné. En nous intéressant plus particulièrement au rôle joué par l'hydrogène. Mais, du fait de son numéro atomique très petit, les méthodes de diffraction de photons et d'électrons ne nous permettent pas d'obtenir d'informations directes sur la répartition de ces atomes⁽⁵⁵⁾. La spectroscopie infra-rouge quant à elle nous renseigne sur les configurations locales des groupements SiH, SiH₂ et SiH₃. Les analyses quantitatives de ces résultats sont toutefois délicates et restent encore controversées. Il en va de même des mesures de résonance magnétique du proton qui sondent l'environnement des atomes d'hydrogène, mais dont l'interprétation n'est pas encore très sûre.

Par contre, à l'aide de la diffraction de neutrons, pour laquelle la longueur de diffusion cohérente de l'hydrogène et du silicium sont du même ordre de grandeur⁽²⁵⁾, il est théoriquement possible d'obtenir des informations sur la répartition de l'hydrogène, et ainsi, de mesurer de façon précise son rôle structural. De plus l'hydrogène présente un isotope stable, le deutérium, qui possède une longueur de diffusion cohérente de signe opposé.

Nous sommes donc dans de bonnes conditions pour réaliser une expérience de substitution isotopique⁽¹¹³⁾, et ainsi obtenir le maximum d'informations expérimentales que l'on peut espérer sur un composé désordonné binaire ; c'est à dire, les trois fonctions de corrélation paires : Si-Si, Si-H et H-H.

Afin d'obtenir une estimation précise du nombre de premiers voisins silicium, indispensable à la bonne compréhension du matériau, et toujours délicate à obtenir à partir des expériences de diffraction de neutrons⁽²⁶⁾, nous avons également réalisé des mesures d'Exafs sur des échantillons de silicium amorphe pur (a-Si) et hydrogéné (a-Si:H)(110).

II. Diffusion de neutrons

II.1. Intensité diffusée par N atomes identiques

La relation qui relie l'intensité diffusée, et la fonction de distribution des systèmes non cristallins a déjà été décrite en détail (28). Dans le cas de la diffusion des neutrons thermiques par un ensemble d'atomes identiques, l'amplitude du rayonnement diffusé par une particule est modulée en fonction de la position \vec{r}_i des atomes, et du vecteur de diffusion \vec{q} par la fonction d'interférence

$$F(\vec{q}) = \sum_i \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}_i) . \quad (1)$$

L'intensité de diffusion cohérente est alors décrite par

$$I_{\text{coh}}(\vec{q}) = b^2 \left\langle \sum_j \sum_k \exp \left\{ -i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k) \right\} \right\rangle \quad (2)$$

où b est la longueur de diffusion cohérente des atomes étudiés. On introduit alors le facteur de structure $S(\vec{q})$ comme la partie de l'intensité diffusée exprimant les corrélations du système :

$$S(\vec{q}) = \frac{I_{\text{coh}}(\vec{q})}{Nb^2} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \exp \left\{ -i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k) \right\} \right\rangle \quad (3)$$

La fonction de distribution de paire $g(\vec{r})$, représentant la probabilité de trouver un atome dans une position \vec{r} par rapport à un atome central est définie de la façon suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta \left\{ \vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{r}_k) \right\} \right\rangle - \delta(\vec{r}) \quad (4)$$

où $\rho(\vec{r})$ représente les variations de densité autour de la densité moyenne ρ_0 .

On peut remarquer que du fait de l'absence d'ordre à longue distance, pour les grandes valeurs de r on a, $\rho(r) = \rho_0$. c'est à dire:

$$\lim_{\substack{\vec{r} \\ r \rightarrow +\infty}} g(\vec{r}) = 1 \quad (5)$$

On écrit donc généralement l'équation (4) sous la forme

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 [g(\vec{r}) - 1] + \rho_0 \quad (6)$$

$$\frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle - \rho_0 = \rho_0 [g(\vec{r}) - 1] + \delta(\vec{r}). \quad (7)$$

Par transformée de Fourier de l'équation précédente, on obtient la relation liant le facteur de structure $S(\vec{q})$ à la fonction de distribution de paire $g(\vec{r})$. Pour y parvenir, on utilise les relations suivantes :

$$\int \delta(\vec{r} - \vec{r}') \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' = \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (8)$$

$$\frac{1}{V} \int \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \delta(\vec{q}) \quad (9)$$

$$\int \delta(\vec{r}) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (10)$$

Nous obtenons alors :

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^{\infty} r[g(r)-1] \sin(q.r) dr \quad (11)$$

Pour l'étude des matériaux désordonnés, du fait de l'absence d'ordre à longue distance, il n'y a aucune orientation préférentielle de l'échantillon par rapport au faisceau sonde. On calcule une valeur moyenne sur toutes les orientations. On se retrouve dans le cas d'une symétrie sphérique et l'expression (11) se transforme après intégration sur les variables angulaires

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^{\infty} r[g(r)-1] \sin(q.r) dr \quad (12)$$

ou encore :

$$q[S(q)-1] = 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} r[g(r)-1]\sin(q.r)dr \quad (13)$$

et inversement :

$$r[g(r)-1] = \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^{\infty} q[S(q)-1] \sin(q.r) dq \quad (14)$$

\vec{q} le vecteur d'onde, est défini par les vecteurs d'onde incident \vec{k}_0 et diffusé \vec{k} . Dans le cas d'une diffusion élastique de neutrons, on a les relations suivantes :

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (15)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k} \quad (16)$$

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (17)$$

avec θ l'angle de diffusion

et λ longueur d'onde de De Brooglie associée au rayonnement incident.

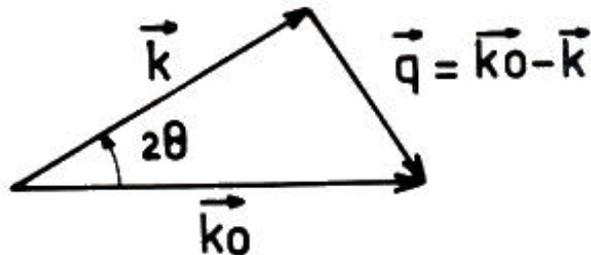


schéma de diffusion

II.2. Cas d'un système diatomique

Nous présentons dans ce paragraphe le formalisme développé par Faber et Ziman⁽²⁷⁾ pour résoudre le problème de la diffusion par un système à plusieurs composants. Dans ce cas l'amplitude diffusée s'écrit :

$$A(\vec{q}) = b_1 \sum_{j=1}^{N_1} \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}_{1j}) + b_2 \sum_{k=1}^{N_2} \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}_{2k}) \quad (18)$$

avec $N_1 + N_2 = N$,

\vec{r}_{1j} et \vec{r}_{2k} les positions des atomes de type 1 et 2

N_1 et N_2 les nombres d'atomes respectifs

b_1 et b_2 les longueurs de diffusion cohérente respectives.

L'intensité cohérente diffusée s'écrit alors :

$$\begin{aligned} I_{coh.}(\vec{q}) &= b_1^2 \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{j'=1}^{N_1} \exp(-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_{1j} - \vec{r}_{1j'})) \right|^2 \right\rangle \\ &+ b_2^2 \left\langle \left| \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{k'=1}^{N_2} \exp(-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_{2k} - \vec{r}_{2k'})) \right|^2 \right\rangle \\ &+ 2b_1 b_2 \left\langle \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{k=1}^{N_2} \exp\{-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_{1j} - \vec{r}_{2k})\} \right\rangle \quad (19) \end{aligned}$$

Les trois termes de cette équation correspondent aux trois facteurs de structure partiels définis de la façon suivante :

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}(\vec{q}) &= \frac{1}{\sqrt{x_\alpha x_\beta}} \left[\frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \left\langle \sum_j \sum_k \exp\{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{\alpha j} - \vec{r}_{\beta k})\} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{N_\alpha N_\beta} \delta(\vec{q}) - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{x_\beta} + 1 \right] \quad (20) \end{aligned}$$

a et b étant égaux à 1 ou 2.

L'expression de l'intensité cohérente devient alors :

$$I_{coh.}(\vec{q}) = N \left[x_1 x_2 (b_1 - b_2)^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_\alpha x_\beta b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(\vec{q}) \right] \quad (21)$$

avec $x_1 = N_1/N$ et $x_2 = N_2/N$ les fractions atomiques.

En utilisant les relations :

$$\begin{cases} \langle b \rangle = x_1 b_1 + x_2 b_2 \\ \langle b^2 \rangle = x_1 b_1^2 + x_2 b_2^2 \end{cases}$$

On peut écrire l'intensité de diffusion cohérente par atome sous la forme:

$$I_{coh}(\vec{q}) = \sum_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(\vec{q}) + \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad (24)$$

Pour les grandes valeurs du vecteur de diffusion \vec{q} , on peut considérer que les atomes diffusent de façon indépendante. On a alors:

$$\lim_{\substack{\vec{q} \\ q \rightarrow \infty}} I_{coh}(\vec{q}) = x_1 b_1^2 + x_2 b_2^2 = \langle b^2 \rangle \quad (25)$$

En plaçant dans la relation (24) on constate alors que l'on a :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = 1 \quad (26)$$

A partir de ces relations, on peut définir le facteur de structure total $S(\vec{q})$ de deux manières différentes suivant que l'on inclut ou non la diffusion incohérente due au mélange ($\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$, fréquemment appelée diffusion de Laué). Dans le cas de la diffusion des neutrons où ce terme peut prendre une grande importance, il faut définir soigneusement sa façon de travailler.

En excluant le Laué, on écrit $S(\vec{q})$ de la façon suivante:

$$S(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q}) - \{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2\}}{\langle b \rangle^2} \quad (27)$$

En plaçant dans la relation (24) on obtient la relation :

$$\langle b \rangle^2 S(\vec{q}) = \sum_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(\vec{q}) \quad (28)$$

Par contre en l'incluant on obtient:

$$S'(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q})}{\langle b^2 \rangle} \quad (29)$$

$$\langle b^2 \rangle (S'(\vec{q}) - 1) = \sum_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta b_\alpha b_\beta [S_{\alpha\beta}(\vec{q}) - 1] \quad (30)$$

Ces deux approches sont deux présentations différentes de la même réalité physique. Il faut veiller à ne pas les confondre.

Intéressons nous maintenant aux fonctions de distributions radiales $g(\vec{r})$. Nous avons vu que pour un monoatomique une seule fonction $g(\vec{r})$ est nécessaire pour décrire la structure d'un amorphe; dans le cas d'un composé binaire comme le notre, trois fonctions de distribution de paires partielles $g_b(\vec{r})$ décrivent la structure. On introduit pour cela les densités partielles réduites $r_{ab}(\vec{r})$ qui correspondent aux nombres d'atomes de type b, se trouvant à une position décrite par \vec{r} , par rapport à un atome de type a situé à l'origine. On a alors:

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{\left\langle \sum_j \sum_k \delta\{\vec{r} - (\vec{r}_{\alpha j} - \vec{r}_{\beta k})\} \right\rangle}{N_\alpha} - \delta_{\alpha\beta} \delta(\vec{r}) \quad (31)$$

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = x_\beta \rho_o g_{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (32)$$

On peut remarquer que l'on a

$$g_{\alpha\beta}(\vec{r}) = g_{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (33)$$

Par analogie au cas des monoatomiques, on écrit généralement les fonctions de distribution de paires partielles sous la forme:

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = x_\beta \rho_o [g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1] + x_\beta \rho_o \quad (34)$$

Par transformée de Fourier de l'équation précédente, on obtient les relations liants les facteurs de structure aux fonctions de distribution de paires:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = 1 + \rho_o \int [g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1] \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} . \quad (35)$$

Par l'intégration sur les variables angulaires et transformée de Fourier inverse, on obtient :

$$q[S_{\alpha\beta}(q) - 1] = 4\pi\rho_o \int_0^{\infty} r[g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(q.r) dr \quad (36)$$

$$r[g_{\alpha\beta}(r) - 1] = \frac{1}{2\pi^2 \rho_o} \int_0^{\infty} q[S_{\alpha\beta}(q) - 1] \sin(q.r) dq \quad (37)$$

11.3. Détermination des nombres de coordinence.

On définit les fonctions de distribution radiales $G_{ab}(r)$, comme la probabilité de trouver un atome b à la distance r d'un atome central a . En notant $dn_{ab}(r)$ le nombre d'atomes b situés dans une couronne sphérique de rayon r et d'épaisseur dr centrée sur un atome a , on obtient :

$$dn_{\alpha\beta}(r) = G_{\alpha\beta}(r) dr = 4\pi r^2 \rho_\beta g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (38)$$

$$G_{\alpha\beta}(r) = 4\pi r^2 x_\beta \rho_o g_{\alpha\beta}(r). \quad (39)$$

Par intégration de la relation (38), on peut déterminer le nombre d'atomes b compris entre une distance r_1 et r_2 d'un atome central a :

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi x_\beta \rho_o \int_{r_1}^{r_2} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (40)$$

Pour un composé cristallin, la fonction de distribution radiale présente un ensemble de pics bien résolus correspondant aux distances caractéristiques du cristal (voir figure 1). La largeur des raies est due, à la taille des régions de cohérence du cristal, aux phénomènes dynamiques et à la résolution de l'appareil. La détermination de l'aire des pics à l'aide de la relation (40) nous permet de connaître exactement le nombre d'atomes situés en une position cristallographique déterminée.

Lorsque l'on étudie un amorphe, le désordre caractéristique de ces matériaux élargit de façon considérable les différents pics (voir figure 1). Si les distributions des premiers et seconds voisins sont encore bien définies, il n'en va pas de

même des pics d'ordre supérieur qui sont la superposition de contributions provenant d'atomes disposés en des positions topologiquement non équivalentes. Il convient d'être très prudent dans l'utilisation des résultats obtenus à partir de la relation (40). Prenons l'exemple du silicium amorphe. Si l'on suppose une variation de la longueur de liaison S_i-S_j de $\pm 0,2 \text{ \AA}$ et une variation de l'angle de liaison de $\pm 10^\circ$, on a un recouvrement important des pics de seconds et troisièmes voisins situés à $3,8 \pm 0,5 \text{ \AA}$ et $4,5 \pm 0,7 \text{ \AA}$. Un traitement plus approfondi de la fonction de distribution est alors nécessaire pour obtenir des informations quantitatives précises.

II.4. Limites de validité

Ces relations reliant l'intensité diffusée au facteur de structure $S(\vec{q})$ ont été utilisées par de nombreux auteurs pour interpréter les expériences de diffusion de rayons X et de neutrons thermiques. Il est, cependant nécessaire d'insister sur les deux principales approximations réalisées pour obtenir ces relations.

Le calcul de la valeur moyenne du terme $\exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r})$ suppose que la taille des échantillons soit suffisante pour que l'on puisse assimiler le pic central à une distribution de Dirac, c'est-à-dire que la taille de l'échantillon soit de dimension très supérieure à la longueur d'onde du rayonnement incident.

En outre, nous n'avons pas discuté le problème des diffusions non élastiques. Leur effet, négligeable dans le cas de la diffusion des rayons X ne l'est plus dans le cas des neutrons thermiques. Une généralisation de la fonction de corrélation de paire permet d'en tenir compte.

II.5.a. Formalisme de Van-Hove

Puisque la masse d'un neutron est du même ordre de grandeur que la masse des noyaux des atomes étudiés, les quantités de mouvement transférées ou reçues sont du même ordre de grandeur que les quantités de mouvement caractéristiques des vibrations

thermiques de translation et de rotation des molécules. C'est pourquoi, à la fonction de distribution de paire $g(\vec{r})$, généralement utilisée pour exprimer les sections efficaces de diffusion, il a fallu substituer une fonction plus générale, $G(r,t)$ qui a été introduite par Van Hove⁽²⁹⁾. Elle décrit la corrélation entre la présence d'une particule en $\vec{r}' + \vec{r}$ à l'instant $t'+t$ et la présence d'une particule en \vec{r}' à l'instant t . Elle est défini de la façon suivante

$$G(r,t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_l \sum_j \int d\vec{r}' \cdot \delta(\vec{r} + \vec{r}_l(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (41)$$

$$= \frac{N}{2\pi^3} \int \exp(i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})) d\vec{q} d\omega$$

Dans le cas où le système diffusant obéit à une statistique de Boltzman de particules discernables, la fonction de corrélation peut se séparer en une partie dite "self" $G_s(r,t)$ qui exprime les corrélations entre une même particule, et une partie dite "distincte" $G_d(r,t)$ qui représente celles entre des particules différentes :

$$G_s(\vec{r},t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \int d\vec{r}' \cdot \delta(\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}') \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (42)$$

$$G_d(\vec{r},t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_{l \neq j} \int d\vec{r}' \cdot \delta(\vec{r} + \vec{r}_l(0) - \vec{r}') \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (43)$$

La section efficace différentielle de diffusion pour les neutrons thermiques s'écrit alors ⁽²⁹⁾:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{b^2 N k}{2\pi\hbar k_0} \int \exp[-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] G(\vec{r},t) d\vec{r} dt \quad (44)$$

Que l'on décompose en une partie cohérente, fonction de $G(r,t)$, définie par Van Hove :

$$\frac{d^2\sigma_{coh.}}{d\Omega dE} = N \frac{\langle b^2 \rangle}{2\pi\hbar} \frac{k}{k_0} \int \exp[-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] G(\vec{r},t) d\vec{r} dt \quad (45)$$

Et une partie incohérente ne faisant intervenir que la partie self $G_s(r,t)$:

$$\frac{d^2\sigma_{inc.}}{d\Omega dE} = N \frac{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2}{2\pi\hbar} \frac{k}{k_0} \int \exp[-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] G_s(\vec{r},t) d\vec{r} dt. \quad (46)$$

Dans les expériences de diffusion utilisant des neutrons thermiques, si l'énergie $\mathcal{E}_0 = \hbar c / \lambda_0$ des neutrons incidents est suffisamment grande devant les transferts d'énergie $e = \hbar \omega$, le vecteur d'onde \vec{k} , pour un angle donné de diffraction 2θ , est, au premier ordre indépendant de l'énergie $\mathcal{E} = \hbar c / \lambda$ des neutrons diffusés. A cet angle correspond une seule valeur de \vec{k} . Cette approximation est appelée approximation statique. Nous avons alors :

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0|.$$

La condition $\hbar \omega \ll \mathcal{E}_0$ est valable dans le cas des neutrons thermiques habituellement utilisés. En effet, pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 1 \text{ \AA}$, on a $\mathcal{E}_0 = 100 \text{ meV}$ et $\hbar \omega < 10 \text{ meV}$. Par intégration sur l'énergie, les relations (45) et (46) deviennent :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{coh.}}}{d\Omega} = N \langle b \rangle^2 \left\{ 1 + \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) g(\vec{r}) d\vec{r} \right\} \quad (47)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{inc.}}}{d\Omega} = N \{ \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \} \quad (48)$$

II.5.b. Limites à l'application de la loi de diffusion

Le formalisme de Van Hove va nous permettre de mettre en évidence les différentes approximations faites pour obtenir la relation entre la fonction de corrélation de paire statique et la section efficace de diffusion cohérente des neutrons thermiques. Tout d'abord, rappelons que pour pouvoir séparer la fonction $G(\vec{r}, t)$ en une partie self et une partie distincte, il est nécessaire que le système étudié obéisse à une statistique de Boltzmann, ce qui est toujours le cas dans les systèmes désordonnés à la température ambiante.

Nous allons maintenant calculer l'importance des diffusions inélastiques dans la détermination des facteurs de structure.

11.6. Corrections à l'approximation statique.

11.6.a. Correction de Placzek

Dans le formalisme de Van Hove⁽²⁹⁾, on peut exprimer la section efficace différentielle de diffusion des neutrons thermiques en fonction du facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \langle b^2 \rangle N \frac{k}{k_0} S(\mathbf{q}, \omega) \quad (49)$$

l'énergie transférée est décrite par l'expression :

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2(k_0^2 - k^2)}{2m} \quad \text{avec } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{et } m \text{ est la masse de l'électron}$$

(h est la constante de Plank).

Dans l'approximation statique, on considère pour les expériences de diffraction habituelles, que l'énergie

$$\epsilon_0 = \frac{k^2}{2m\lambda^2}$$

des neutrons incidents est suffisamment grande devant les transferts d'énergie $\hbar\omega$, pour supposer le module du vecteur de diffusion \vec{k} , pour un angle de diffraction donné, indépendant de l'énergie des neutrons diffusés. Ainsi l'on a :

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{et} \quad |\vec{q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta.$$

On calcule alors la section efficace de diffusion cohérente par unité d'angle solide, par intégration de la section efficace différentielle sur les énergies. Elle est proportionnelle à $S_t(\mathbf{q})$ défini par :

$$S_t(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{q}, \omega) d\omega \quad (50)$$

Expérimentalement, trois limitations s'opposent à la détermination exacte de $S_t(\mathbf{q})$

- 1) Les transferts d'énergie neutron-noyau diffusant ne peuvent pas être supérieurs à l'énergie du neutron incident ;

l'intégration est donc limitée à la fréquence $\omega_M = \frac{\epsilon_0}{\hbar}$.

2) L'efficacité du détecteur $E(q)$ dépend de l'énergie.

3) Les mesures sont réalisées à angle $2q$ constant, si bien que l'intégration ne se fait pas à q constant, mais à q constant.

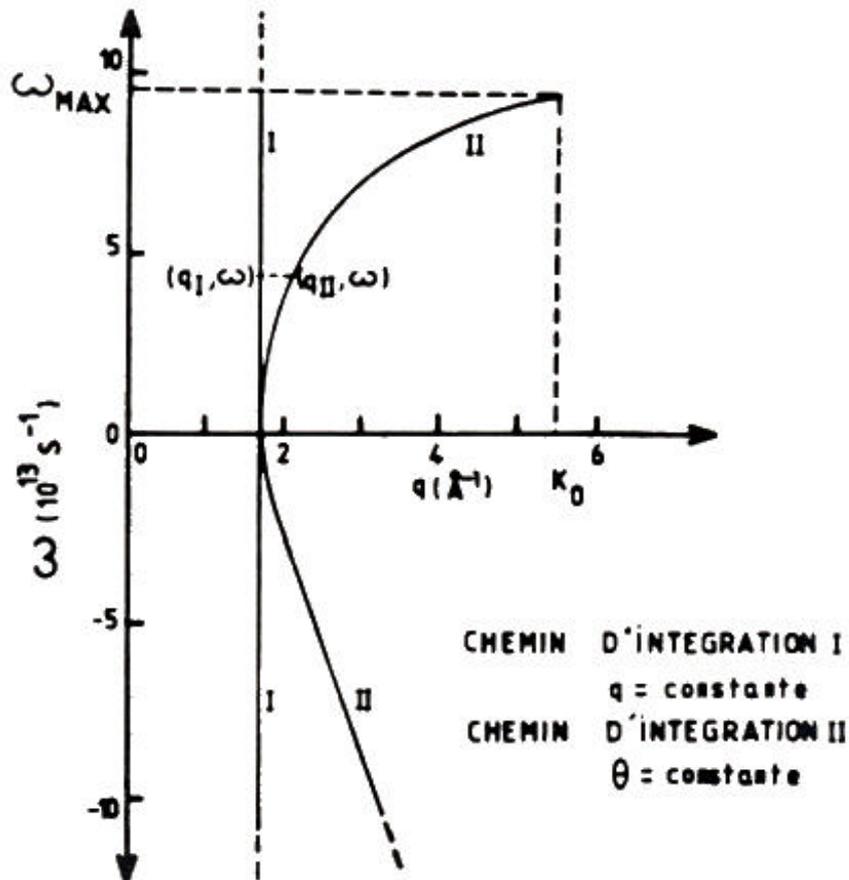


Figure II.6. a) : Chemins d'intégration à q et q constant.

Une mesure ne nous permet donc de déterminer que la quantité suivante

$$S_{\text{exp}}(q) = \int_{-\infty}^{\omega_M} \epsilon(q) \frac{k}{k_0} S(q, \omega) d\omega \quad (51)$$

intégrée à q constant (voir figure II.6. a)

Pour corriger de tous ces écarts à l'approximation statique, nous avons suivi la méthode de Yarnell et al⁽³⁰⁾, qui transforme l'intégrale à q constant, prend en compte la loi d'efficacité du détecteur, et par un développement en série de Taylor au second ordre de $S(q)$ autour de $q = 2k_0 \sin \theta$ permet d'exprimer l'intensité corrigée, en fonction de l'intensité mesurée :

$$I_{\text{corr}}(2\theta) = I_{\text{exp}}(2\theta) - I_{\text{exp}}(\infty) \frac{A - 4B \sin^2 \theta}{1 + A - 4B \sin^2 \theta_M} \quad (52)$$

$I_{\text{exp}}(\mu)$ étant l'intensité mesurée extrapolée à q infini, et $2\theta_M$ la valeur maximale de l'angle de diffraction. Les constantes A et B dépendent de la loi d'efficacité du détecteur $E(k)$, de la masse M du noyau diffusant, de l'énergie E_0 des neutrons incidents, et de la température des atomes diffusants par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \left. \frac{\partial \epsilon(q)}{\partial q} \right|_{q=k_0} & \epsilon_2 &= \left. \frac{\partial^2 \epsilon(q)}{\partial q^2} \right|_{q=k_0} \\ A &= \frac{m}{2M} \frac{k_B T}{\epsilon_0} & B &= \frac{m}{M} \left(C_1 - C_3 \frac{k_B T}{\epsilon_0} \right) \\ \text{avec } C_1 &= 1 + k_0 \frac{\epsilon_1}{2\epsilon} & C_3 &= \frac{3}{4} k_0 \frac{\epsilon_1}{\epsilon} + \frac{1}{4} k_0^2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon} \end{aligned}$$

m est la masse du neutron, k_B la constante de Boltzmann.

$\epsilon_0 = e(k_0)$ est l'efficacité du détecteur à la longueur d'onde utilisée.

II. 6. b. Loi d'efficacité du détecteur

Les multidétecteurs utilisés sont du type proportionnel. Le gaz de détection contenu dans les cellules est du trifluorure de bore ($^{10}\text{BF}_3$) ou de l'hélium trois (^3He). La détection se fait par capture des neutrons, et réaction nucléaire produisant des particules ionisantes. L'efficacité du détecteur est assimilable à celle du processus de capture des neutrons qui suit une loi de la forme :

$$\epsilon(k) = 1 - \exp(-\mu(k)L)$$

$m(k)$ étant le coefficient d'absorption linéaire du gaz de détection, et L la profondeur de détection. La simple utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits, approximation raisonnable à la température ambiante aussi bien pour le $^{10}\text{BF}_3$ sous une pression de 1 bar que pour (^3He) sous 10 bars, associée à et une variation de $m(k)$ inversement proportionnelle à k (linéaire avec la longueur d'onde) nous donne :

$$\epsilon(k) = 1 - \exp\left(-\frac{N}{V_0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \sigma_{\text{abs}}(k_0) \frac{k_0}{k} L\right) \quad (53)$$

avec

N : nombre d'Avogadro
 (P_0, V_0, T_0) : conditions normales du gaz parfait
 (P, T) : pression et température du détecteur
 $\sigma_{\text{abs}}(k_0)$: section efficace de capture des neutrons de vecteur d'onde k_0 .

$e(k)$ se met donc sous la forme :

$$\epsilon(k) = 1 - \exp\left(-a \frac{k_0}{k}\right) \quad (54)$$

avec

$$a = \frac{N}{V_0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \sigma_{\text{abs}}(k_0) L$$

On peut alors calculer les constantes C_1 et C_3 de la correction de Placzek⁽¹¹⁵⁾

$$C_1 = 1 - \frac{a}{2(\exp(a) - 1)} \quad C_3 = \frac{a(1+a)}{4(\exp(a)-1)} \quad (55)$$

II. 6. c. cas des atomes légers

Le calcul de la correction de Placzek effectuée de cette manière est basée sur le développement de la section efficace de diffusion effective, en fonction des moments de $S(q, w)$. Les coefficients de ce développement s'expriment en fonction des

puissances croissantes du rapport R de l'énergie de recul E_{rec} de l'atome diffusant à l'énergie E_0 des neutrons incidents.

(56)

m est la masse du neutron.

$$R = \frac{E_{rec}}{E_0} = \frac{m}{M} \left(\frac{q}{k_0} \right)^2$$

Pour des atomes c la valeur de R devient

importante. Il n'est alors plus possible de continuer à négliger les termes supérieurs du développement. Dans ce cas une approche du problème type Placzek n'est plus valable, et un autre formalisme a été développé par Chieux et al(31) pour réaliser ces corrections. Comme on l'a vu, on sait exprimer le facteur de structure théorique $S_t(q)$ que l'on cherche à déterminer en fonction du facteur de structure dynamique $S(q,w)$ (équation (50)). De même, on sait écrire le facteur de structure expérimentalement mesuré $S_{exp}(q)$ en fonction de $S(q,w)$ (équation (51)). Si l'on connaît $S(q,w)$, on peut déterminer la correction à appliquer à $S_{xp}(q)$ pour obtenir $S_t(q)$. La technique utilisée par Chieux, Boucher et Kouchkovsky consiste à calculer les corrections à utiliser dans le cas d'un système simple connu, et à les appliquer à des systèmes plus compliqués.

Le seul système sur lequel on puisse entièrement déterminer, de manière simple le facteur de structure dynamique, est le gaz de Boltzman. Dans ce cas, chaque atome est libre et indépendant, et on peut calculer la fonction de corrélation $F(q,t)$ (32):

$$F(q,t) = \exp \left[- \frac{q^2}{2M\beta} t(t - i\hbar\beta) \right] \quad (57)$$

avec M : masse de l'atome diffusant et $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Par transformation de Fourier, Copley et Lovesey calculent le facteur de structure dynamique $S(q, \omega)$ ⁽³³⁾

$$S(q, \omega) = \sqrt{\left(\frac{M\beta}{2\pi\hbar^2 q^2}\right)} \exp \left[-\frac{M\beta}{2\hbar^2 q^2} \left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right)^2 \right] \quad (58)$$

Puis, on exprime q^2 en fonction de ω à q constant ⁽³⁴⁾ afin de pouvoir réaliser l'intégration à angle constant de l'équation (51):

$$q^2 = 2k_0^2 \left[1 - \frac{m\omega}{\hbar k_0^2} - \left(1 - \frac{2m\omega}{\hbar k_0^2} \right)^{1/2} \cos\theta \right] \quad (59)$$

En utilisant les équations (58) et (59), on réalise l'intégration numérique des formules (50) et (51). On obtient ainsi les valeurs des facteurs de structure théorique $S_t(q)$ et expérimentale $S_{exp}(q)$. Si on appelle $I_{corr}(q)$ l'intensité après correction, et $I_{exp}(q)$ l'intensité mesurée, on a :

$$\begin{cases} I_{corr}(q) = \gamma S_t(q) \\ I_{exp}(q) = \gamma S_{exp}(q) \end{cases} \quad (60)$$

Le programme de calcul utilisé nous fournit la quantité

$$Ch(q) = \frac{S_{exp}(q)}{S_t(q)} \quad (61)$$

On peut réécrire cette relation sous la forme

$$S_t(q) = S_{exp}(q) \left[1 + \frac{1 - Ch(q)}{Ch(q)} \right]$$

En multipliant par γ on obtient

$$\gamma S_t(q) = \gamma S_{exp}(q) + \gamma S_{exp}(q) \left[\frac{1 - Ch(q)}{Ch(q)} \right]$$

Ce qui d'après les relations (60) et (61) correspond à :

$$I_{corr}(q) = I_{exp}(q) + \gamma S_t(q) [1 - Ch(q)]$$

Dans le cas d'un gaz de Boltzman sans interaction, on n'a pas de corrélation entre les atomes, ce qui se traduit par $S_t(q) = S_t(\mu)$.

On peut également écrire $\gamma = \frac{I_{exp}(\infty)}{S_{exp}(\infty)}$.

En plaçant les relations précédentes dans l'équation définissant $I_{corr}(Q)$ et en utilisant la relation (61) on obtient :

$$I_{corr}(q) = I_{exp}(q) + \frac{I_{exp}(\infty)}{Ch(\infty)} [1 - Ch(q)] \quad (62)$$

Avec $S_{exp}(\mu)$, $S_t(\mu)$, $Ch(\mu)$ et $I_{exp}(\mu)$, les facteurs de structure calculés et leur rapport, ainsi que l'intensité mesurée, extrapolés à q infini. On obtient ainsi l'expression de l'intensité corrigée qui ne dépend que de l'intensité mesurée, de la température, et de la masse de l'atome diffusant.

La technique de correction ainsi développée n'est valable, on l'a vu, que dans le cas de systèmes très simples, dans lesquels les atomes peuvent être considérés comme indépendants les uns des autres. L'approximation de Chieux a été d'appliquer ce formalisme à d'autres systèmes. Mais du fait des interactions atomiques, la mobilité des atomes se trouve réduite. Tout se passe donc comme si lors des interactions avec les neutrons, les atomes diffusants possédaient une masse effective plus importante que leur masse réelle. Par rapport au formalisme de Placzek, il s'agit d'un paramètre supplémentaire à déterminer.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, sa masse effective dépend beaucoup de la façon dont il est lié, et peut présenter un écart important avec la masse réelle. Il n'existe actuellement aucun moyen permettant de calculer cet écart. Cela supposerait en effet de connaître les liaisons atomiques mises en jeu, donc l'ordre local que l'on cherche à déterminer. Dans notre cas, nous l'avons obtenu en utilisant une procédure d'essais et erreur basée sur le fait qu'après corrections, la fonction $q[S(q)-1]$ oscille régulièrement autour de 0, du moins pour des valeurs de q suffisamment grandes.

Malgré l'imprécision provenant de l'incertitude sur la détermination de la masse effective, l'application de ce formalisme, dans le cas des atomes légers, conduit à de meilleurs résultats que ceux obtenus en utilisant la formulation de Placzek.

III. L'EXAFS

III. 1. Présentation de la technique expérimentale

Au début des années 1970, E. Stern, F. Lytle, et D. Sayer⁽³⁵⁾ proposent une nouvelle interprétation des "oscillations de Kronig" connues depuis les années 1930. En effet, si l'on trace, avec une précision suffisante, le coefficient d'absorption μ d'un élément autour d'un seuil caractéristique, seuils K ou L par exemple. on se rend compte que le saut brutal au niveau du seuil est suivi d'une décroissance non monotone. La valeur de μ présente des oscillations amorties jusqu'à plusieurs centaines d'électron-Volts au delà du seuil. Le mérite de Stern, Sayers et Lytle est d'avoir réalisé et quantifié la relation qui existe entre ces oscillations du coefficient d'absorption après le seuil, et l'existence d'un ordre local défini autour de l'atome ayant absorbé le photon X.

A peu près simultanément, une considérable amélioration des moyens expérimentaux était apportée par l'utilisation du rayonnement synchrotron qui représente une source de rayons X d'une puissance élevée d'une divergence naturelle faible, et d'un spectre en fréquences large et continu.

III. 2. Interprétation physique

Je présenterai dans ce paragraphe, un formalisme mathématique simplifié par comparaison à l'interprétation complète de P.A. Lee et J.B. Pendry⁽³⁶⁾, mais qui cependant, correspond à une expression communément utilisée dans l'analyse des résultats d'EXAFS.

Les oscillations du coefficient d'absorption μ au delà du seuil, sont dues à un phénomène d'interférence entre la fonction d'onde du photon-électron éjecté par l'atome au cours de la transition, et la partie rétro-diffusée par les atomes voisins. Ces modulations se superposent donc à une valeur monotone du coefficient d'absorption μ_0 . Nous nous intéressons donc à la variation en fonction de l'énergie E du photoélectron éjecté de la quantité

$$\chi(E) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}.$$

Le coefficient m est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\mu = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle i | H | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad (63)$$

soit donc :

$$\mu \propto |\langle i | H | f \rangle|^2 n(E)$$

où $n(E)$ est la densité d'états du photoélectron d'énergie E , H est l'hamiltonien décrivant une absorption dipolaire électrique, $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont respectivement l'état initial (état $1s$ atomique dans le cas d'un seuil K) et final du photoélectron. A la densité d'états $n(E)$ du photoélectron, on peut associer un vecteur d'onde k :

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (64)$$

Les modulations de m sont dues à celles de $|f\rangle$ qui contient une partie diffusion, alors que $|i\rangle$ est un état atomique profond. On peut écrire $|f\rangle$ sous la forme d'une partie "atomique" $|f_0\rangle$ et d'une composante diffusée par les voisins $|\delta f\rangle$:

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\delta f\rangle$$

En développant m au second ordre on obtient alors pour c (119) :

$$x = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = 2 R_c \frac{(\langle i | H | \delta f \rangle^*)}{(\langle i | H | f_0 \rangle^*)} \quad (65)$$

En utilisant l'hypothèse simplificatrice d'une onde plane pour le photoélectron issu d'un état $1s$ (seuil K) nous pouvons exprimer $|\delta f\rangle$ dans le cas de la rétrodiffusion par un seul atome

$$|\delta f\rangle = |f_0\rangle \frac{i}{2kR^2} |f(\pi)| e^{i(2kR + 2\delta_1 + \varphi)} \quad (66)$$

avec : R la distance inter-atomique

d_1 le déphasage subi par l'électron de la part du cortège électronique de l'atome central.

$f(p)$ la fonction de rétrodiffusion qui introduit un déphasage j .

En plaçant dans l'équation (65) on obtient C :

$$\chi(k) = - \frac{1}{kR^2} |f(\pi)| \sin(2kR + 2\delta_1 + \varphi). \quad (67)$$

Cette expression des modulations du coefficient d'absorption autour de sa valeur moyenne atomique doit être complétée pour tenir compte de l'ensemble de l'environnement de l'atome central. Si l'on suppose la présence de N_j atomes de type j à une distance R_j , l'expression de $C(k)$ doit être sommée sur cet indice j . De plus, en raison de l'existence de désordre thermique ou structural, les distances R_j sont susceptibles de fluctuations autour de leur valeur moyenne. L'effet de ce désordre sur l'amplitude des oscillations peut être décrit, comme en diffraction X, par un terme Debye-Waller en $\exp(-2 S_j^2 k^2)$.

Un terme d'amortissement multiplicatif du type $\exp[-2R/l(k)]$ doit également être ajouté afin de rendre compte des processus inélastiques qui éliminent le photoélectron après un libre parcours moyen $l(k)$. La formule générale exprimant les modulations EXAFS $C(E)$ du coefficient d'absorption au delà du seuil, autour de sa valeur atomique m_0 s'écrit alors :

$$\chi(E) = - \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/l} |f_j(\pi)| \sin(2kR_j + 2\delta_1 + \varphi_j) \quad (68)$$

où autour de l'atome central, N_j atomes de type j sont à la distance R_j , possédant un pouvoir rétrodiffuseur $f_j(p)$, l'énergie E du photoélectron étant lié au vecteur d'onde k par $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

On pose $y = 2d_1 + j$.

III.3. Extraction des données structurales.

La formule précédente contient 2 types de termes

- des termes dits "électroniques" : $f(p), d_1, l$, qui sont seulement dépendants du type d'atome considéré, à travers les déphasages, mais non leur arrangement mutuel.

- des termes dits "structuraux" : N_j, S, R , liés à la structure des voisins autour de l'atome central.

Si, à l'aide d'une méthode quelconque, on connaît les termes de type "électronique", alors le signal EXAFS est directement lié, par une relation mathématique simple, à la structure spatiale des atomes. Ainsi, en utilisant l'hypothèse d'une variation linéaire de y en fonction de k ($y(k) = ak + b$), Stern, Sayers et Lytle (63) ont obtenu par transformation de Fourier, une fonction de répartition dans l'espace des distances qui présente des pics situés à des distances $R-a$. L'amplitude de la transformée de Fourier du signal EXAFS est donc intimement liée à la fonction de distribution radiale de l'échantillon.

111.4. Limitation de la méthode

La formule EXAFS a été obtenue en utilisant le formalisme des ondes planes pour décrire la partie rétrodiffusée de la fonction d'onde du photoélectron émis. Il a été montré que cette approximation se détériore lorsque k , ou le numéro atomique Z de l'élément diminue⁽³⁷⁾. Dans ce cas, un calcul complet faisant appel à la théorie des ondes sphériques est préférable.⁽³⁸⁾

La théorie développée ne prend en compte que les diffusions simples. En réalité, il se produit bien entendu des diffusions multiples. L'importance relative des deux phénomènes peut être estimée en comparant les trajets du photoélectron dans les deux cas. En se reportant à la figure 5, nous avons une distance parcourue $l_1 = 2r_1$ dans le cas d'une diffusion simple et $l_2 = r_1 + r_2 + r_3$ pour une double diffusion. Comme on peut le constater, l_2 est largement supérieur

à l_1 . Du fait de l'amortissement en $\exp(-2R/l(k))$ l'importance des diffusions multiples correspondant à des trajets l_2 longs sera faible (39). Si ceci est bien vérifié pour les grandes valeurs de k , ce n'est plus vrai dans les premières dizaines d'électron-Volt après le seuil, où le libre parcours moyen $l(k)$ du photoélectron croît considérablement. Des corrections importantes et délicates doivent être apportées aux mesures si l'on désire utiliser cette gamme en énergie⁽⁴⁰⁾

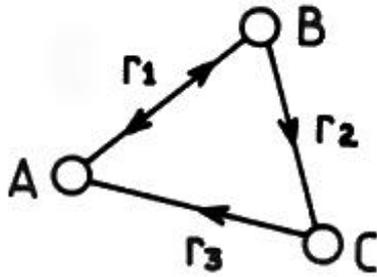


Figure 5. Illustration d'un cas de diffusion simple ($r_1 - r_2$) et d'un cas de diffusion multiple ($r_1 - r_2 - r_3$)

En fait, les différentes corrections qu'il faudrait apporter à la formulation simple de l'EXAFS voient leur influence en général limitée à un domaine d'énergie proche du seuil. En éliminant cette partie du spectre à l'analyse, d'excellents résultats peuvent être obtenus en utilisant cette technique.

IV. PREPARATION DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

A la température ambiante, le silicium se trouve cristallisé en un réseau stable de type diamant. Au dessus de sa température de fusion de 1685 K, on obtient un liquide dans lequel l'arrangement de la première couche atomique reste relativement bien défini, mais où, du fait de l'agitation thermique, il n'existe plus aucun ordre à plus grande distance. Lors de la cristallisation, un réarrangement se produit, et les atomes se placent dans les positions énergiquement les plus favorables. Si le refroidissement est très rapide, de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} deg./sec., seules des réorganisations locales peuvent se produire. On obtient alors un matériau amorphe présentant un ordre atomique bien défini sur les couches des premiers voisins, et une absence totale de corrélations entre les positions des atomes éloignés. Plusieurs techniques d'élaboration sont actuellement en cours de développement dans les laboratoires mondiaux. Afin d'obtenir des trempes suffisamment rapides, la plupart font appel à des méthodes de dépôt en film mince directement à partir de la phase vapeur.

IV.1. la pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique est d'arracher les atomes d'une cible de silicium par bombardement. Si l'on travaille sous vide, les atomes libérés ont une trajectoire rectiligne et viennent se déposer sur les surfaces qu'ils rencontrent. La meilleure efficacité de dépôt est obtenue lorsque la cible et le substrat sont disposés face à face. Deux électrodes, enveloppant respectivement la cible et le substrat, sont soumises à un champ électrique élevé et entretiennent ainsi un plasma de gaz rare. Les ions du plasma sont accélérés vers la cible qu'ils bombardent. (Voir figure 6). L'efficacité du système peut-être augmenté en disposant des aimants à l'arrière de la cible. Le champ magnétique ainsi créé, en piégeant les électrons, facilite l'ionisation des atomes du plasma, donc l'efficacité du bombardement de la cible.

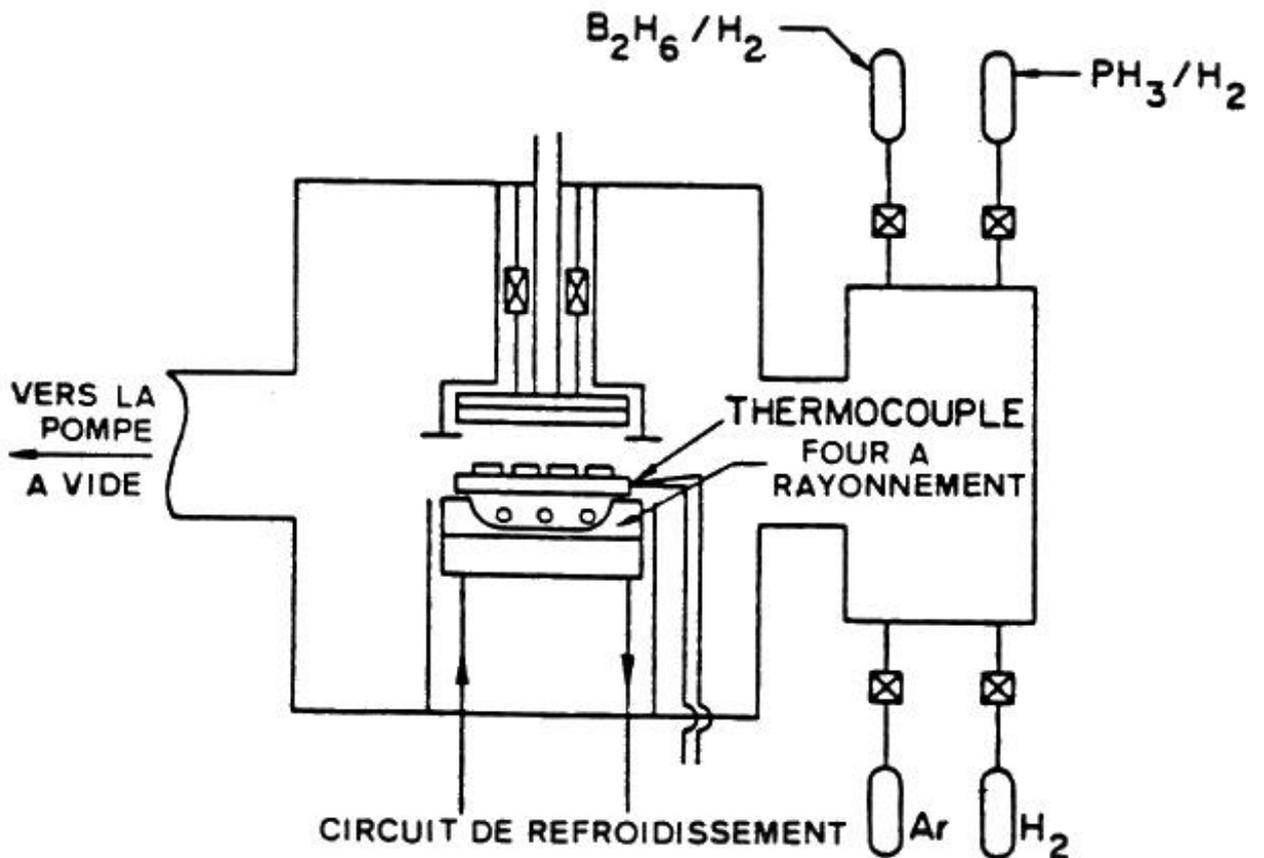


Figure 6 Schéma du dispositif de pulvérisation cathodique

L'obtention d'un matériau hydrogéné se fait en ajoutant de l'hydrogène dans le gaz rare du plasma. Lors du bombardement de la cible, il se forme des groupements Si-H_x (avec x de 1 à 3) (41) qui se déposent ensuite sur le substrat. Le dopage s'effectue de la même façon lors de la fabrication de la couche en introduisant dans le plasma du diborane (B_2H_6) pour un dopage p et de la phosphine (PH_3) pour un dopage n.

Un contrôle rigoureux du plasma, ainsi que du bombardement de la cible est nécessaire pour l'obtention d'un matériau présentant de bonnes caractéristiques électroniques. Différents paramètres caractérisant la décharge doivent ainsi être optimisés

- la nature et la pureté de la cible,
- la température de la cible,
- la nature du substrat,

- la polarisation et le déphasage du substrat,
- la température du substrat,
- les dimensions géométriques du réacteur,
- la pression et le flux des gaz,
- la puissance et la fréquence du courant de maintien de la décharge,
- l'adaptation d'impédance de la décharge,
- le temps du dépôt.

Bien que de nombreux travaux aient été effectués sur le silicium amorphe hydrogéné préparé par cette technique⁽⁴²⁾, le grand nombre de paramètres entrant en jeu dans la réalisation des dépôts rend les comparaisons difficiles entre des préparations différentes. Les échantillons nécessaires aux mesures de diffusion de neutrons ont été réalisés en utilisant cette méthode. Ils ont été réalisés dans le cadre d'une coopération avec André Chenevas-Paule du LETI à Grenoble. Les paramètres de dépôt standard de ce laboratoire ont été utilisés afin de pouvoir bénéficier des autres caractérisations effectuées sur des échantillons préparés de manière identique⁽⁴³⁾.

- température du substrat : 400°C,
- pression partielle d'argon : 0.75 10⁻² Torr,
- puissance injectée : 250 W,
- type du substrat : Molybdène,
- tension appliquée : 1.9 KV,
- fréquence : 15 Mhz.

Dans ces conditions, la vitesse de dépôt s'élève à 1.2 nm/h. Afin d'obtenir la masse d'échantillon nécessaire à la réalisation des expériences (1 g environ) , une épaisseur de 100 nm est indispensable, ce qui correspond à environ 4 jours de dépôt par échantillon.

IV.2. La décharge luminescente ou décomposition de silane

Si la pulvérisation cathodique est une technique d'une grande souplesse d'utilisation, elle présente toutefois l'inconvénient de soumettre la surface de croissance à un fort bombardement ionique.

Une autre technique, plus largement utilisée pour obtenir du silicium amorphe, ne présente pas cette caractéristique. C'est la décomposition de silane assistée par plasma.

Le principe de fonctionnement est la décomposition d'un gaz réactif, le silane SiH_4 , par un plasma créé par un champ électrique de fréquence élevée. La décharge ainsi créée conduit à l'éclatement des molécules de silane en espèces ioniques qui se déposent sur les parois proches. Par rapport à la pulvérisation cathodique, la suppression de la cible permet de réaliser des réacteurs de dépôt de formes et de géométries très variées (voir figures 7a et 7b). L'absence de tension accélératrice élevée simplifie la mise en oeuvre. Le dopage est réalisé comme précédemment, par l'introduction de gaz hydrogénés dans le plasma. Du fait de la présence de silane dans la décharge, cette méthode ne permet pas la réalisation directe de silicium amorphe sans hydrogène.

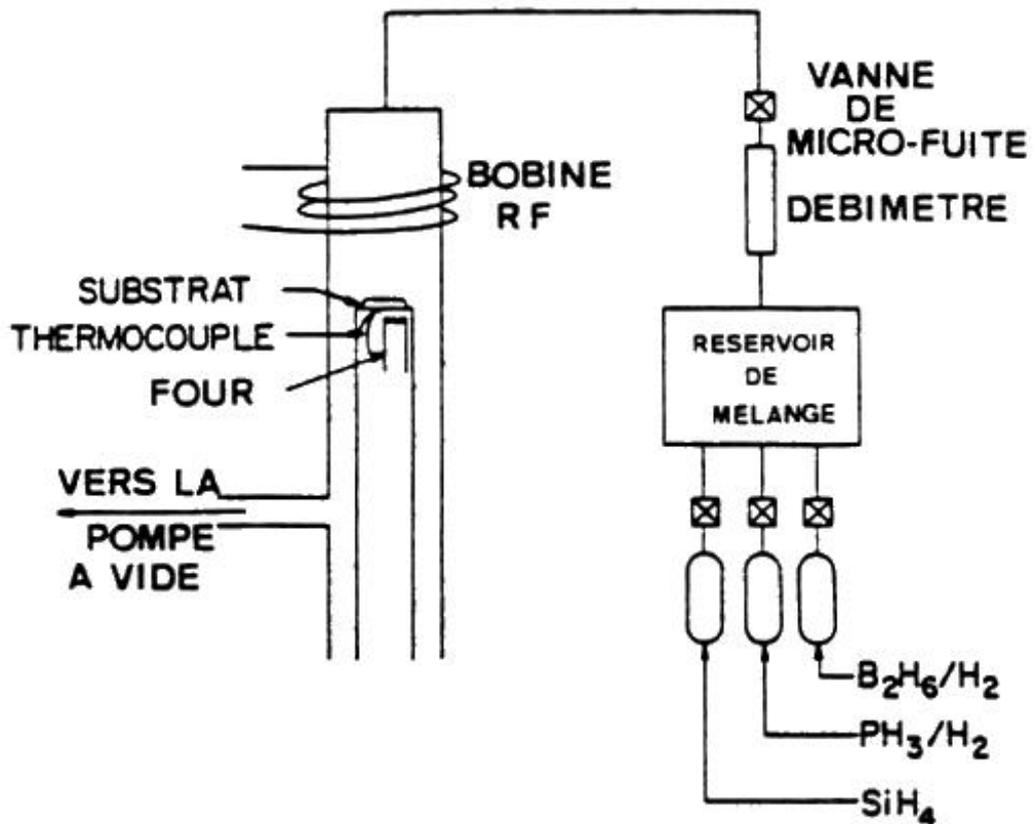


Figure 7. a. Schéma du dispositif de décomposition de silane (SiH_4) assistée par plasma en géométrie inductive.

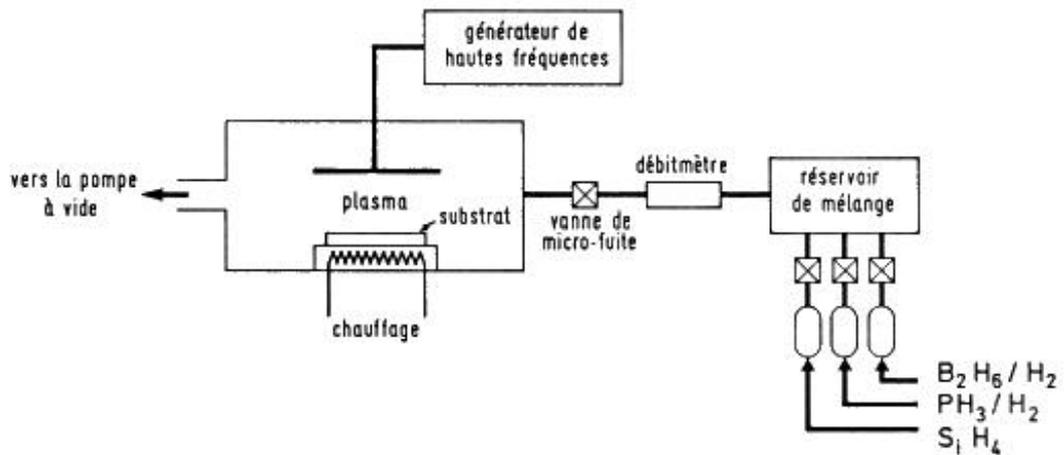


Figure 7.b. Schéma du dispositif de décomposition de silane (SiH_4) assistée par plasma en géométrie capacitive.

C'est en utilisant cette méthode que Spear et Le Comber ont obtenu les premiers semiconducteurs amorphes en 1975⁽²⁰⁾. De plus, depuis cette date, les matériaux possédant les meilleures propriétés électroniques ont tous été réalisés de cette façon⁽⁴⁴⁾. Cette méthode n'induisant que de faibles contraintes géométriques dans le dessin des réacteurs de dépôt, des prototypes destinés à des chaînes de fabrications industrielles ont facilement pu être conçus. Il en existe en fonctionnement au Japon, aux Etats Unis et en France à la Solems⁽⁴⁵⁾.

IV.3. La décomposition thermique

Dans un tel système, un courant continu de silane est décomposé thermiquement, et vient se déposer sur un substrat (figure 8). Afin de pouvoir faire varier la température du dépôt, le substrat peut être refroidi. Ce système fonctionne, soit à basse pression, soit à la pression atmosphérique. Dans ce cas, le silane est dilué dans un autre gaz (H_2 , Ar ou N_2) afin d'en réduire la pression partielle, et diminuer les phénomènes de nucléation homogène de polymères solides.

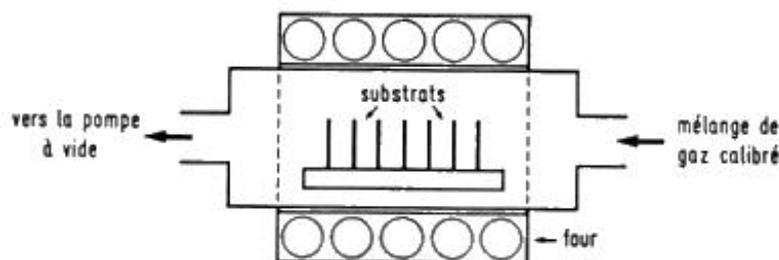


Figure 8. Schéma d'un réacteur de décomposition thermique.

Lorsque des températures de substrat élevées sont utilisées (500 à 600°C), la concentration en hydrogène du matériau formé est très faible « 1% ». Le nombre de liaisons pendantes non saturées étant alors considérable, le matériau ne peut être utilisé pour la réalisation de dispositifs électroniques. Une post-hydrogénation est nécessaire afin de réduire le nombre de ces défauts. Elle n'est cependant actuellement pas encore assez efficace pour obtenir un matériau de bonne qualité.

En travaillant à des températures plus faibles de l'ordre de 300°C, on arrive à obtenir une concentration en hydrogène de l'ordre de 8%. Une post-hydrogénation reste toutefois indispensable car des concentrations allant jusqu'à 15% sont nécessaires pour obtenir de bonnes propriétés électroniques.

Cette technique a été développée par la Thomson-CSF⁽⁴⁶⁾ car elle présente l'avantage de permettre une industrialisation aisée du fait des procédés relativement simples mis en oeuvre.

V. Expériences de diffusion de neutrons

V.1. Choix de l'appareil

Le but de cette étude est la détermination précise des fonctions de distribution de paire, $g(r)$, pour des distances inter-atomiques comprises entre 0,5 Å et 10 Å environ. Les $g(r)$ sont obtenus par transformée de Fourier des facteurs de structure $S(q)$ (voir II.1). Afin de minimiser les incertitudes du calcul, nous devons mesurer le $S(q)$ aussi précisément que possible sur une gamme de vecteurs de diffusion la plus étendue possible (voir II.6.a.).

Il existe en France deux spectromètres de type 2 axes permettant de telles études. Il s'agit du spectromètre 7C2 installé au Laboratoire Léon Brillouin sur le réacteur Orphée à Saclay, et du spectromètre D4B de l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Les deux appareils sont assez semblables. Ayant effectué mon travail de thèse au L.L.B à Saclay, je me limiterai à une description détaillée du spectromètre 7C2 et je décrirai plus brièvement D4B.

V.1.a. Description générale du spectromètre 7C2

Il s'agit d'un spectromètre de diffusion élastique de type 2 axes. La source de neutrons thermiques est constituée par le cœur du réacteur qui fournit un spectre étendu, décrit par la courbe 1 de la figure 9. Afin d'augmenter le flux de neutrons de courte longueur d'onde disponible (courbe 2 figure 9) l'appareil est installé sur un canal visant une source chaude (bloc de graphite porté à 1110°C) disposée près du cœur.

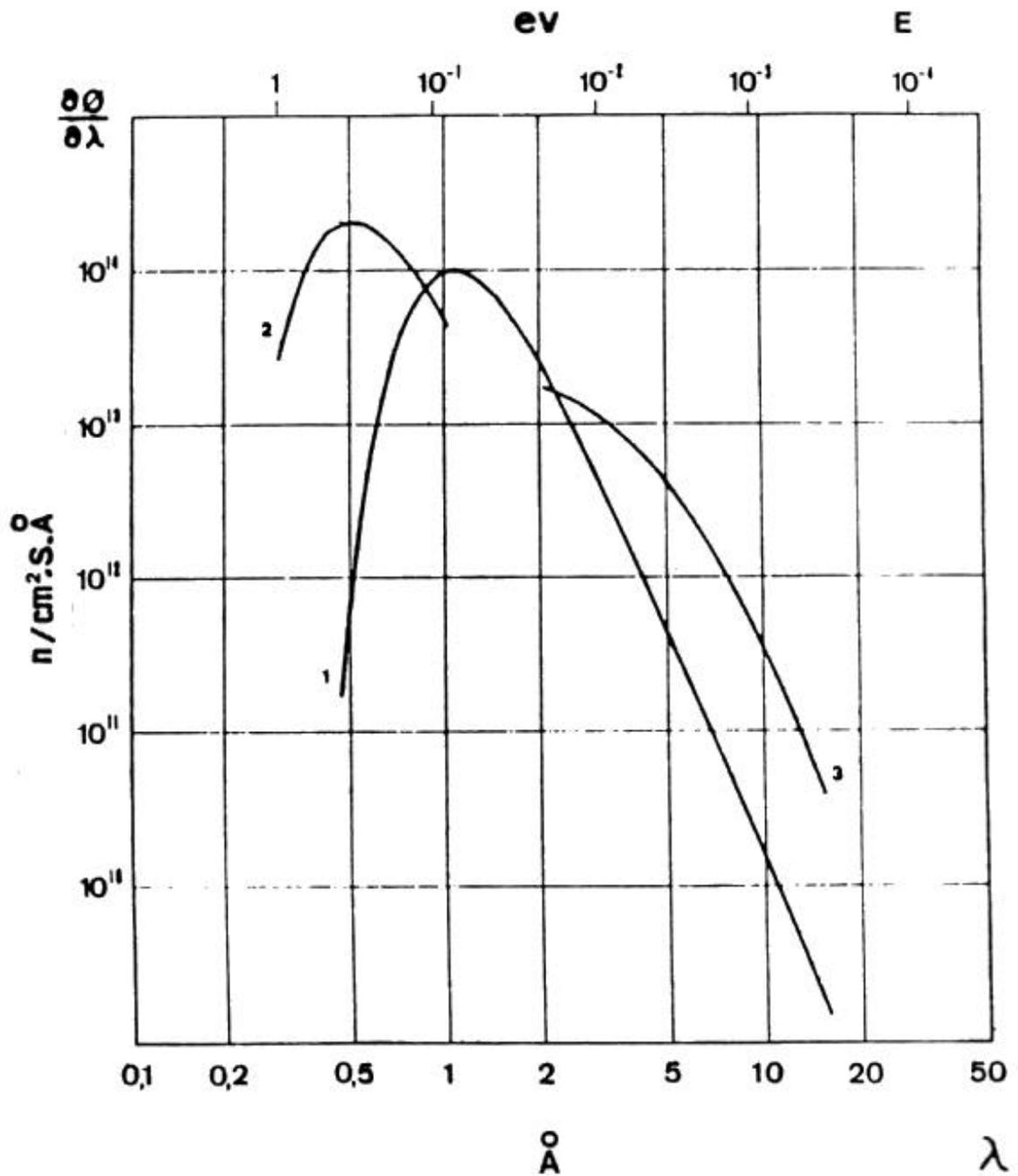


Figure 9. Répartition spectrale des neutrons calculée pour

- 1 la source thermique
- 2 la source chaude
- 3 la source froide

Un système de 3 monocristaux de quelques degrés de mosaïque permet de sélectionner dans le spectre blanc une tranche de longueur d'onde avec une résolution $\Delta\lambda/\lambda$ de l'ordre de 5%. Ces monochromateurs, automatiquement interchangeable, permettent d'obtenir en maintenant fixe la direction du faisceau, les 3 longueurs d'ondes suivantes 1,1 Å, 0,7 Å et 0,6 Å (voir figure 10).

Le faisceau arrive ensuite sur l'échantillon disposé dans une enceinte à vide. Des dispositifs de conditionnement (cryostat, four, bobines) permettent de réaliser des expériences entre 1,5 K et 1500 K de même que des mesures sous champ magnétique⁽⁴⁷⁾.

La détection des neutrons diffusés est assurée par un multidétecteur (compteur proportionnel au trifluorure de bore) constitué d'une matrice polygonale de 640 cellules au pas de 0,2 degré. L'angle d'ouverture utile est de 128 degrés, ceci permet d'obtenir un spectre entier en une seule mesure sans aucun déplacement du détecteur. L'acquisition des données ainsi que le pilotage de l'appareil s'effectue, par l'intermédiaire de cartes à microprocesseur, à l'aide d'un micro-ordinateur Victor S1. Le stockage ainsi que les premiers traitements sont également réalisés par le Victor S1. Les spectres ainsi traités sont ensuite transférés sur un ordinateur CII-HB-Mini 6 qui permet d'effectuer des calculs ultérieurs.

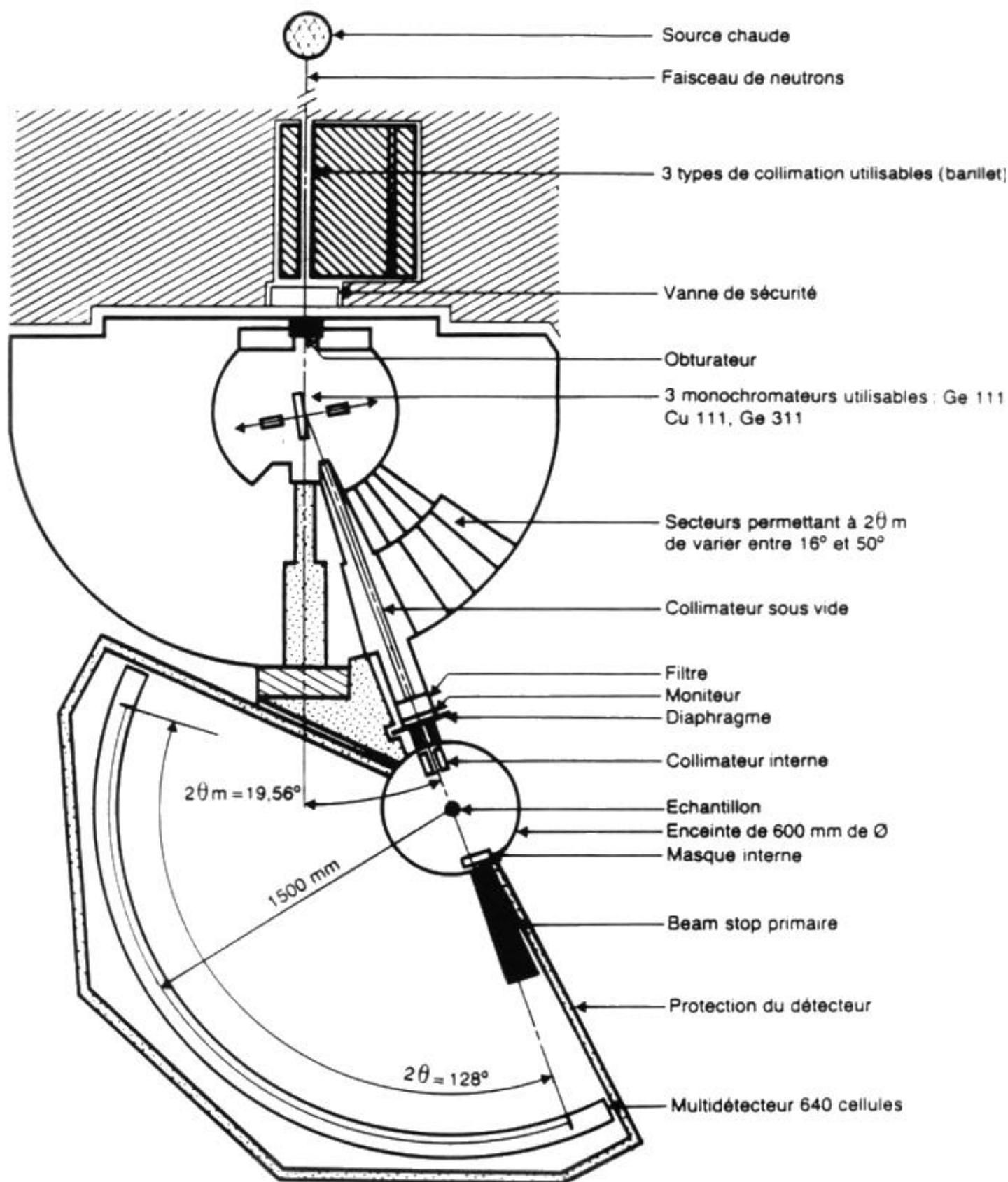


Figure 10. Schéma d'ensemble du diffractomètre 7C2

V. 1. b. Choix de la longueur d'onde

Du fait de la géométrie de l'appareil, le vecteur de diffusion

$$Q_{max} = \frac{4 \pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_{max}}{2} \quad (69)$$

avec λ : longueur d'onde incidente

$$\theta_{max} = 128^\circ .$$

Pour atteindre un Q_{max} le plus élevé possible, il est nécessaire d'utiliser la longueur d'onde la plus courte. Mais, comme on l'a vu (figure 9), le flux disponible au niveau de l'échantillon varie de façon sensible avec la longueur d'onde choisie. De plus, l'efficacité du détecteur dépendant fortement de λ , le paramètre important à prendre en compte pour la prévision des expériences n'est pas le flux sur l'échantillon, mais le produit du flux par l'efficacité de détection. Ces différentes valeurs sont reportées sur le tableau 1. On constate alors que sur 7C2, des expériences réalisées à 1,1 Å et à 0,7 Å conduisent à des taux de comptages similaires, alors qu'ils sont dix fois plus faibles si l'on travaille à 0,6 Å.

Dans le cas de nos expériences, où les conditions d'élaboration font que l'on dispose de petits échantillons, de surcroît diffusant peu, le choix de la longueur d'onde de 0,7 Å s'impose si l'on désire obtenir une statistique de comptage suffisante.

	$\lambda(\text{\AA})$	$\Delta\lambda\lambda$	domaine en $q(\text{\AA}^{-1})$	Flux $\text{nxcm}^{-2}\text{xs}^{-1}$	efficacité de détection	flux x efficacité	bruit de fond {coups/heure}	Vanadium $\text{\AA}5\text{mm h}=50\text{mm}$
7C2	1, 1	0, 035	0, 2 à 10	$2, 9 \cdot 10^6$	0, 27	0, 78	8760	27800
	0, 7	0, 05	4, 3 à 16	$4, 5 \cdot 10^6$	0, 18	0, 81	1560	29150
	0, 6	0, 07	0, 4 à 19	$0, 6 \cdot 10^6$	0, 15	0, 09	400	2460
D4B	0, 7	0, 02	0, 3 à 26	$2 \cdot 10^7$	0, 94	18, 80	500	410 450*
	0, 5	0, 03	0, 4 à 22	10^7	0, 88	8, 80	240	121 350*

*Tableau I : Caractéristiques comparées des spectromètres 7C2 et D4B.
(Détecteurs positionnés à 75 cm de l'échantillon pour D4b)*

* L'ouverture des 2 compteurs n'étant que de $12,8^\circ$ chacun, l'obtention d'un spectre complet se réalise à l'aide d'une moyenne de 5 comptages successifs.

V. 1. c. Monitoring

Un moniteur de neutrons constitué d'une chambre à fission d' U235, disposé entre le monochromateur et l'échantillon permet de s'affranchir des fluctuations de puissance du réacteur en travaillant à nombre de neutrons constant pour une expérience donnée. Un deuxième moniteur, identique au premier, placé sensiblement au même endroit, autorise la poursuite de l'expérience en cas de défaillance du premier. Il permet également d'apprécier la précision de la méthode de monitoring, paramètre essentiel compte tenu de l'extrême précision statistique requise pour la détermination de fonctions partielles significatives.

V. 1. d. Diminution du bruit de fond

Un soin tout particulier a été apporté à la réduction du bruit de fond sur cet appareil. En effet, chaque cellule du multidétecteur devant avoir une vision directe et constante de l'échantillon tout au long de l'expérience, une collimation efficace des neutrons diffusés est difficilement réalisable. Leur angle de détection est très ouvert, de l'ordre de 180° . Les nombreux rayonnements parasites provenant de toutes les directions de l'espace sont ainsi détectés et ils augmentent considérablement le bruit de fond. La seule façon de se protéger efficacement consiste à disposer le détecteur ainsi que l'échantillon à l'intérieur d'une grande protection absorbante, possédant un minimum d'ouvertures. Elle est constituée d'une épaisse couche de polyéthylène de 10 cm d'épaisseur, enveloppant l'appareil, chargée de thermaliser les neutrons rapides parasites, puis d'une couche plus fine, de carbure de bore (B_4C) qui absorbe les neutrons thermiques. Les feuilles de B_4C absorbent également les neutrons diffusés par l'échantillon dans d'autres directions que celles des cellules de détection.

Une bonne définition du faisceau permet également de diminuer le bruit de fond en évitant les diffusions parasites. C'est pourquoi l'ensemble du trajet monochromateur - échantillon est parfaitement collimaté (voir figure 10). Afin de minimiser la divergence du faisceau due aux diffusions sur les atomes de l'air (vapeur d'eau essentiellement), l'ensemble de ce trajet est sous vide primaire. Pour la

vide de 600 mm de diamètre. De plus la taille du faisceau peut être adaptée à la taille des échantillons.

Un absorbant interne disposé sur le trajet des neutrons, juste après l'échantillon les empêche d'atteindre les parois de l'enceinte et supprime ainsi une source de bruit de fond. Un deuxième absorbant situé à l'extérieur de l'enceinte a pour tâche d'arrêter les neutrons de grande énergie qui seraient parvenus à traverser le premier barrage. Une description plus détaillée de l'appareil se trouve dans la référence 48.

V.I.e. Le spectromètre $D_4 B$

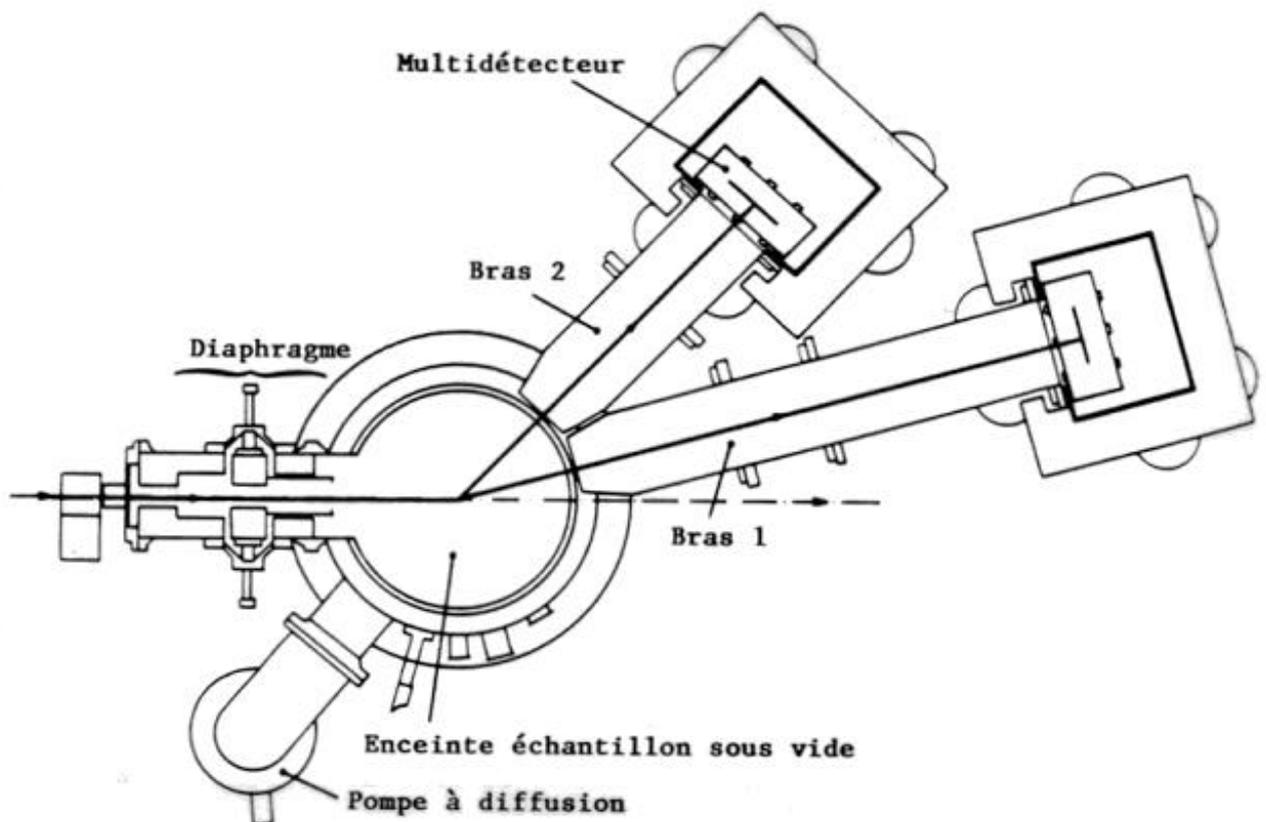


Figure 11. Schéma du diffractomètre $D_4 B$

Le spectromètre D,B est similaire à celui installé sur 7C2. Il est disposé sur la source chaude du réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin à Grenoble. La détection des neutrons diffusés n'y est pas assurée par un seul multidétecteur de type "banane", mais par deux petits multicompteurs de 64 cellules chacun, remplis par 10 bars d'hélium 3. Les deux détecteurs peuvent se déplacer séparément autour de l'échantillon, et la distance échantillon-détecteur peut être de 1,5 m ou 0,75 m (voir figure 11). La largeur de chaque cellule est de 2,5 mm, ce qui correspond à un pas angulaire de 0,2 degrés pour la position située à 0,75 m.

Le choix de petits compteurs à hélium a permis de réaliser des protections compactes, très efficaces du fait de leur faible ouverture vers l'échantillon. Ceci explique le niveau de bruit de fond plus faible de cet appareil malgré un flux de neutrons incidents sur l'échantillon supérieur. Ce flux important, associé à la grande efficacité des détecteurs permet d'obtenir pour une expérience donnée des taux de comptage élevés malgré l'impossibilité d'enregistrer tout le spectre en un seul positionnement (voir Tableau I).

Les échantillons dont nous disposons étant de très petite taille, seule la mise au point des expériences a pu être réalisée à Saclay. L'utilisation du spectromètre de l'I.L.L. a été indispensable afin d'avoir des temps de comptage réalistes.

V.2. Dispersion de l'efficacité des cellules

Dans un multidétecteur, chaque cellule est différente tant du point de vue de sa géométrie que des hautes tensions appliquées. De ce fait, on observe une variation dans l'efficacité de détection d'une cellule à l'autre. Ce phénomène est particulièrement mis en évidence lorsque l'on regarde le spectre d'un diffuseur isotrope comme le vanadium (figure 12). On observe une dispersion des comptages de ± 5 environ autour d'une valeur moyenne.

Par contre, si l'on calcule le rapport de deux spectres d'un même échantillon réalisés dans les mêmes conditions, mais mesurés à plusieurs jours d'intervalles, on constate que la dispersion des résultats d'une cellule à l'autre est beaucoup plus faible, et est de

l'ordre de l'erreur statistique, c'est-à-dire $\pm \frac{N}{\sqrt{N}}$ où N est le comptage moyen sur une cellule (voir figure 13). L'efficacité des cellules varie peu avec le temps. On peut donc minimiser la dispersion des comptages des spectres expérimentaux en corrigeant les variations d'efficacité des cellules les unes par rapport aux autres. La méthode retenue est celle déjà utilisée par P. Convert⁽⁴⁹⁾ : on compare le spectre d'un diffuseur isotrope, le vanadium, mesuré avec un compteur simple que l'on a déplacé, à celui mesuré avec le multidétecteur. On obtient ainsi ϵ_i , l'efficacité de la cellule i .

$$\epsilon_i = \frac{N_i}{N_m} \frac{N_c}{N_c} \quad (70)$$

avec N_c et N_m les comptages moyens obtenus avec le monocompteur et le multidétecteur respectivement

N_m le comptage de la cellule i du multidétecteur.

N_i le comptage du monocompteur à la position de la cellule i

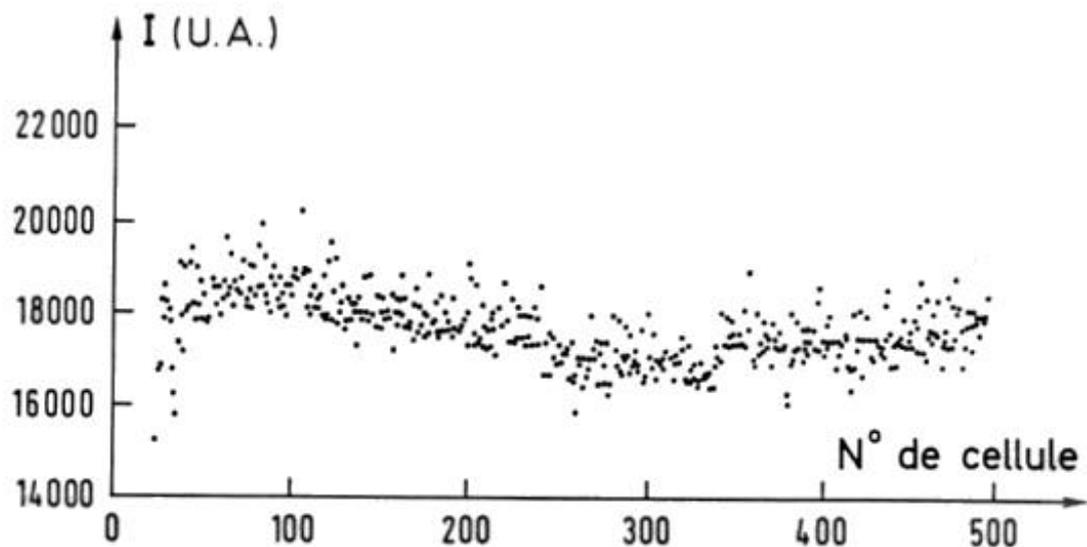


Figure 12. Spectre de vanadium

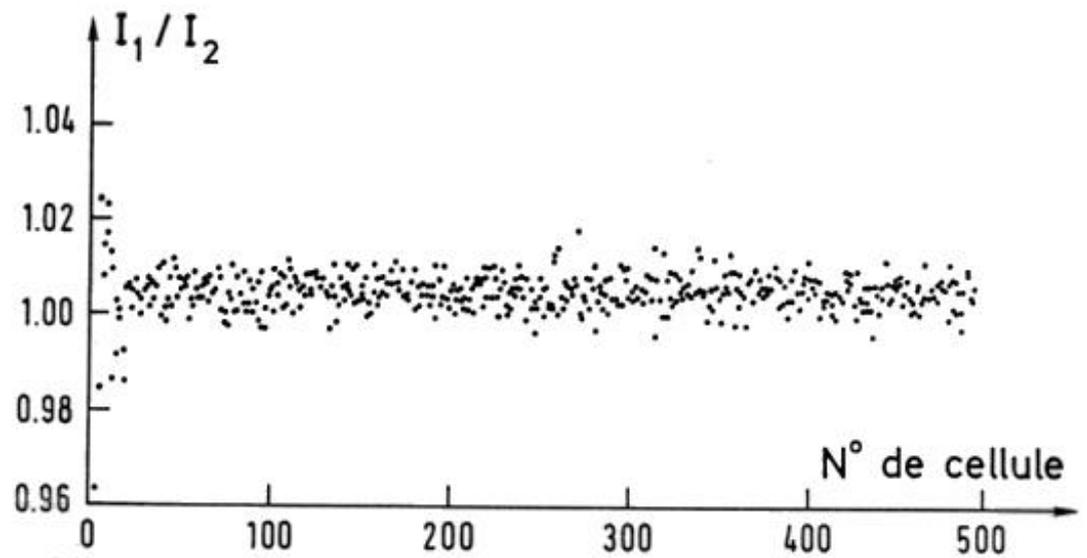


Figure 13. Rapport des comptages de 2 spectres de vanadium

Cependant, bien que le vanadium possède une section efficace de diffusion incohérente isotrope (4,9 barns réf. 25) très supérieure à sa section efficace de diffusion cohérente (0,018 barns réf. 25), de légères raies de structure apparaissent dans le spectre de diffusion (voir figure 14). Pour les angles de diffusion correspondants à ces pics de Bragg, on remplace la mesure du vanadium par la mesure du plexiglas qui ne présente pas de pic à ces endroits. Il ne peut cependant pas servir d'étalon dans toute la gamme de vecteurs de diffusion, car son spectre présente une forte décroissance lié aux effets d'inélasticité associés à l'hydrogène.

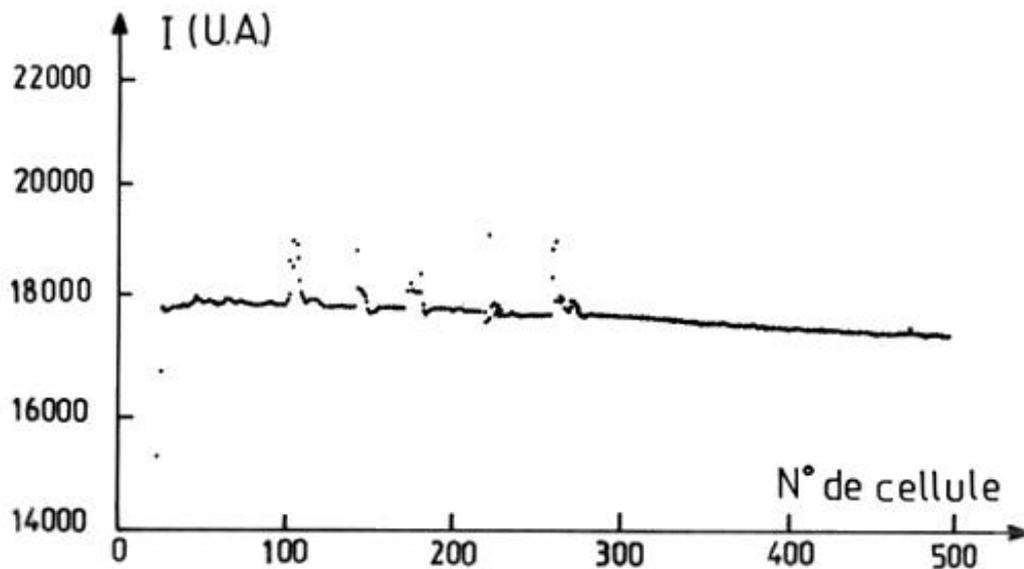


Figure 14. Spectre de vanadium corrigé de la dispersion de l'efficacité des cellules

Dans le cas des multidétecteurs utilisés sur D4B, l'étalonnage est réalisé de manière plus simple. L'angle de détection faible de $12,8^\circ$ permet de travailler dans une zone où l'on n'est pas gêné par les pics du vanadium. La mesure du plexiglas n'est ainsi pas utile.

Remarque sur la précision des mesures.

Après correction de l'efficacité de la cellule i , le comptage e_{ic} pour cette cellule s'écrit

$$e_{ic} = \varepsilon_i e_i \quad (71)$$

avec e_i comptage expérimental.

En utilisant la formule (70) on peut calculer l'erreur commise sur e_{ic} :

$$\frac{\Delta e_{ic}}{e_{ic}} = \frac{\Delta \varepsilon_i}{\varepsilon_i} + \frac{\Delta e_i}{e_i} = \frac{\Delta N_{ic}}{N_{ic}} + \frac{\Delta N_m}{N_m} + \frac{\Delta N_{im}}{N_{im}} + \frac{\Delta N_c}{N_c} + \frac{\Delta e_i}{e_i}$$

N_m et N_c étant des comptages moyens sur un grand nombre de cellules, on

montre facilement que l'erreur relative sur N_m et N_c est négligeable. De plus la mesure du spectre de référence a été faite avec une très grande précision.

$\frac{\Delta N_{ic}}{N_{ic}}$ est également très faible. Nous avons alors

$$\frac{\Delta e_{ic}}{e_{ic}} \simeq \frac{1}{\sqrt{N_{im}}} + \frac{1}{\sqrt{e_i}} \quad (72)$$

Si l'on suppose que pour la mesure sur le vanadium et sur l'échantillon, l'erreur principale est l'erreur statistique, on a alors:

$$\frac{\Delta e_{ic}}{e_{ic}} \simeq \frac{1}{\sqrt{N_{im}}} + \frac{1}{\sqrt{e_i}} \quad (73)$$

Cette relation nous indique que la précision d'une mesure n'est pas seulement déterminée par le temps de comptage sur l'échantillon, mais également par le taux de comptage du vanadium utilisé pour la calibration. Ainsi pour des échantillons diffusant peu (e_i faible), il n'est pas nécessaire d'avoir un N_{im} élevé, et réciproquement si l'on a peu compté sur le vanadium de calibration, il est inutile de chercher à améliorer la précision en augmentant considérablement e_i .

V. 3. *Obtention des facteurs de structure partiels*

V. 3. a. *Caractéristiques de la méthode.*

Comme nous l'avons vu au 1.2, nous avons réalisé une expérience de substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium dans du silicium amorphe hydrogéné afin de calculer les facteurs de structure partiels S_{HH} , S_{SiSi} et S_{HSi} . En appliquant la relation (30) liant le facteur de structure total aux facteurs de structure partiels, nous obtenons :

$$\langle b \rangle^2 S(Q) = x_{Si}^2 b_{Si}^2 S_{SiSi}(Q) + x_H^2 b_H^2 S_{HH}(Q) + 2x_H x_{Si} S_{SiH}(Q) \quad (74)$$

avec x_H fraction atomique en hydrogène

x_{Si} fraction atomique en silicium

b_H longueur de diffusion cohérente de l'hydrogène

b_{Si} longueur de diffusion cohérente du silicium

$$\langle b^2 \rangle = x_H b_H^2 + x_{Si} b_{Si}^2$$

Le deutérium est un isotope stable de l'hydrogène. Si l'on suppose qu'il s'incorpore au matériau de la même manière que l'hydrogène, c'est à dire qu'il n'y a pas de sites préférentiels pour l'un ou l'autre des isotopes les facteurs de structure relatifs à l'hydrogène et au deutérium seront égaux,

$$S_{HH}(Q) = S_{DD}(Q) = S_{HD}(Q)$$

$$S_{SiH}(Q) = S_{SiD}(Q)$$

On peut alors écrire l'équation (74) sous la forme

$$\langle b \rangle^2 S(Q) = x_{Si}^2 b_{Si}^2 S_{SiSi}(Q) + \langle x_H \rangle^2 \langle b_H \rangle^2 S_{HH}(Q) + 2 x_{Si} \langle x_H \rangle b_{Si} \langle b_H \rangle S_{SiH}(Q) \quad (75)$$

$$\text{avec } \langle b \rangle = x_{Si} b_{Si} + x_H b_H + x_D b_D$$

$$\langle b_H \rangle = (x_H b_H + x_D b_D) / (x_H + x_D)$$

$$\langle x_H \rangle = x_H + x_D$$

b_D longueur de diffusion cohérente du deutérium

x_D fraction atomique en deutérium.

Pour calculer les trois facteurs de structure partiels, il nous suffit donc de mesurer trois échantillons de compositions isotopiques différentes et de résoudre le système linéaire de trois équations à trois inconnues ainsi obtenu. De plus, afin de disposer d'une structure de référence en quelque sorte, nous avons également étudié un échantillon de silicium amorphe non hydrogéné. Nous avons ainsi mesuré quatre échantillons.

échantillon	x_{Si}	x_H	x_D	masse (g)	σ_{tot} (barn)	σ_{coh} (barn)
a-Si:H	0,885	0,115	0	0,932	11,31	1,32
a-Si:H ₆ D ₄	0,886	0,069	0,045	1,003	7,90	1,74
a-Si:D	0,888	0,006	0,106	1,026	3,22	2,40
a-Si	0,994	0,006	0	0,347	2,17	2,11

Tableau II : Caractéristiques des échantillons étudiés.

σ_{tot} . la section efficace de diffusion totale.

σ_{coh} . la section efficace de diffusion cohérente.

Remarques

L' intensité diffusée par un système d'atomes est proportionnelle à la section de diffusion totale S_{tot} . du système, et comprend deux parties. Une partie cohérente contenant les informations structurales recherchées (voir II.2), proportionnelle à la section efficace de diffusion cohérente S_{coh} de l'échantillon, et une partie incohérente isotrope. (voir II.5.a) Sur le tableau II on constate l'importance de la diffusion incohérente due à la forte section efficace de diffusion de l'hydrogène. Ceci signifie que pour l'échantillon hydrogéné, la partie intéressante de la diffusion ne représentera qu'environ 10 % du signal total.

On peut également noter le rapport 3,5 qui existe entre la diffusion totale des systèmes hydrogénés et deutérés. Cette différence importante nous conduira à être particulièrement prudent lorsque nous effectuerons les combinaisons linéaires des spectres afin d'en extraire les facteurs de structure partiels.

Sur le tableau III sont présentés les différents coefficients de l'équation (75) calculés pour nos échantillons. On peut remarquer que le facteur $S_{SiSi}(Q)$ représente en moyenne environ 75% du facteur total, alors que le facteur $S_{Si-H}(Q)$ n'intervient que pour 22%. La partie $S_{HH}(Q)$ quant à elle se limite dans le cas le plus favorable de

3% du signal cohérent.

échantillon	$\langle b \rangle^2$	$X_{Si}^2 b_{Si}^2$	$\langle x_H \rangle^2 \langle b_H \rangle^2$	$2x_{si} b_{si} \langle x_H \rangle \langle b_H \rangle$
a-Si:H	0,1050	0,1352	0,00181	-0,0313
a-Si:H ₆ D ₄	0,1384	0,1352	0,00002	0,00319
a-Si:D	0,1910	0,1356	0,00471	0,0505

Tableau III : Coefficients du système d'équations linéaires

Dans ces conditions, en résolvant le système d'équation, et en supposant une erreur statistique moyenne d'environ 1 % sur la détermination des facteurs de structure totaux, on peut estimer l'ordre de grandeur de l'erreur obtenue sur les différents facteurs de structure partiels

$$\frac{\Delta S_{SiSi}}{S_{SiSi}} \approx 0.01$$

$$\frac{\Delta S_{Si-H}}{S_{Si-H}} \approx 0.05$$

$$\frac{\Delta S_{HH}}{S_{HH}} \approx 0.45$$

On constate immédiatement que pour obtenir une détermination fiable du $S_{HH}(Q)$, des mesures de très grande précision des facteurs de structure totaux seront absolument indispensables.

V. 3. b. Optimisation des temps de comptage

Le calcul de l'intensité diffusée par un échantillon est la combinaison linéaire de plusieurs spectres (échantillon, cellule vide, bruit de fond) présentant des taux de comptage très éloignés les uns des autres. L'erreur statistique commise sera donc très différente d'une mesure à l'autre. Dans le cadre des grands instruments comme Orphée ou le RHF à Grenoble, une expérience s'effectuant en temps limité, il convient d'optimiser les différents temps de comptage en fonction de l'importance des spectres correspondants dans le calcul

final, afin d'obtenir la meilleure précision possible sur la détermination de la diffusion de l'échantillon pour une durée totale donnée de l'expérience.

Ainsi on peut montrer (voir appendice 1) que pour un temps de comptage total fixé, dans le cas d'un bruit de fond de taux de comptage n_b , et d'un échantillon de taux n_e , l'erreur sera minimale sur la différence si le rapport des temps de comptage est égal à la racine cubique du rapport des taux de comptage

$$\frac{t_e}{t_b} = \sqrt[3]{\frac{n_e}{n_b}} \quad (76)$$

avec t_e = temps de comptage sur l'échantillon

t_b = temps de comptage sur le bruit de fond

Ainsi, si le bruit de fond présente un taux de comptage 1000 fois plus faible que l'échantillon, la précision théorique des mesures est améliorée d'un facteur 1.4 en utilisant l'optimisation, par rapport à la même expérience réalisée en utilisant les mêmes temps de comptage pour les deux mesures.

De même, dans le cas de deux échantillons présentant un taux de diffusion cohérente similaire, mais une différence importante dans leur taux de diffusion incohérente, l'erreur statistique sur la détermination de l'intensité cohérente sera la même dans les deux cas si l'on a : (voir appendice 2)

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad (77)$$

avec n_1 et t_1 taux et temps de comptage sur l'échantillon 1 n_2

et t_2 taux et temps de comptage sur l'échantillon 2.

Si l'on compare les échantillons hydrogénés et deutérés, on s'aperçoit que si l'on ne respecte pas cette règle, et que l'on utilise des mesures à comptage total égal, l'erreur statistique sur l'intensité cohérente de l'échantillon hydrogéné sera deux fois plus grande que celle de l'échantillon deutéré. Une telle différence est préjudiciable à l'extraction de facteurs de structure précis.

V.4 Correction des données

Après avoir mesuré l'intensité $I(6)$ diffusée par nos quatre échantillons, et corrigé le spectre de la dispersion de l'efficacité des cellules, de nombreuses corrections, dont certaines sont particulièrement importantes doivent encore être appliquées.

V.4.a. Intensité provenant de l'échantillon seul

L'intensité mesurée comprend la diffusion provenant de l'échantillon et de la cellule mais également une faible contribution provenant des diffusions parasites du faisceau incident dans l'enceinte, ou de causes extérieures. Il est nécessaire de retrancher ce bruit de fond que l'on aura mesuré, enceinte vide.

Si l'on appelle N_b, N_c, N_e , les diffusions mesurées sur le bruit de fond, la cellule vide, et l'échantillon dans sa cellule, et I_b, I_c, I_e , les intensités diffusées par le bruit de fond, la cellule seule, et l'échantillon seul, on a les relations :

$$\begin{aligned} N_b &= I_b \\ N_c &= I_b + A_{cc} I_c \\ N_e &= I_b + A_{cce} I_c + A_{ece} I_e \end{aligned} \quad (78)$$

avec A_{cc} : facteur d'atténuation par la cellule de l'intensité diffusée par la cellule

A_{cce} : facteur d'atténuation par la cellule et l'échantillon de l'intensité diffusée par la cellule

A_{ece} : facteur d'atténuation par la cellule et l'échantillon de l'intensité diffusée par l'échantillon

Dans ce cas, l'intensité diffusée par l'échantillon seul, corrigé de la self absorption s'écrit :

$$I_e = \frac{1}{A_{ece}} \left[(N_c - N_b) - \frac{A_{cce}}{A_{cc}} (N_c - N_b) \right] \quad (79)$$

Le calcul des facteurs d'atténuation A se fait de la manière

sui vante

l'intensité transmise I_x par une épaisseur de matière x s'exprime en fonction de l'intensité initiale I_0 par : $I_x = I_0 \exp(-\mu x)$ où μ est le coefficient linéaire d'absorption. Les coefficients A , qui dépendent en général de l'angle de diffusion θ , s'écrivent donc

$$A(\theta) = \frac{I_x(\theta)}{I_0} = \exp(-\mu \langle x \rangle(\theta)) \quad (80)$$

où $\langle x \rangle(\theta)$ est la valeur moyenne de l'épaisseur de matière traversée pour un angle de diffusion θ donné.

Des programmes utilisant la méthode développée par Paalman et Pings⁽⁵⁰⁾ réalisent le calcul des coefficients A , pour la géométrie cylindrique utilisée, à partir des coefficients linéaires d'absorption qui sont obtenus par des mesures de transmission faites sur les échantillons. Ces mesures sont vérifiées par le calcul à partir de sections efficaces tabulées⁽²⁵⁾ à l'aide de la relation $\mu = \sigma_{tot} \rho$.

avec σ_{tot} la section efficace totale
et ρ la densité de l'échantillon.

Les résultats de ces mesures sont présentés sur le tableau IV.

Remarque

Dans le cas des atomes légers, les effets du recul sont très importants au moment de l'interaction avec les neutrons. C'est pourquoi il est évident que dans le cas de l'hydrogène ou du deutérium on ne peut pas utiliser les valeurs trouvées dans la littérature qui ne sont valables que pour des atomes figés. Cependant, la méthode de correction développée au paragraphe II.6.c, pour tenir compte de cet effet nous permet de calculer la variation de la diffusion en fonction de l'angle ou du vecteur de diffusion. On peut ainsi estimer la valeur réelle de la section efficace σ_{vrai} en écrivant:

$$\sigma_{vrai} = \sigma_{th} \int_0^\pi S_{exp}(\theta) d\theta$$

avec $S_{exp}(\theta)$ calculé à partir de la formule (61)

σ_{th} section efficace de diffusion tabulée⁽²⁵⁾.

Dans ce cas, la section efficace réelle de l'hydrogène devient 34,1 barns au lieu des 81,67 barns indiqués dans les tables. Il en va de même pour le deutérium pour lequel on a $\sigma_{th} = 7,63$ barns et $\sigma_{vrai} = 4,06$ barns.

On constate un assez bon accord entre les valeurs mesurées et calculées. Les légers écarts observés peuvent provenir d'une géométrie mal contrôlée, d'inhomogénéités dans la répartition de la poudre dans la cellule de mesure, ou plus simplement de la diffusion aux très petits angles de l'échantillon. Pour la suite de nos calculs, nous avons utilisé les valeurs théoriques calculées à partir des sections efficaces.

échantillon	ρ (g/cm ³)	ρ (at/Å ³)	σ_{total} (barn)	calculée (%)	mesurée (%)
a- Si: H	1,137	0,0291	5,83	90,3	89,6 ± 0,4
a- Si : H ₆ D ₄	1,043	0,0267	4,45	93,1	92,5 ± 0,8
a- Si: D	1,117	0,0285	2,55	95,7	94,2 ± 1,5

Tableau IV : *Comparaison des transmissions mesurées et calculées pour les différents échantillons.*

Pour ces calculs nous avons utilisé la section efficace totale σ_{tot} , qui est la somme de la section efficace de diffusion σ_s et d'absorption σ_a . En effet, lors des mesures de transmission, on doit tenir compte, non seulement des neutrons absorbés par l'échantillon, mais également de ceux diffusés dans une autre direction.

VA. b. Corrections de diffusion multiple

Dans tous les calculs que nous avons développés, nous avons supposé que les neutrons diffusés ne subissaient qu'une seule interaction avec l'échantillon. Cependant, du fait de la taille relativement importante des échantillons (particulièrement dans le sens de la hauteur), la probabilité qu'un neutron détecté ait subi plusieurs diffusions n'est pas nulle.

Si on appelle

I l'intensité totale diffusée par l'échantillon seul

I_1 l'intensité correspondant aux neutrons diffusés une seule fois,

I_m l'intensité correspondant aux neutrons diffusés plus d'une fois, on a

$$I = I_1 + I_m$$

Blech et Averbach (51) ont montré dans le cas de la géométrie cylindrique utilisée pour nos expériences, que l'on pouvait calculer la I

quantité de diffusion multiple $S = I_m/I$ en fonction de deux paramètres

seulement

le rapport du rayon R sur la hauteur h de l'échantillon : R/h

l'absorption totale* de l'échantillon : μR .

*Le coefficient linéaire d'absorption m est calculé grâce à : $\mu = \sigma \rho$

avec s la section efficace totale (diffusion + absorption)

Nous avons calculé δ à l'aide de la table qu'ils ont publiée; les valeurs utilisées sont présentées dans le tableau V.

échantillons	R(cm)	h(cm)	R/h	σ (barn)	ρ (at/Å ³)	μ_R	δ
a-S _i :H	0,3	2,9	0,0798	5,83	0,0291	0,0509	0,046
a-s _i :H ₆ D ₄	0,3	3,4	0,0822	4,45	0,0267	0,0356	0,037
a-S _i :D	0,3	3,25	0,089	2,55	0,0285	0,0218	0,025
a-S _i	0,3	1,13	0,265	2,20	0,0233	0,0154	0,018

Tableau V : Coefficients de diffusion multiple d .

L'intensité diffusée par des échantillons liquides et amorphes ne présente pas de pics très prononcés. La diffusion multiple provenant de diffusions sans corrélations angulaires particulières, on peut s'attendre dans la plupart des cas à trouver une diffusion isotrope. Nos échantillons présentant une diffusion importante d'autant plus fortement anisotrope qu'ils sont hydrogénés, nous avons préféré évaluer

la forme de la diffusion multiple par un calcul numérique de nature statistique.

Pour cela, à l'aide d'un programme de type Monté-Carlo, nous avons calculé le spectre $I_2(\theta)$ des neutrons diffusés deux fois par l'échantillon (voir figure 15). Pour y parvenir, nous avons fait les approximations suivantes

- Nous avons utilisé comme spectre de première diffusion $I'(\theta_1)$, le spectre total mesuré $I(\theta)$. Ceci n'est pas tout à fait exact, car pour l'échantillon hydrogéné, la contribution due à la diffusion multiple dans $I(\theta)$ représente près de 5 % du signal total. De plus, le spectre mesuré n'est que la convolution du spectre réel par la fonction d'appareil et nous connaissons mal $I(\theta)$ pour les angles faibles.

- Nous avons également supposé que le spectre de seconde diffusion $I''(\theta_2)$ est identique au spectre de première diffusion $I'(\theta_1)$ ce qui est contestable du fait des effets d'inélasticité.

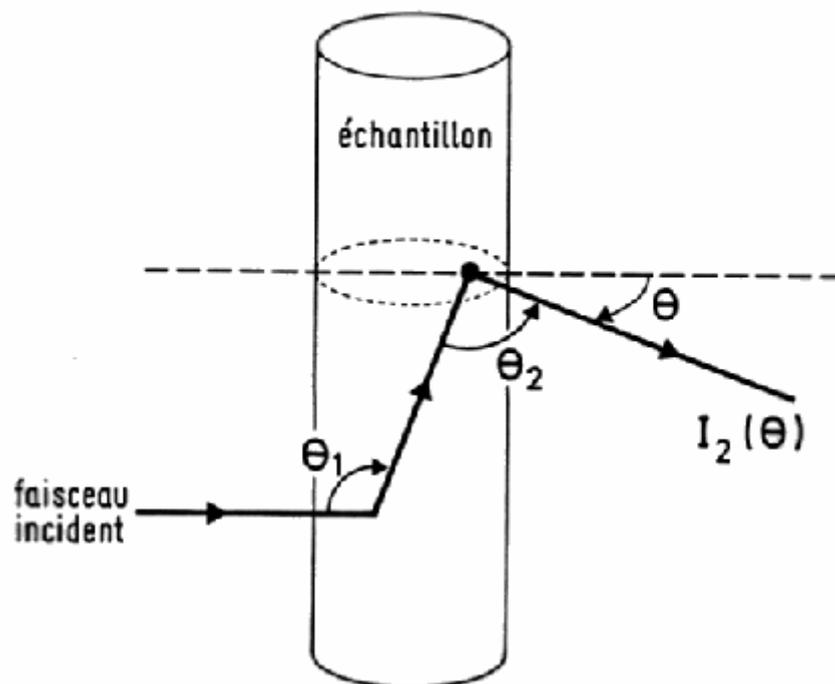


Figure 15 : Schéma d'une double diffusion.

Ce calcul nous a montré que pour le spectre de l'échantillon hydrogéné présentant la plus grande anisotropie, la seconde diffusion présente une décroissance monotone importante (30 %) vers les grands angles (figure n° 16). Les diffusions d'ordre supérieur ne représentant qu'une partie très faible de l'intensité diffusée (0,2 % au maximum), nous avons supposé que leur forme était la même que celle que nous avons calculé pour la seconde diffusion. Dans ce cas, si on appelle $\langle I_e \rangle$ la valeur moyenne de l'intensité diffusée par l'échantillon, la valeur moyenne I_m de la diffusion multiple sera donnée par

$$I_m = \delta \langle I_e \rangle = \langle I_2(\theta) \rangle$$

L'intensité $I_{1e}(\theta)$ diffusée par l'échantillon seul, corrigée de la self absorption, du bruit de fond et de la diffusion multiple s'écrit alors

$$I_{1e}(\theta) = I_e(\theta) - I_2(\theta) \quad (80)$$

avec $I_e(\theta)$ donné par l'équation (79).

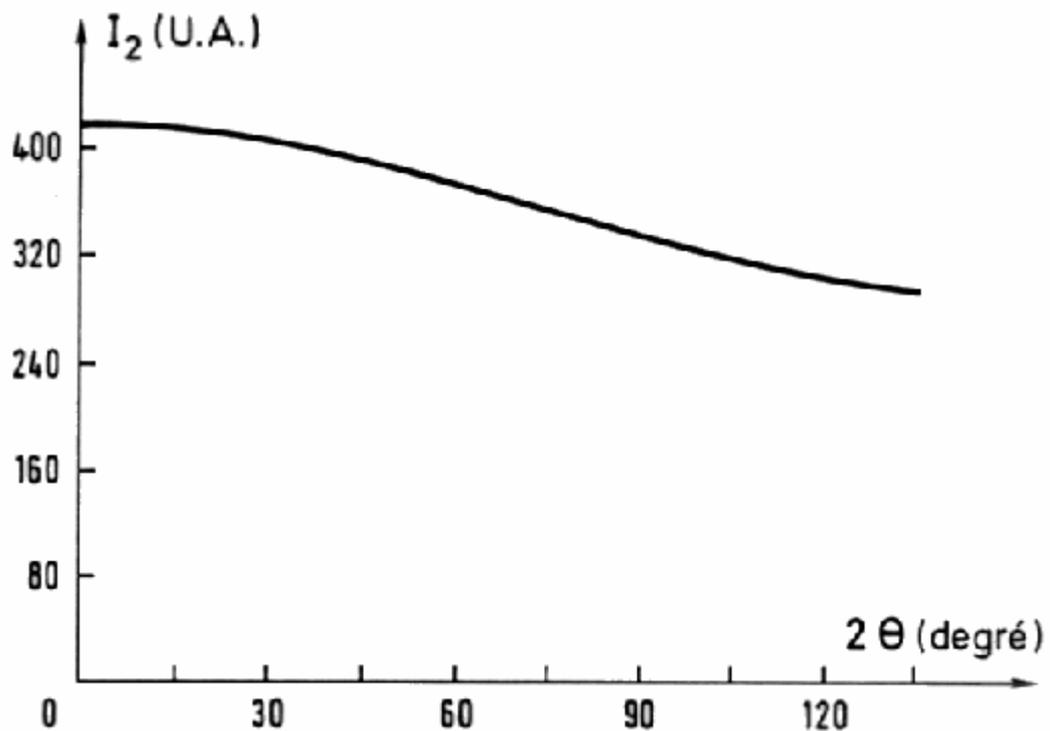


Figure 16 : Spectre de seconde diffusion $I_2(\theta)$ pour l'échantillon hydrogéné.

VA.c. Corrections de diffusion inélastique

On a vu au paragraphe 11.6) que du fait des diffusions inélastiques et de la variation de l'efficacité du détecteur en fonction de l'énergie du neutron incident, une correction devait être appliquée pour se ramener à l'approximation statique. Dans le cas de systèmes hydrogénés, ceci doit être réalisé en deux étapes.

Tout d'abord on effectue une correction de Placzek sur la partie de l'intensité diffusée provenant des atomes les plus lourds (silicium) en négligeant les effets d'interférences qui modulent la partie cohérente.

Pour nos échantillons on a

$$I_{\text{tot}} \sim N [x_{\text{si}} \sigma_{\text{si}} + X_{\text{H}} \sigma_{\text{H}} + X_{\text{D}} \sigma_{\text{D}}]$$

avec x_{si} , X_{H} , X_{D} les concentrations atomiques respectives en silicium, hydrogène et deutérium σ_{si} , σ_{H} , σ_{D} les sections efficaces totales du silicium, de l'hydrogène et du deutérium I_{tot} est l'intensité moyenne totale diffusée.

La partie représentant la diffusion du silicium s'exprime par

$$I_{\text{si}} = I_{\text{tot}} \cdot \left(\frac{x_{\text{si}} \sigma_{\text{si}}}{x_{\text{si}} \sigma_{\text{si}} + x_{\text{H}} \sigma_{\text{H}} + x_{\text{D}} \sigma_{\text{D}}} \right)$$

D'après l'équation (52), après correction de Placzek, l'intensité s'écrit alors

$$I_{\text{corr}}^{\text{P}}(\theta) = I_{1e}(\theta) - I_{\text{tot}} \cdot \left(\frac{x_{\text{si}} \sigma_{\text{si}}}{x_{\text{si}} \sigma_{\text{si}} + x_{\text{H}} \sigma_{\text{H}} + x_{\text{D}} \sigma_{\text{D}}} \right) \frac{A - 4B \sin^2 \theta}{1 + A - 4B \sin^2 \theta_M} \quad (81)$$

où $I_{1e}(\theta)$ est l'intensité mesurée ayant subi les corrections précédentes. Elle est donnée par l'équation (80).

Pour la partie $I_H(\theta)$ de l'intensité correspondant à la diffusion par les atomes légers (hydrogène et deutérium), on applique les corrections suivant le formalisme développé par P. Chieux⁽³¹⁾ et décrit au II.6.c.

$$\text{On a : } I_H(\theta) = I_{\text{corr}}^p(\theta) - I_{\text{si}}$$

D'après l'équation (62) la correction à effectuer s'écrit :

$$C(\theta) = \frac{I_H(\infty)}{C_h(\infty)} [1 - C_h(\theta)]$$

$I_H(-)$ est la partie de l'intensité rétrodiffusée par les atomes légers

$\left(\lim_{\theta \rightarrow \pi} I_H(\theta) \right)$. $C_h(\theta)$ est calculé par intégration numérique des équations (50) et (51). L'intensité $I(0)$, totalement corrigée des effets d'inélastique s'écrit :

$$I(\theta) = I_{\text{corr}}^p(\theta) + \frac{I_H(\infty)}{C_h(\infty)} [1 - C_h(\theta)] \quad (82)$$

$$\text{avec } I_H(\theta) = I_{\text{corr}}^p(\theta) - I_{\text{tot.}} \left(\frac{x_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}}}{x_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}} + x_{\text{H}} \sigma_{\text{H}} + x_{\text{D}} \sigma_{\text{D}}} \right)$$

$I_{\text{corr}}^p(\theta)$ est donné par l'équation (81)

$I_{\text{tot.}}$ est la moyenne de l'intensité sur laquelle s'applique la correction.

Comme on l'a vu au II.6. c., la détermination de $S_t(Q)$ nécessite la connaissance de la masse réduite m_r de l'atome diffusant par rapport au neutron incident. Dans le cas de l'hydrogène et du deutérium, cette masse dépend fortement de la manière dont l'atome est lié à la matrice de silicium. Vraisemblablement différents types de liaisons entre l'hydrogène et la matrice existent. On observera non pas une seule, mais une distribution de masses réduites qu'il nous est impossible de connaître. C'est pourquoi, lors de ces corrections, nous n'avons utilisé qu'une seule masse réduite moyenne m_r pour chaque échantillon.

La détermination de m_r se fait à partir de mesures de diffusion absolues de la façon suivante.

A l'aide des sections efficaces de diffusion données par les tables (25) et des compositions des échantillons, on peut déterminer les intensités théoriques diffusées par ceux-ci en les comparant à un diffuseur bien connu : le vanadium. L'intensité totale I , diffusée par un échantillon de N atomes de section efficace σ est proportionnelle à $N\sigma$. Pour des échantillons de masse m et de masse molaire M mesurés dans les mêmes conditions, la quantité $K = IM/m\sigma$ (84) est constante.

Connaissant K à partir de la mesure du vanadium, ainsi que M , m et σ , nous pouvons calculer I , ainsi que la part de l'intensité diffusée provenant des atomes d'hydrogène I_{cH} . Nous avons en effet :

$$I_{cH} = K m \frac{x_H \sigma_H}{\bar{M}}$$

A chaque masse réduite m_r correspond une courbe de correction différente. Connaissant l'intensité diffusée par les atomes légers I_{cH} , ainsi que la valeur moyenne de l'intensité totale I autour de laquelle doit régulièrement osciller l'intensité corrigée, nous pouvons retrouver m_r . Nous avons cependant dû constater que l'utilisation de valeur de l'intensité diffusée par les atomes légers $I_H(8)$ légèrement différentes (1%) de celles calculées (I_{cH}) conduisent à l'obtention de courbes corrigées plus régulières. Ce léger écart provient des nombreuses approximations faites dans le calcul de ces corrections.

Echantillon	I	I_{cH}	m_r	$I_H(8)$
a-Si	1095	212	1,5	212
a-Si:H	13840	11482	1,37	11650
a-Si : H ₆ D ₄	10365	7832	1,39	7900
a-Si:D	4340	1754	1,70	1754

Valeur de K mesurée par le vanadium : $K = 32887$.

Tableau VI : Paramètres utilisés pour les corrections d'inélastiques des atomes légers.

Remarque

La section efficace de diffusion de nos échantillons est ici :

$$\sigma = x_{s_i} \sigma_{s_i} + x_H \sigma_H + x_D \sigma_D$$

Les corrections d'inélasticité ayant déjà été effectuées, on doit utiliser pour σ les valeurs données dans les tables, et non les valeurs corrigées utilisées au paragraphe VA.a).

V.4.d. Soustraction de la diffusion incohérente

L'intensité corrigée $I(\theta)$ à laquelle nous sommes parvenu est la somme d'un terme de diffusion cohérente I_{coh} (6) contenant l'information structurale, et d'un terme de diffusion incohérente isotrope I_{incoh} que l'on doit retrancher. L'évaluation de ce terme est réalisé à partir des longueurs de diffusion cohérentes et des sections efficaces de diffusion totale tabulées. En effet, on a :

$$\begin{cases} I(\theta) = I_{coh}(\theta) + I_{incoh} \\ I(\infty) \sim x_{s_i} \sigma_{s_i} + x_H \sigma_H + x_D \sigma_D \\ I_{coh} \sim 4\pi \left[x_{s_i} b_{s_i} + x_H b_H + x_D b_D \right]^2 \end{cases}$$

avec b_{s_i} , b_H et b_D les longueurs de diffusion cohérentes du silicium, de l'hydrogène et du deutérium. L'intensité incohérente est donnée par la différence

$$I_{incoh} = I(\infty) - I_{coh} = I(\infty) \left[1 - \frac{I_{coh}}{I(\infty)} \right]$$

$$I_{incoh} = I(\infty) \left[1 - \frac{4\pi \left(x_{s_i} b_{s_i} + x_H b_H + x_D b_D \right)^2}{x_{s_i} \sigma_{s_i} + x_H \sigma_H + x_D \sigma_D} \right] \quad (83)$$

On a alors :

$$I_{coh}(\theta) = I(\theta) - I(\infty) \left[1 - \frac{4\pi (x_{s_i} b_{s_i} + x_H b_H + x_D b_D)^2}{x_{s_i} \sigma_{s_i} + x_H \sigma_H + x_D \sigma_D} \right]$$

Nous sommes donc parvenu à extraire la partie cohérente de l'intensité totale. Cette intensité est proportionnelle au facteur de structure total $S(q)$ recherché (relation 3). On l'obtient en normalisant $I(\theta)$ à 1.

V4.e. Limite thermodynamique

On a vu que le facteur de structure $S(q)$ était directement proportionnel à l'intensité corrigée : $S(q) = k I_{coh}(q)$.

Le calcul du facteur de proportionnalité s'effectue de façon en utilisant le fait que :

$$\lim_{q \rightarrow +\infty} S(q) = 1.$$

$$\text{On a alors : } k : \frac{S(\infty)}{I_{coh}(\infty)} = \frac{1}{I_{coh}(\infty)}$$

$$\text{d'où : } S(q) = I_{coh}(q) / I_{coh}(\infty) \quad (85)$$

La thermodynamique nous donne également un autre renseignement sur le $S(q)$. Le terme $S(0)$ peut en effet être relié aux corrélations à grande distance, c'est-à-dire aux fluctuations de densité globale de l'échantillon. On a donc une relation qui lie le $S(0)$ et la compressibilité du matériau étudié⁽⁵²⁾.

$$S(\phi) = k_B T \rho_0 \chi_T = \phi \quad (86)$$

avec k_B : constante de Boltzman

T : température

ρ_0 : densité

χ_T : compressibilité isotherme.

Dans le cas d'un binaire, le calcul du $S(0)$ des différents facteurs de structure partiels dépend des variations des coefficients d'activités γ et du volume molaire V_m en fonction des concentrations⁽⁵³⁾:

$$S_{ij}(0) = \varphi - \frac{x_j}{x_i} + A \left(\delta - \frac{1}{x_i} \right)^2 \quad (87)$$

$$\text{avec } A = \frac{x_i x_j}{1 + x_i \left(\frac{d \log \gamma_i}{dx_i} \right)_{T,P}} \quad \text{et } \delta = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_T$$

En remplaçant ces valeurs dans l'expression(75) du facteur de structure total en fonction des facteurs de structure partiels, on obtient les valeurs des $S(0)$. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées.

a) Solution parfaite de l'hydrogène dans le silicium.

Dans ce cas on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_T = 0 \text{ Pas de variation du volume molaire } V_m \text{ avec les concentrations} \\ \left(\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{T,P} = 0 \text{ Pas de variation des activités avec les concentrations.} \end{array} \right.$$

On obtient alors : $S_{s_1-s_1}(0) = S_{H-H}(0) = S_{s_1H}(0) = \varphi$

Soit pour le facteur de structure total :

$$S(0) = \varphi. \quad (88)$$

b) L'hydrogène remplit, sans interaction, des cavités préexistantes de la matrice silicium.

On a toujours :

$$\left(\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{T,P} = 0 \text{ Pas de variation des activités avec les concentrations.}$$

Mais le volume molaire V_m est alors donné par : $V_m = x_{s_i} V_o$

$$\text{D'où : } \delta = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_T = \frac{1}{x_i}$$

$$\text{On obtient alors : } \begin{cases} S_{s_i s_i} (0) = \varphi - \frac{x_H}{x_{s_i}} \\ S_{s_i H} (0) = \varphi + 1 \\ S_{HH} (0) = \varphi + \frac{x_H + 2 x_{s_i}}{x_{s_i}} \end{cases}$$

c) Les activités dépendent des concentrations

N'ayant pas trouvé les valeurs des activités dans la littérature, nous les avons remplacé en première approximation par les concentrations. On obtient alors :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_T = 0 \text{ pas de variation du volume molaire avec les concentrations} \\ \left(\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{TP} = \frac{1}{x_i} \end{cases}$$

En plaçant ce résultat dans les équations (87) nous obtenons

$$\begin{cases} S_{s_i s_i}(0) = \varphi - \frac{1}{2} \frac{x_H}{x_{s_i}} \\ S_{s_i H}(0) = \varphi + \frac{1}{2} \\ S_{HH}(0) = \varphi - \frac{1}{2} \frac{x_{s_i}}{x_H} \end{cases} \quad (89)$$

d) Hydrogène en cavités et activités dépendant des concentrations.

On réunit ici les conditions b) et c). On obtient alors :

$$\begin{cases} S_{s_i s_i}(0) = \varphi - \frac{x_H}{x_{s_i}} \\ S_{s_i H}(0) = \varphi + 1 \\ S_{HH}(0) = \varphi + 1 + \frac{x_H - x_{s_i}}{2 x_H x_{s_i}} \end{cases} \quad (90)$$

La compressibilité isotherme du silicium amorphe nous étant inconnue, nous avons utilisé pour nos calculs celle du silicium cristallin : $\chi = 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{N}$ ⁽⁵⁶⁾ approximation qui semble pouvoir se justifier par des densités très voisines, et à postériori par un ordre local du même type. De plus, la forte remontée de l'intensité de certains échantillons aux petits angles ne nous a pas permis de mesurer exactement le $S(0)$, mais seulement d'en extrapoler une estimation. Les quatre facteurs de structure totaux obtenus sont représentés sur la figure 17. Les valeurs des $S(0)$ mesurées et calculées dans les quatre cas a), b), c) et d) sont reportées sur le tableau VII.

échantillon	a)	b)	c)	d)	avant filtrage	après filtrage
a-S _i :H	0,021	-0,41	-0,28	-0,49	0,4 ± 0,2	-0,4 ± 0,2
a-S _i :H ₆ D ₄	0,021	-0,08	-0,03	-0,08	0,3 ± 0,05	-0,2 ± 0,1
a-S _i :D	0,021	0,25	0,01	0,12	0,15 ± 0,05	0 ± 0,05

calculés mesurés

Tableau VII : $S(0)$ mesurés et calculés

a) solution idéale

b) hydrogène en cavités préexistantes

c) activités dépendant des concentrations

d) cavités et activités dépendant des concentrations

Remarque :

Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles, effectuées sur d'autres appareils, mais sur des échantillons fabriqués dans les mêmes conditions ont mis en évidence une forte remontée de l'intensité aux très petits vecteurs de diffusion ⁽⁵⁴⁾. Cette remontée a été interprétée comme provenant d'agrégats d'hydrogène dans une matrice riche en silicium. Bien que le domaine de l'espace réciproque ne soit pas le même, nous avons attribué une partie de la remontée que nous observons à la même cause. Les changements apparents de vecteur de diffusion proviennent des différences de résolution entre les appareils.

Nous nous sommes aperçus que par transformation de Fourier des facteurs de structure totaux, la fonction de distribution de paires obtenue présente un pic prononcé vers 0,8 Å ne correspondant à aucune réalité physique du matériau étudié. En supprimant ce pic, puis en réalisant une transformation de Fourier inverse, on retrouve les facteurs de structure totaux, corrigés de la remontée aux petits angles (figure 18). Afin de bien s'assurer que cette opération de filtrage n'a pas altéré l'information physique contenue dans nos mesures, tous les traitements ultérieurs ont été réalisés sur des spectres filtrés et non filtrés, et les résultats ensuite comparés.

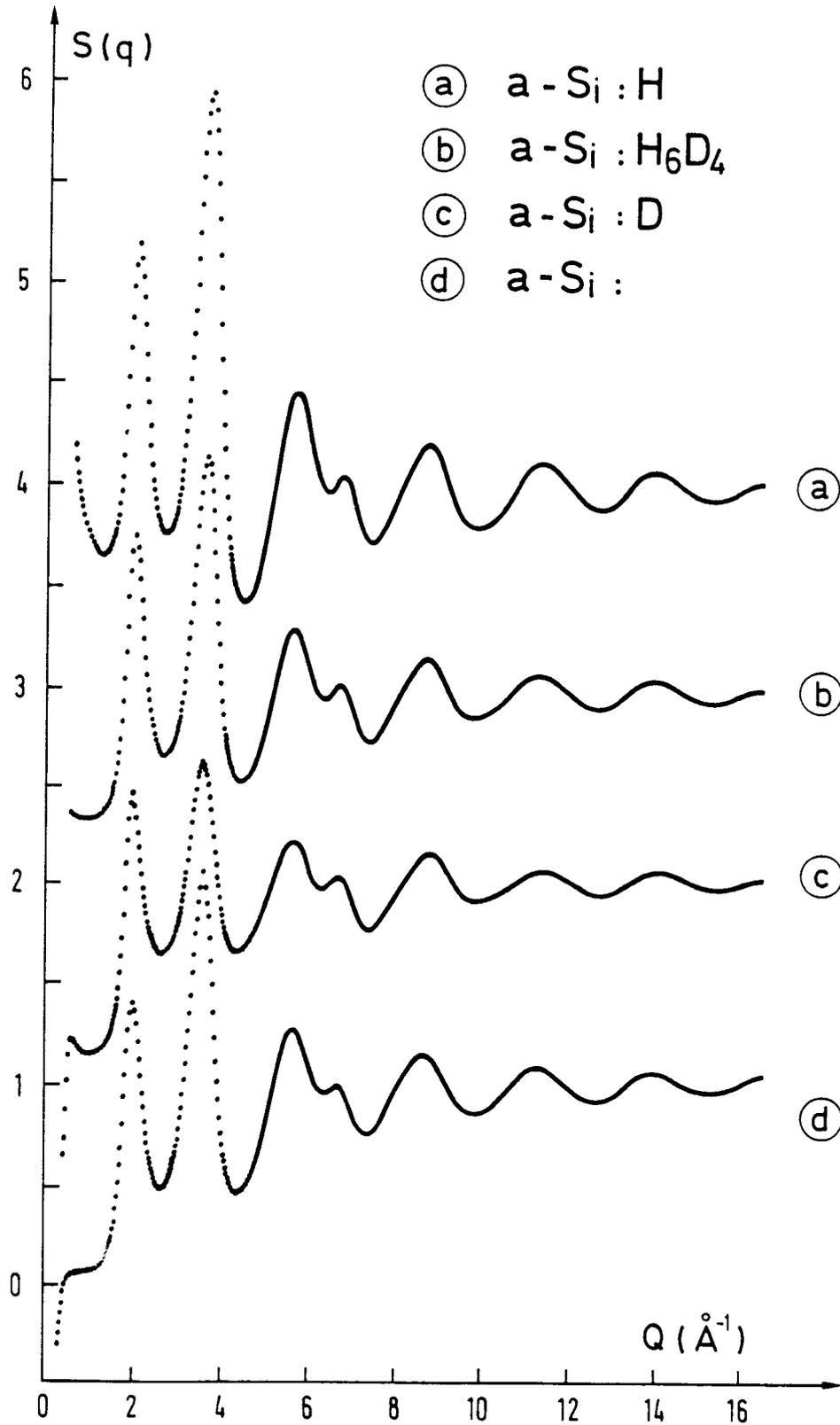


Figure 17 : Facteurs de structure totaux avant filtrage.

- a = $a\text{-Si:H}$
- b = $a\text{-Si:H}_6\text{D}_4$
- c = $a\text{-Si:D}$
- d = $a\text{-Si}$

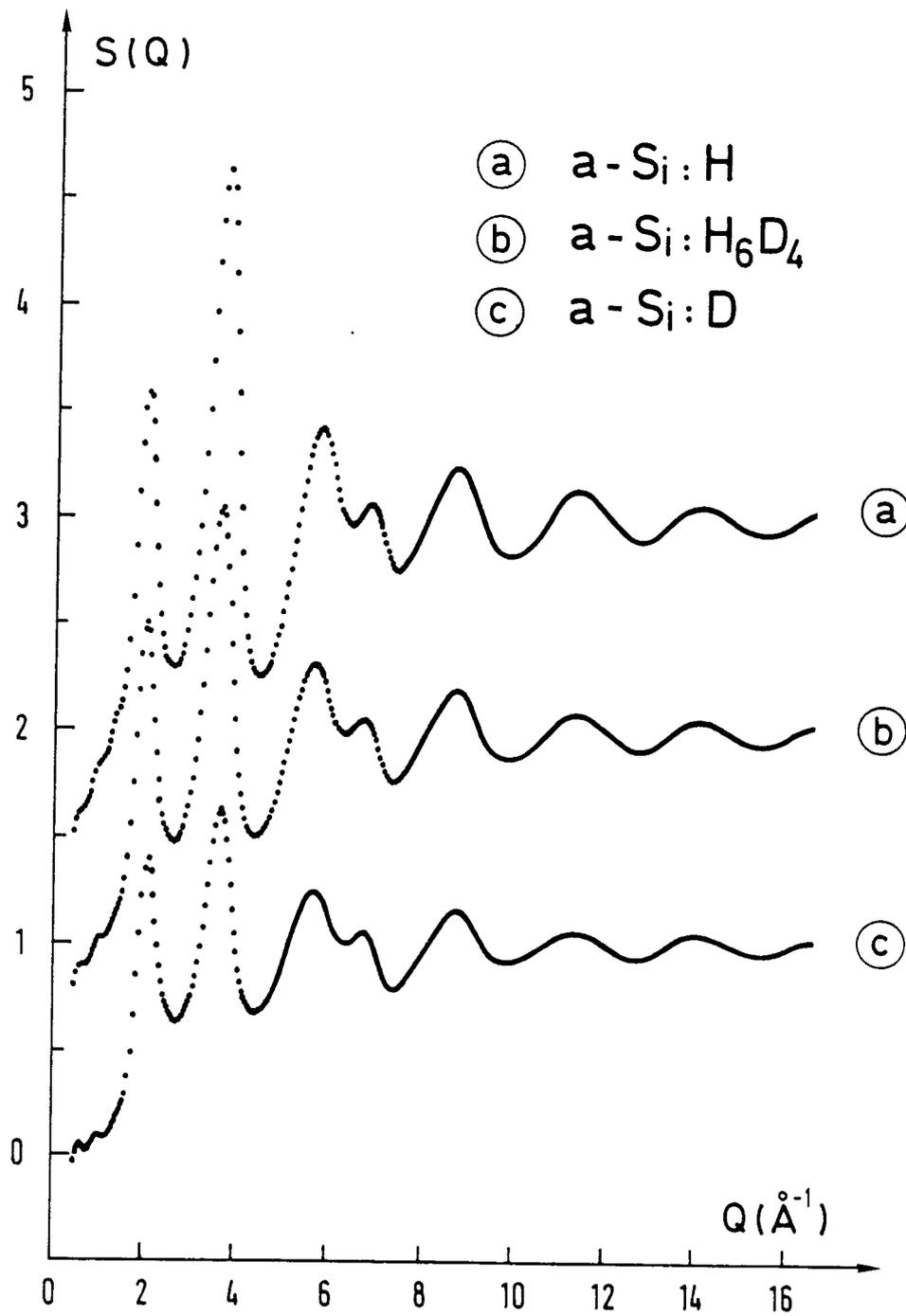


Figure 18 : *Facteurs de structure après filtrage*

- a = a-Si:H
 b = a-Si : H₆ D₄
 c = a-Si : D

On constate sur le tableau VII qu' aucun des modèles thermodynamiques utilisés pour décrire le matériau a-Si : H ne parvient à rendre

compte correctement des $S(0)$ estimés, et cela, même en tenant compte de l'importante marge d'erreur due à la remontée aux petits angles. Toutefois, le modèle le plus réaliste d'), correspondant à l'introduction de l'hydrogène dans des cavités préexistantes de la matrice silicium, ainsi qu'à des coefficients d'activités proportionnels aux concentrations, nous donne des valeurs en assez bon accord avec celles estimées sur les spectres filtrés. Cette constatation, sans parvenir totalement à justifier l'usage du filtrage, en augmente la crédibilité.

V.5. Obtention des facteurs de structure partiels

Nous disposons maintenant des trois facteurs de structure totaux. Pour appliquer le formalisme de Faber-Ziman ⁽²⁷⁾, il nous suffit d'écrire l'équation (75) pour les trois mesures réalisées. Nous obtenons un système linéaire de 3 équations à 3 inconnues qu'il est facile de résoudre. Comme nous l'avons déjà vu (V.3.a.), la valeur très faible du déterminant ($0,34 \cdot 10^{-4}$) conduit, même à partir de mesures très précises, à une erreur relative importante sur la détermination du facteur de structure partiel hydrogène-hydrogène. Nous avons reportés sur la figure 19 les différents facteurs de structure partiels obtenus à partir des spectres filtrés.

On constate immédiatement

- la forte similitude existant entre le facteur silicium-silicium et le facteur de structure total du silicium amorphe non hydrogéné de la figure 17.
- les oscillations relativement importantes du facteur silicium-hydrogène qui traduisent une répartition relativement ordonnée de l'hydrogène par rapport au silicium.
- le peu de structure visible sur la fonction hydrogène-hydrogène, hormis les oscillations de fréquence élevée provenant des incertitudes de la mesure.

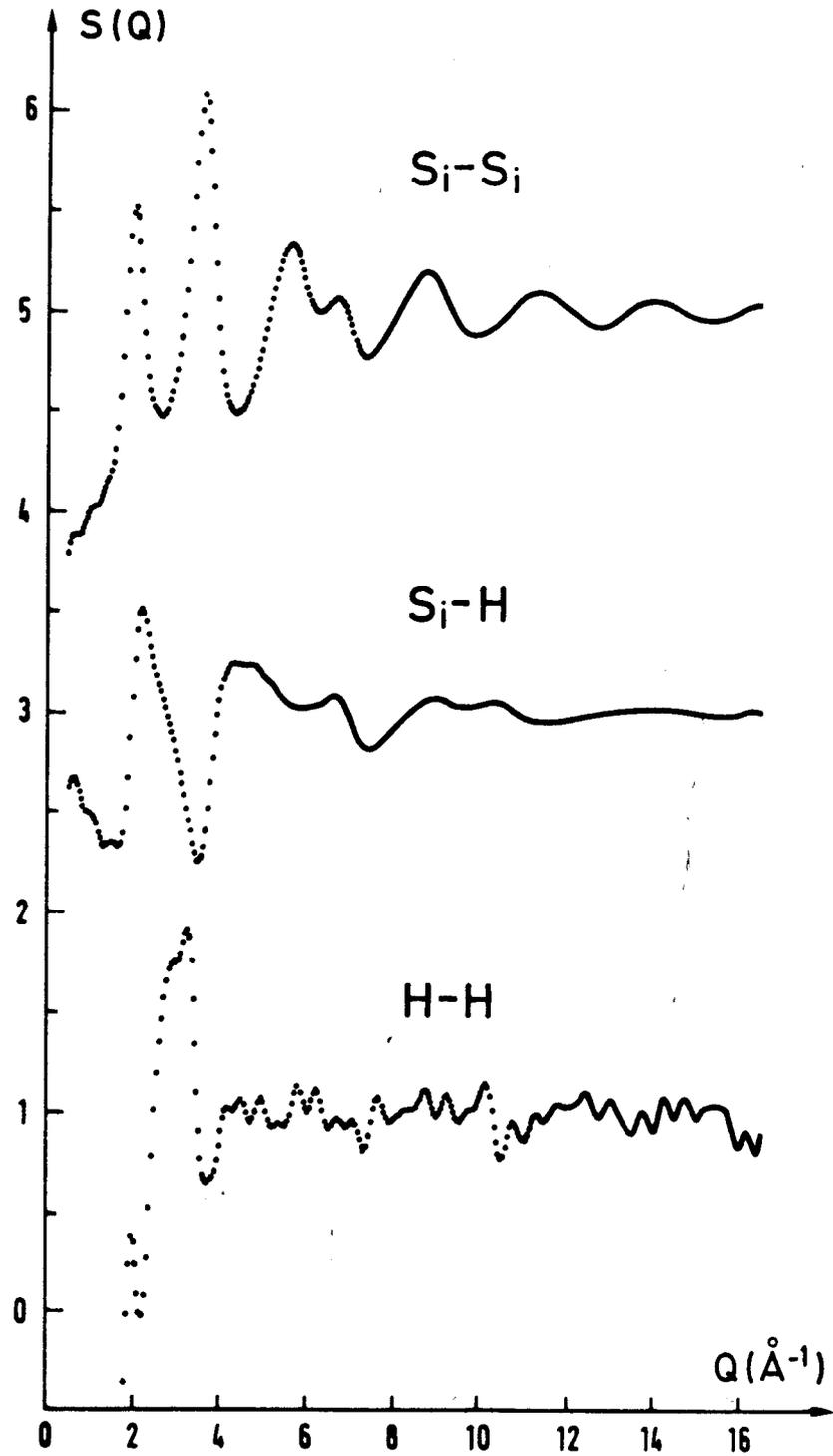


Figure 19 : *Facteurs de structure partiels obtenus à partir des spectres filtrés.*

V.6. Fonctions de distribution de paires partielles

Afin de remonter jusqu'aux distributions atomiques recherchées, nous devons passer de l'espace réciproque dans l'espace réel à l'aide d'une transformation de Fourier (II.2.). L'utilisation correcte des formules de transformation (36 et 37) nécessite une connaissance précise de la densité du matériau que nous n'avons pas. Elle est cependant relativement aisée à déterminer à partir de nos mesures. En effet, la fonction $g(r)$ représente la probabilité de présence d'un atome à la distance r d'un autre. Aussi, pour des distances inférieures à la distance r_0 de plus proche voisin, on doit avoir : $g(r)=0$
Soit en plaçant dans l'équation 37,

$$\text{on a pour } r < r_0 : \rho_0 r = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q [S_{\alpha\beta}(q) - 1] \sin(q.r) dq \quad (91)$$

Cette méthode n'est pas d'une très grande précision $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \simeq 0,05\right)$ mais permet d'accéder directement à la véritable densité microscopique du matériau, et ce, quel que soit son taux de porosité.

Nous avons tout d'abord travaillé sur le silicium amorphe non hydrogéné pour lequel nous disposons de la détermination du facteur de structure la plus précise du fait des corrections plus faibles qui ont été nécessaires. Nous avons ainsi obtenu une densité de $0,052 \text{ at}/\text{\AA}^3$ soit $2,42 \text{ g}/\text{cm}^3$ qui correspond exactement à celle du silicium cristallin ⁽⁵⁷⁾. En ce qui concerne les trois échantillons hydrogénés, ils ont été préparés dans les mêmes conditions, et présentent des concentrations très voisines en hydrogène. Leurs densités ρ_0 seront relativement proches. Par cette méthode, on peut vérifier que la même valeur de ρ_0 convient pour les facteurs de structure partiels, mais aussi pour les facteurs de structure totaux. Dans ces conditions, on trouve une densité de $0,059 \text{ at}/\text{\AA}^3$ soit $2,45 \text{ g}/\text{cm}^3$. Sur le tableau VIII nous avons fait figurer les résultats de ces mesures, mais également les valeurs obtenues par la même méthode sur des spectres de rayons X par d'autres groupes.

	S_i cristallin	a- S_i	a- S_i :H	a- S_i :H ref(58)	a- S_i :H ref(59)	a- S_i :H ref(60)	a- S_i :H ref(61)
densité (g/cm ³)	2,42	2,42	2,45	2,02	2,0	2,0	1,9
% H (at%)	0	0,6	12	30	35		20

Tableau VII : Densités comparées de différents échantillons de silicium

On constate une différence assez importante entre les valeurs que nous avons obtenues, et celles trouvées dans la littérature. Elle s'explique par le fait que nous travaillons sur un matériau préparé par pulvérisation cathodique, et non par décomposition de silane comme c'est le cas des auteurs cités. La quantité d'hydrogène présente dans le matériau diffère également. De plus, deux groupes (ref (60) et (61)) signalent l'observation d'inhomogénéités au microscope électronique que nous n'avons pas vues sur nos échantillons ⁽⁴³⁾. Leur densité élevée tend également à montrer que la quantité de défauts qu'ils recèlent doit être faible.

On remarque également que si l'on calcule le rapport des densités de l'amorphe pur sur l'amorphe hydrogéné, on obtient 0,88, c'est-à-dire le taux de silicium contenu dans l'amorphe hydrogéné, ce qui indique que les atomes d'hydrogène se glissent dans la matrice silicium sans en affecter la densité.

En utilisant les densités ainsi déterminées, nous avons calculé les fonctions de distributions de paire partielles à partir des spectres filtrés⁽¹¹⁴⁾, en utilisant l'équation 37. Les trois courbes ainsi obtenues sont représentées sur la figure 20. Afin de permettre une comparaison rapide, nous avons superposé sur la figure 21 la fonction de corrélation silicium-silicium du matériau hydrogéné, à la fonction de distribution de paire du silicium amorphe pur. Le peu de différences visibles nous indique que du point de vue de l'ordre local, la matrice silicium est identique dans le matériau pur et hydrogéné.

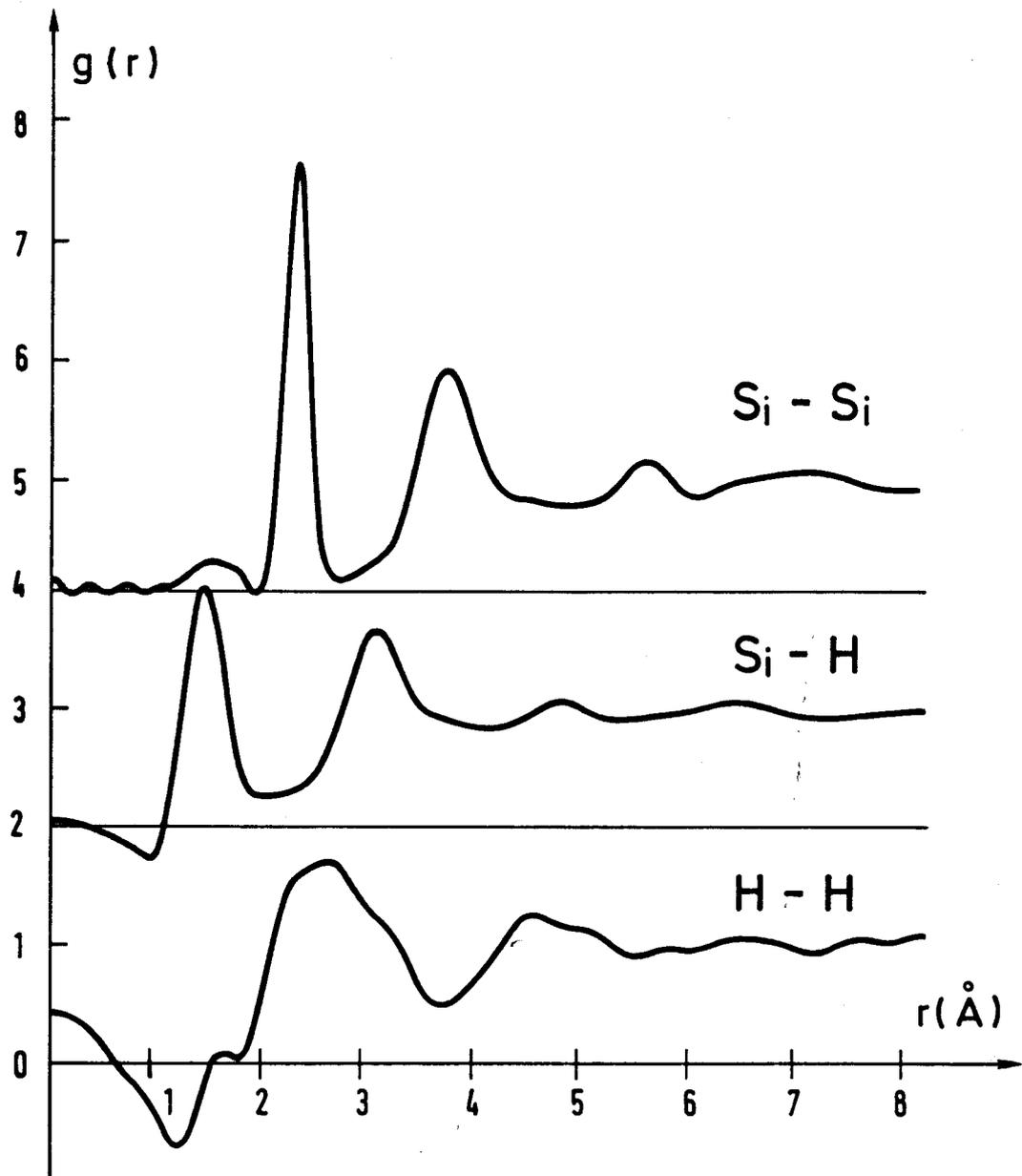


Figure 20 : Fonctions de distribution de paire partielles

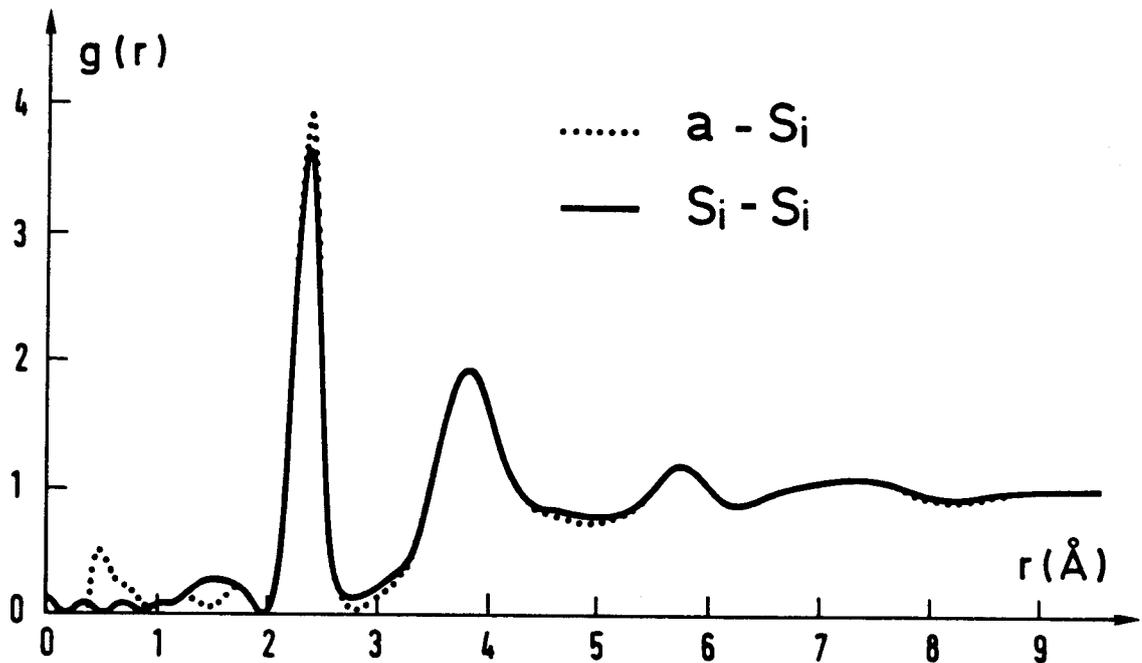


Figure 21 : *Comparaison des fonctions de corrélation silicium-silicium dans le matériau hydrogéné et non hydrogéné*

Remarque : Comme dans le cas des facteurs de structure partiels, on obtient ici une très bonne précision sur la fonction silicium-silicium. La partie silicium-hydrogène est relativement bien définie, bien que l'on constate une valeur légèrement négative pour les points situés avant le plus proche voisin, ce qui n'a aucun sens physique. Le même phénomène est observé de manière encore plus importante pour les corrélations hydrogène-hydrogène. Cette courbe présente en outre, sur toute sa longueur, une série de "vaguelettes" dont l'origine nous semble être la mauvaise précision avec laquelle nous avons obtenu le facteur de structure partiel.

Le peu d'oscillations de coupure provient de l'utilisation des spectres filtrés, ainsi que de l'application d'une fenêtre de Hanning en $1/2 \left(1 - \cos \pi \frac{Q - Q_{\max}}{Q_0 - Q_{\max}} \right)$ lors des transformées de Fourier. Les mêmes calculs ont toutefois été réalisés sans fenêtre de Hanning avec les spectres non filtrés. Les résultats obtenus sont très similaires, hormis les oscillations de coupure plus importantes.

VI. Les expériences d'EXAFS

VI.1. Pourquoi l'EXAFS

Les expériences de diffusion de neutrons nous permettent de déterminer les positions et distances des couches atomiques successives. Toutefois, sauf dans les cas favorables, on ne peut espérer obtenir une précision supérieure à 3 % lorsque l'on travaille sur des systèmes amorphes. Dans notre cas, pour tirer des conclusions quantitatives de nos mesures, nous devons être capable de distinguer les deux cas de structure suivants :

- un réseau amorphe parfait de silicium tétravalent possédant des atomes d'hydrogène interstitiels.

- une structure où les atomes d'hydrogène saturent toutes les liaisons pendantes du réseau silicium.

Ces deux cas conduisent respectivement à des nombres de coordination du silicium de 4 et de 3,86. Une précision de 3% est à peine suffisante pour différencier ces deux extrêmes. Pour y parvenir, nous avons réalisé des expériences d'EXAFS sur ces échantillons.

Pour ces mesures, la section efficace des éléments étant proportionnelle au carré du nombre d'électrons, seuls les atomes de silicium seront comptabilisés. Par contre, du fait de la nature de l'interaction rayonnement-matière mise en jeu, on peut espérer atteindre une grande précision sur la détermination du nombre de proches voisins (mieux de 1%).

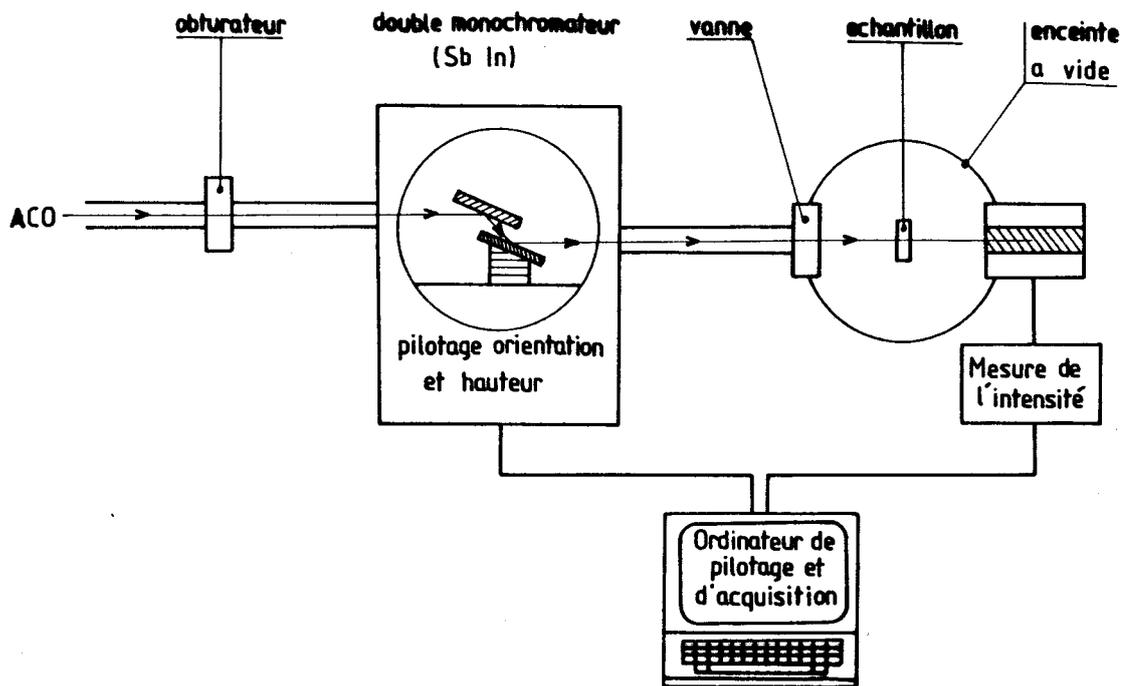


Figure 22 : Schéma de principe d'une expérience Exafs conventionnelle.

La figure 22 donne le schéma de principe du montage de spectroscopie d'absorption par transmission réalisé au LURE. Ce montage, décrit en détail par D. Raoux et al⁽⁶²⁾, utilise comme source de lumière le rayonnement synchrotron émis par l'anneau de stockage ACO d'Orsay. Le faisceau X blanc est tout d'abord filtré par un double monochromateur constitué de monocristaux de SbIn. Il traverse ensuite l'échantillon disposé au centre d'une enceinte à vide. L'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un détecteur à ionisation sous faible pression d'air. Les courants détectés sont amplifiés, puis convertis en impulsions. L'expérience est pilotée par un microcalculateur qui assure la rotation du monochromateur, et le stockage des données. Les énergies sont calibrées par les positions caractéristiques des seuils d'absorption.

Un calcul simple du rapport signal sur bruit montre que l'épaisseur e des échantillons à mesurer est optimale lorsque l'on a :

$$\Delta \mu e = \log \frac{I}{I_0} \text{ av. seuil} - \log \frac{I}{I_0} \text{ ap. seuil} \simeq 2$$

avec $\Delta \mu$, la variation du coefficient d'absorption avant et après le seuil.

Ceci conduit, dans le cas du silicium, à une épaisseur e de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Nous avons utilisé pour ces expériences, des échantillons déposés sur des lames de béryllium de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Le béryllium a été choisi comme support du fait de sa bonne transmission aux rayons X de la longueur d'onde utilisée. Les mesures ont été faites au seuil K du silicium (1836 eV).

VI.2. Extraction du signal EXAFS

L'absorption optique à travers l'échantillon est obtenue en calculant le logarithme du rapport de l'intensité I , transmise avec échantillon, sur l'intensité I_0 sans échantillon. Nous disposons donc de la variation de $\log I/I_0$ en fonction de l'énergie. La première étape consiste à obtenir les modulations de l'EXAFS en retranchant un fond correspondant à la modélisation du coefficient d'absorption atomique μ_0 . L'extraction du fond est caractérisée par la mesure de la hauteur du seuil, de sa position, et du fit sur trois régions par des fonctions polynomiales de la variation monotone du fond après le seuil. On obtient ainsi les oscillations EXAFS :

$$\chi_{\text{exp}}(E) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

Dans le cas d'un système monoatomique, elles sont modélisées par l'expression (III.b.) (68)) :

$$\chi_{\text{th}}(E) = - \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} e^{-\frac{2R}{\lambda}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} |f_j(\pi)| \sin(2kR_j + \psi_j) \quad (92)$$

avec N_j : nombre de voisins à la distance R_j .

σ_j : facteur d'amortissement de Debye Waller de la couche j , dû au désordre thermique et structural.

ψ_j : déphasage de l'onde rétrodiffusée par les atomes voisins.

k : vecteur d'onde tel que : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$e^{-\frac{2R}{\lambda}}$: amortissement dû aux processus inélastiques, éliminant le photoélectron à grande distance.

Le passage de l'espace réciproque à l'espace réel est réalisé à l'aide de la transformation de Fourier suivante :

$$\varphi(r) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^2 \chi(k) g(k) dk \quad (93)$$

où $g(k)$ est une fenêtre de Hanning de forme classique :

$$\left\{ \begin{array}{ll} g(k) = 0 & \text{pour } k < k_{\min} \text{ et } k_{\max} < k \\ g(k) = 1 & \text{pour } k_o < k < k_{o_{\max}} \\ g(k) = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \left(\pi \frac{k - k_{\max}}{k_{o_{\max}} - k_{\max}} \right) \right) & \text{pour } k_{o_{\max}} < k < k_{\max} \\ g(k) = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \left(\pi \frac{k - k_{\min}}{k_{o_{\min}} - k_{\min}} \right) \right) & \text{pour } k_{\min} < k < k_{o_{\min}} \end{array} \right.$$

Pour nos échantillons, nous avons utilisé les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} k_{\min} &= 24 \text{ eV} = 2,52 \text{ \AA}^{-1} \\ k_{o_{\min}} &= 28 \text{ eV} = 2,71 \text{ \AA}^{-1} \\ k_{o_{\max}} &= 227 \text{ eV} = 7,72 \text{ \AA}^{-1} \\ k_{\max} &= 250 \text{ eV} = 8,10 \text{ \AA}^{-1} \end{aligned}$$

Lors de la transformée de Fourier, la fonction $\chi(k)$ est multipliée par k^2 , de façon à augmenter le poids de la partie haute énergie du spectre, ceci afin de compenser l'amortissement très rapide aux grands vecteurs de diffusion, caractéristique des rayons X.

Dans le cas simple, où la fonction de distribution de paire peut être représentée par une somme de couches atomiques comportant N_j voisins à des distances r_j bien définies, le signal EXAFS est une somme de sinus modulés par la fonction amplitude. La transformée de Fourier donne alors des pics dans l'espace réel. Ces pics sont décalés par rapport à la distance réelle r_j du fait des déphasages atomiques. Pour s'affranchir de ces décalages, nous avons comparé les mesures réalisées sur les échantillons amorphes à d'autres effectuées sur des échantillons cristallisés pour lesquels les positions des pics sont connues.

Comme on l'a vu, les déphasages dépendent essentiellement des types d'atomes mis en jeu dans la liaison. De plus l'ordre local du silicium amorphe et cristallin étant relativement proche (du moins en ce qui concerne les premiers voisins), on peut supposer que l'on a conservation des déphasages entre les mesures effectuées sur l'amorphe et le cristal. Ainsi si on réalise les traitements des données de la même façon dans les deux cas, les décalages des positions des pics obtenus par transformée de Fourier seront identiques. CITRIN et al⁽⁶⁵⁾ ont testé la validité de la transférabilité des déphasages dans des composés covalents et ont montré qu'elle était compatible avec une précision de 10^{-2} Å.

Ne disposant pas d'échantillon cristallin d'épaisseur convenable pour ces mesures ($1 \mu\text{m}$), nous avons réalisé des dépôts de silicium amorphe obtenus, par pulvérisation cathodique et par décomposition de silane. Nous les avons ensuite recristallisé par chauffage à 800°C pendant 2 heures. Pour nous assurer de leur cristallinité, nous avons également mesuré un cristal massif de silicium en utilisant la technique de la détection Yield (voir appendice 3). Les résultats des transformées de Fourier sont portés sur la figure n°23.

Le peu de différences visibles entre les 3 courbes indique une bonne recristallisation de nos échantillons recuits. Pour nos mesures, nous avons utilisé l'échantillon fabriqué par décomposition plasma puis recuit comme référence.

Remarques :

Le fort amortissement des pics d'ordre supérieur à 1 provient de la faible valeur du libre parcours moyen du photoélectron dans le silicium (environ $10 \text{ \AA}^{(64)}$). Celui-ci n'est que peu influencé par les atomes éloignés du diffuseur central, et ne peut restituer que peu d'informations les concernant.

La largeur importante du premier pic est due essentiellement, non seulement au Debye-Waller du matériau, mais également à la coupure de la transformée de Fourier.

Le même traitement a bien sûr été appliqué au silicium amorphe et cristallin afin de pouvoir effectuer des comparaisons précises.

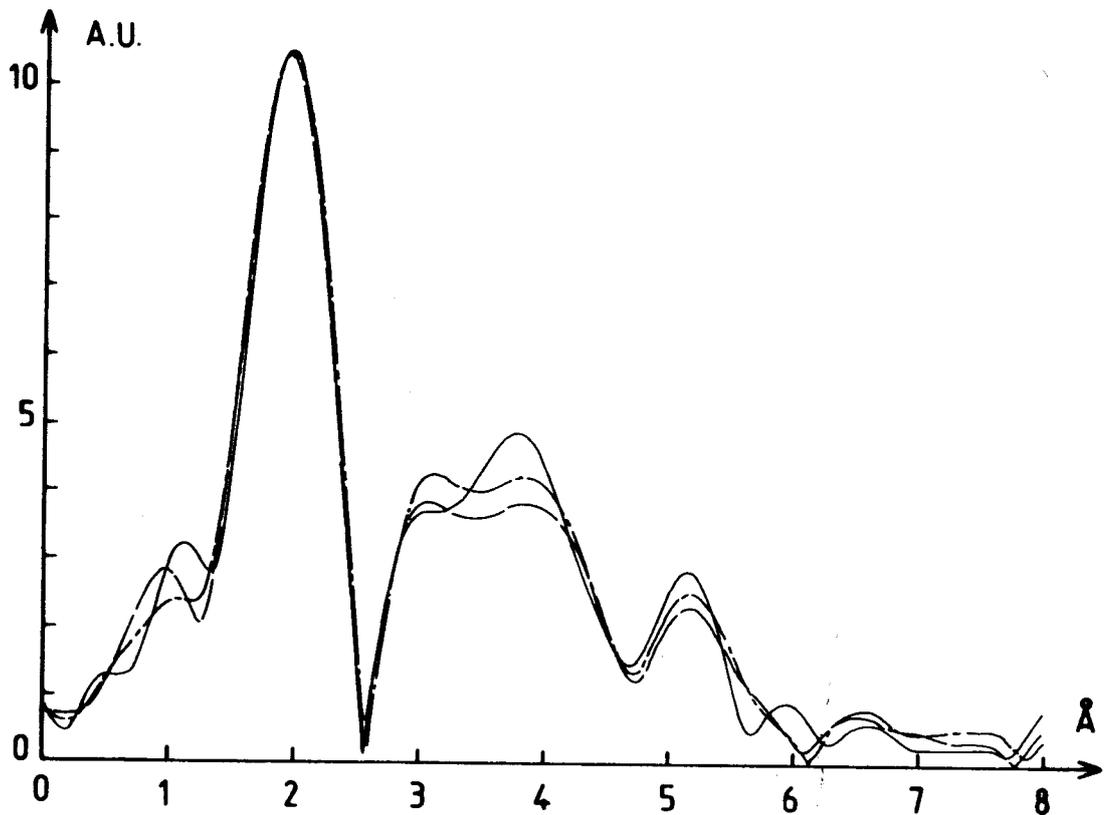


Figure 23 : *Transformées de Fourier des signaux EXAFS*

- silicium cristallin massif
- .- film mince pulvérisé recristallisé
- film mince plasma recristallisé

VI.3. Résultats des mesures EXAFS

Nous disposons principalement de trois échantillons différents :

- un échantillon de silicium amorphe non hydrogéné préparé par pulvérisation cathodique.
- un échantillon hydrogéné préparé de manière identique.
- un échantillon préparé par décomposition de silane.

Ils ont tous été réalisés au LETI à Grenoble. Les échantillons pulvérisés ont été fabriqués dans les mêmes conditions de dépôt que les échantillons fabriqués pour les expériences de diffusion de neutrons. L'échantillon préparé par décomposition de silane nous permettra de comparer les deux méthodes de dépôt du point de vue de la structure

locale des matériaux.

Afin d'obtenir une plus grande précision dans nos détermination de coordinances, nous avons réalisé les mesures, non seulement à la température ambiante, mais également à la température de l'azote liquide. Nous verrons plus tard comment la comparaison de ces deux types de mesures permet de diminuer considérablement l'incertitude que l'on obtient sur la détermination du nombre de premiers voisins. Les principales transformées de Fourier des courbes EXAFS enregistrées sont reportées sur la figure 24.

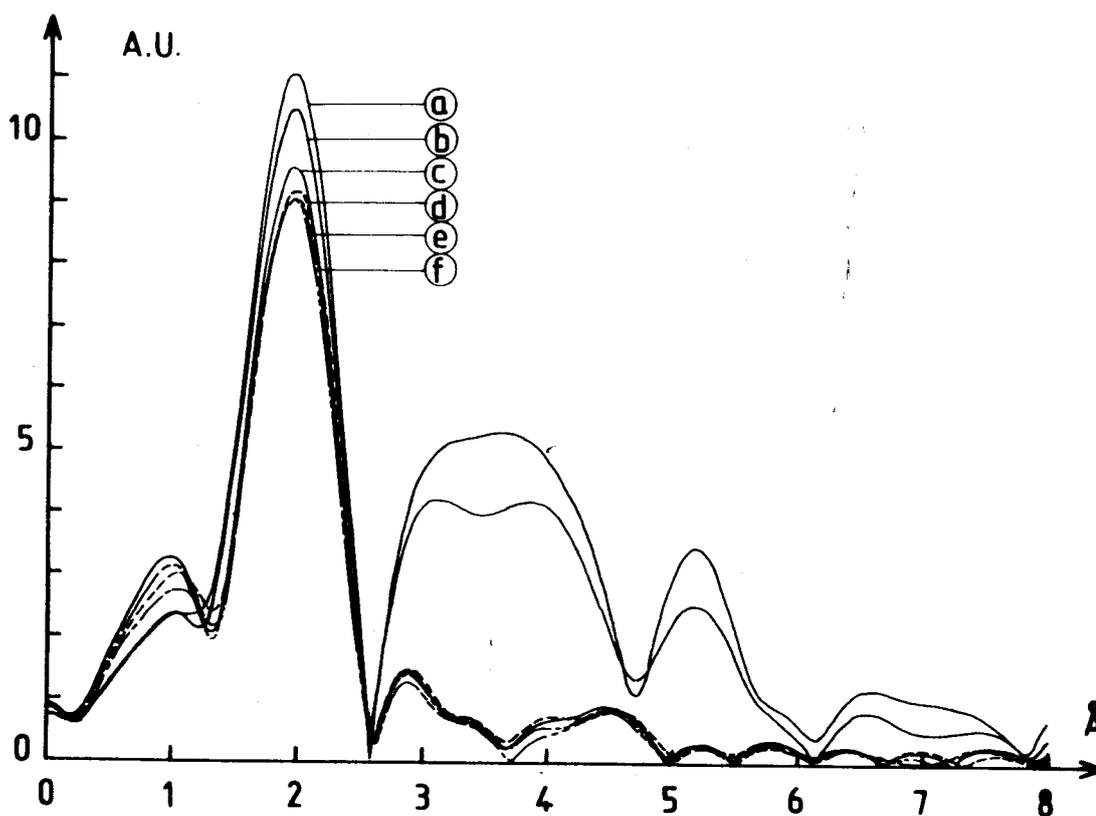


Figure 24 : Transformées de Fourier des signaux EXAFS

- a = référence mesurée à 77 K
- b = référence mesurée à 300 K
- c = a-S_i:H plasma à 77 K
- d = a-S_i:H plasma à 300 K
- e = a-S_i:H pulvérisé à 300 K
- f = a-S_i pulvérisé à 300 K

Plusieurs remarques viennent immédiatement à l'esprit :

- On observe très peu de différences entre les transformées de Fourier des différents échantillons amorphes (courbes d, e, f). Les courbes calculées à partir des expériences effectuées à 77 K, non représentées sur la figure présentent la même caractéristique. L'environnement local des atomes de silicium est donc très proche dans nos trois échantillons pourtant différents du point de vue de leur préparation.

- Le premier pic des échantillons amorphe est situé à la même position que le pic cristallin. De plus, son intensité n'en est que très légèrement inférieure. La liaison covalente silicium-silicium, inchangée par rapport au cristal, est donc la base de la structure de nos différents amorphes.

- Les pics correspondants aux couches d'ordre supérieur, qui apparaissent relativement bien sur les courbes du cristal de référence, sont très amortis dans le cas des matériaux amorphes. La longueur des liaisons étant identique entre l'amorphe et le cristal, ce sont les angles de liaison ainsi que leurs orientations respectives qui peuvent varier.

J'ai reporté sur le tableau IX, les valeurs des distances de premiers voisins d'un cristal de silicium, ainsi que les distances auxquelles elles apparaissent sur les transformées de Fourier de son signal EXAFS.

numéro de la couche	1	2	3	4
distance cristalline	2,35	3,84	4,51	5,43
distance apparente	1,96	3,04	3,90	5,19
décalage	0,39	0,80	0,61	0,24

Tableau IX : Distances vraies et apparentes pour un cristal de silicium.

Afin d'obtenir des valeurs précises du nombre de premiers voisins ainsi que du facteur d'amortissement, il est nécessaire de réaliser un filtrage. Il consiste à ne conserver de la transformée de Fourier que l'information contenue dans le pic des premiers voisins, et à en calculer le signal EXAFS correspondant par une transformée de Fourier

inverse. L'amplitude $A(k)$ de la fonction ainsi obtenue est alors modélisable par l'équation (92) appliquée à une seule couche, soit :

$$A(k) = N e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-\frac{2r}{\lambda}} \quad (96)$$

En réalisant le même filtrage sur deux échantillons, l'un amorphe, et l'autre cristallin, on peut calculer le rapport :

$$LR = \log (A_a(k)/A_c(k))$$

En supposant un amortissement dû aux processus inélastiques identique dans les deux cas ($e^{-\frac{-2r}{\lambda}} = \text{cst}$), on obtient :

$$LR = \log \frac{N_a}{N_c} + (\sigma_c^2 - \sigma_a^2) k^2$$

avec N_a et N_c la coordinance de l'échantillon amorphe et cristallin
 σ_a et σ_c les facteurs de Debye-Waller correspondants
 $A_a(k)$ et $A_c(k)$ filtrage d'une transformée de Fourier du signal d'un amorphe et d'un cristal.

La coordinance de l'échantillon cristallin étant connue, on détermine de façon précise, le nombre de premiers voisins de l'échantillon amorphe en mesurant l'ordonnée à l'origine de la droite interpolant les points de la courbe $\log(A_a/A_c) = f(k)$. La pente de la droite nous donne la variation du facteur de Debye-Waller entre les deux mesures. Nous avons appliqué ce traitement aux expériences réalisées. Afin de permettre des comparaisons faciles entre hautes et basses températures, nous avons utilisé la même référence cristalline pour tous les traitements : il s'agit de l'échantillon pulvérisé recuit mesuré à 77 K. Les droites ainsi obtenues sont représentées sur la figure 25. Les nombres de coordinance ainsi que les facteurs d'amortissement obtenus à partir de ces courbes sont portés sur le tableau X.

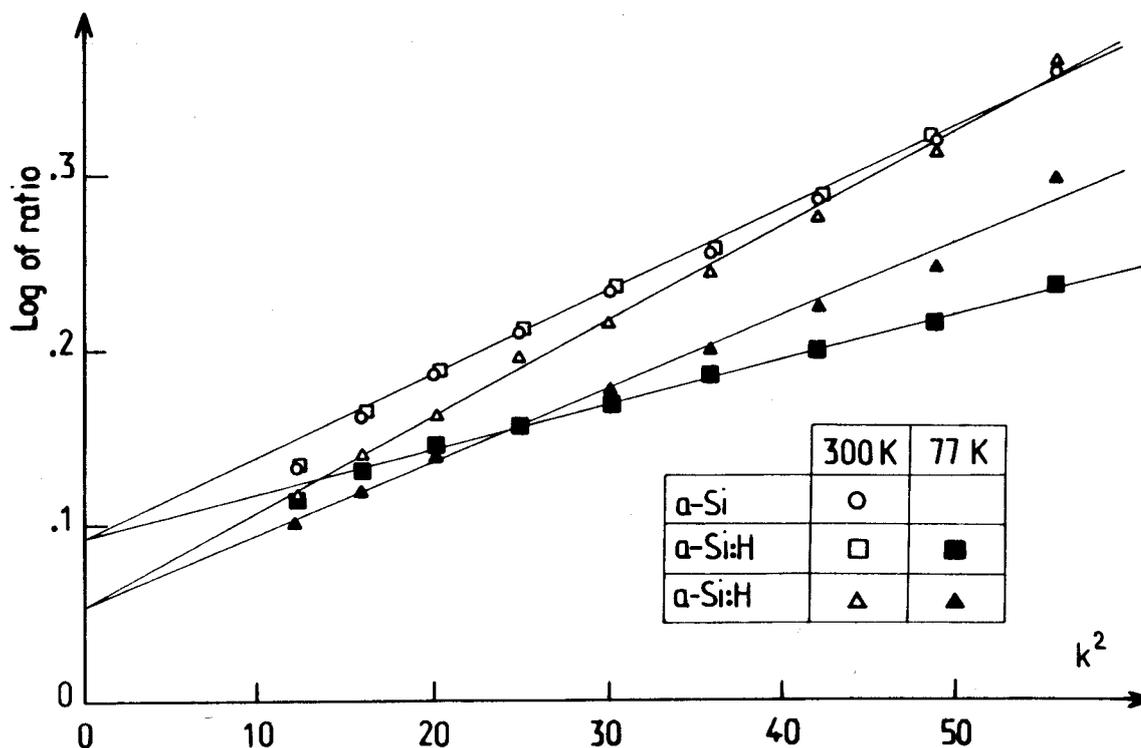


Figure 25 : Log du rapport des signaux EXAFS filtrés obtenu pour nos différents échantillons.

(référence : pulvérisé recuit mesuré à 77 K).

	300 K		77 K	
	$N \pm 0.03$	$\Delta\sigma^2$ ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$)	$N \pm 0.1$	$\Delta\sigma^2$ ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$)
a-Si	3,65	4,70	-	-
a-Si:H pulvérisé	3,65	4,70	3,65	2,56
a-Si:H plasma	3,78	5,40	3,78	4,15

Tableau X : Nombres de coordinances et variation du facteur de Debye-Waller mesurés.

Remarque :

A la lecture de la figure 25, on comprend maintenant mieux l'intérêt que nous avons à réaliser les mesures à 77 K ainsi qu'à 300 K. En effet, la structure du silicium amorphe étant stable à ces températures, seul le facteur d'amortissement doit varier entre les deux mesures. Le nombre de voisins reste constant. Les deux droites ont la même ordonnée à l'origine. Ceci nous permet de tester la qualité de nos me-

sures ainsi que d'obtenir les coordinances avec une plus grande précision.

VII. Résultats d'autres techniques d'étude

VII.1. Observations au microscope électronique

Du fait des méthodes de dépôt en films minces utilisées pour réaliser les échantillons de silicium amorphe hydrogéné, la croissance du matériau sera principalement contrôlée par les phénomènes d'adsorption, de désorption, de mobilité et de nucléation en surface. Dans le cas d'un matériau cristallin, l'utilisation de tels procédés conduit à l'existence d'un grand nombre de joints de grains qui font varier les propriétés magnétiques, mécaniques et électriques des dépôts. Pour les matériaux amorphes, on a très tôt voulu vérifier si des phénomènes similaires avaient lieu. L'observation des couches déposées par microscopie électronique par transmission ou à balayage permet de s'en rendre compte.

Les premières mesures de BARNA ⁽⁶⁰⁾ montrèrent la possibilité de réaliser par la méthode de décomposition assistée par plasma, un matériau homogène sur une échelle de 10Å à 1000 Å. En fait, suivant les valeurs des différents paramètres utilisés lors du dépôt, on observe l'apparition de structures colonnaires plus ou moins prononcées, caractéristique des méthodes de préparation en films minces (voir figure 26). De nombreuses observations ont ainsi été faites (réf.:66, 67, 61, 68, 60, 21) sur des échantillons de silicium amorphe déposé en couches minces à l'aide de techniques différentes, dans des conditions expérimentales variables. On s'est ainsi aperçu que les matériaux les plus homogènes présentaient les meilleures caractéristiques électroniques ⁽²¹⁾.

Nos échantillons ont été réalisés au LETI à Grenoble. Ce laboratoire a déterminé les conditions de dépôt conduisant à la fabrication d'un matériau présentant les meilleures propriétés possibles. Elles ont été utilisées pour la fabrication de nos échantillons. Une observation microscopique réalisée sur un matériau préparé par pulvérisation cathodique dans des conditions similaires à celles que nous avons utilisées (substrat de silice fondue au lieu de molybdène) est présentée sur la figure 27. On trouve bien un matériau tout à fait homogène pour une gamme de tailles comprises entre 10 Å et 1000 Å.

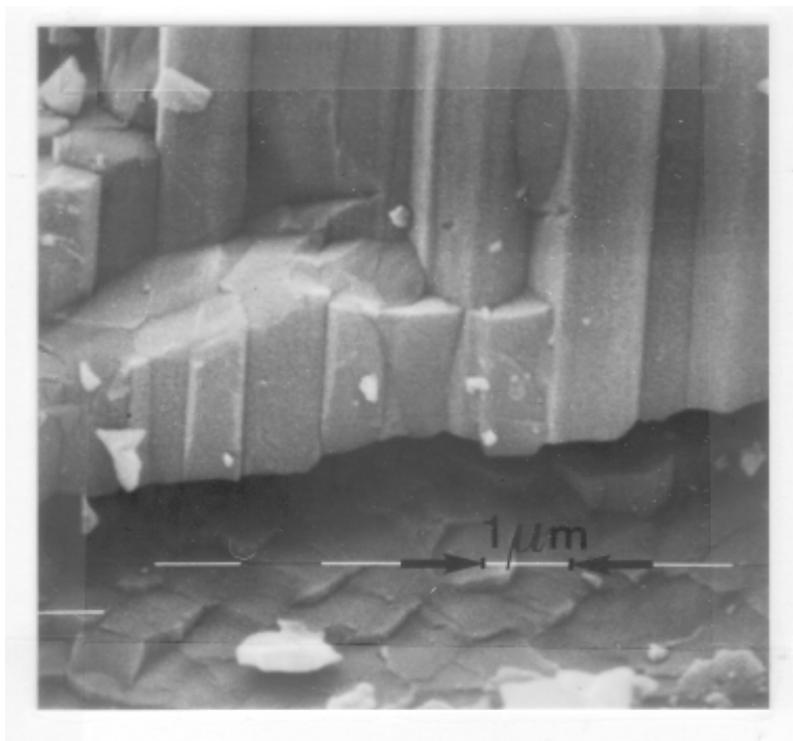


Figure 26 Structures colonnaires observées sur un échantillon préparé par pulvérisation cathodique.

Une observation intéressante (43) a également été faite sur deux échantillons de silicium amorphe pur de 100 Å d'épaisseur, déposés sur silice fondue, et dont l'un a été post-hydrogéné. Vu au microscope électronique, après décollement du support par action de l'acide fluorhydrique, l'échantillon non hydrogéné présente un aspect homogène (figure 28a) alors que de fortes variations de contraste apparaissent sur l'autre (figure 28b). Elles sont interprétées comme dues à des puits d'attaque chimique d'une taille d'environ 10 Å, se localisant préférentiellement sur les parties hydrogénées du matériau.

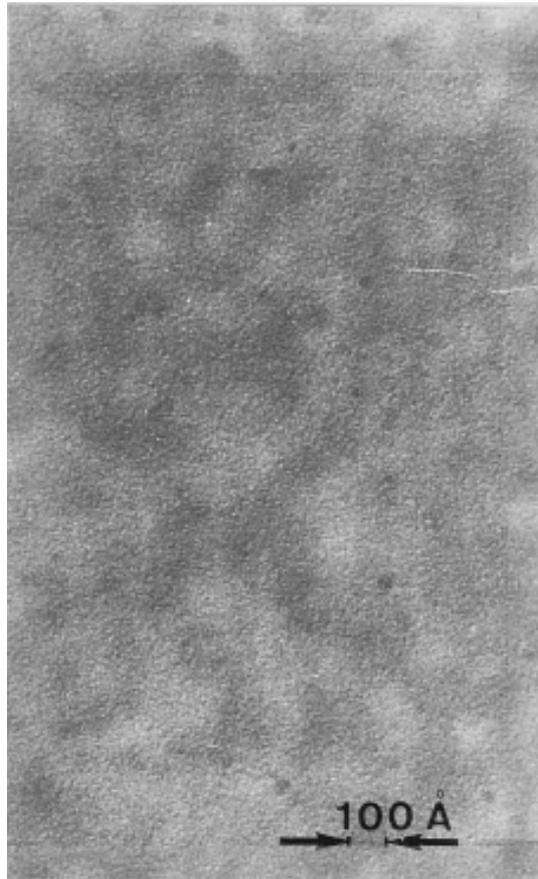
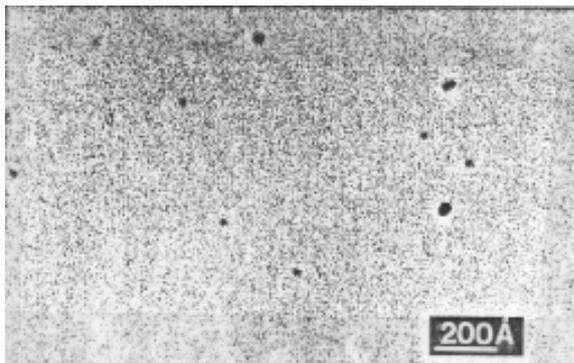
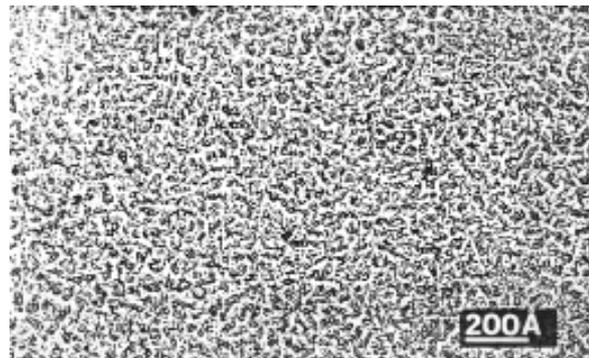


Figure 27 : Echantillon de a-Si:H observé au microscope électronique à 200 KeV.



a)



b)

Figure 28 : Couche mince de silicium amorphe observée après une légère attaque chimique.

- a) silicium amorphe pur
- b) silicium amorphe post-hydrogéné

VII.2. Diffraction de rayons X et d'électrons

Bien que les techniques de diffraction de rayons X ou d'électrons soient insensibles à l'hydrogène, elles ont rapidement été utilisées afin de déterminer la structure locale de la matrice silicium. Très tôt, Mosseri, Sella et Dixmier⁽⁵⁹⁾ ont ainsi réalisé une mesure sur deux échantillons : l'un, non hydrogéné, préparé par évaporation sous vide, l'autre obtenu par décomposition de silane ayant une teneur en hydrogène de l'ordre de 30%. Il est cependant impossible d'affirmer que les légères variations structurales observées proviennent de l'hydrogénation plutôt que de la méthode d'élaboration. La fonction de distribution obtenue pour l'échantillon évaporé est très proche de celle que nous avons mesurée ; par contre celle de l'échantillon hydrogéné présente un premier pic dissymétrique ainsi que l'apparition d'une distance de troisième voisin vers 4,9 Å que nous n'avons pas retrouvée. Ceci provient certainement des conditions de dépôt utilisées qui fabriquent un matériau fortement hydrogéné présentant de nombreuses inhomogénéités.

De nouvelles mesures ont ensuite été faites par Schülke⁽⁵⁸⁾ sur un matériau mieux contrôlé, et également fortement hydrogéné ($\approx 30\%$). Il retrouve une fonction de distribution similaire à la nôtre.

Les mêmes informations peuvent être obtenues à partir d'expériences de diffraction d'électrons. Elles ont été réalisées tout d'abord par A. Barna et al⁽⁶⁰⁾, puis de façon plus précise par J.F. Graczyk⁽⁶¹⁾ sur différents échantillons. Ceux déposés sur un substrat maintenu à 250 °C présentent une fonction de distribution de paire proche de celle que nous avons obtenue pour nos échantillons, à l'exception de l'existence d'un pic plus prononcé vers 6,7 Å. Ceux déposés sur des substrats plus froids diffèrent principalement par l'existence de légers pics dans la zone comprise entre 4,5 Å et 5,2 Å.

Des mesures de diffusion de neutrons, ont également été effectuées en 1980 par T.A. Postol et al⁽⁶⁹⁾. Cependant, la faible précision obtenue n'avait pas permis le calcul des fonctions de distribution de paires partielles.

VII.3. Diffusion aux petits angles

La microscopie électronique a mis en évidence dans les échantillons de silicium amorphe déposés en couche mince l'existence d'inhomogénéités de tailles et de formes variées (structure colonnaire, puits de corrosion). Des informations supplémentaires sur les tailles et les compositions de ces inhomogénéités peuvent être obtenues en réalisant des expériences de diffusion aux petits angles.

L'importante remontée de l'intensité diffusée aux petits angles observée sur les premières mesures de diffusion des rayons X sur des échantillons préparés par décomposition de silane ⁽⁷⁰⁾ montra l'existence d'inhomogénéités de la densité électronique. En utilisant le formalisme de Guinier, des rayons de giration de 11 Å à 35 Å furent ainsi mis en évidence. Toutefois, ces expériences étaient peu précises, avaient été effectuées à l'aide d'un appareil mal adapté, et restaient peu sensibles à la répartition de l'hydrogène.

D'autres mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont ensuite pu être réalisées par T.A. Postol et al. ⁽⁶⁹⁾ ainsi que par A.J. Leadbetter et al. ⁽⁷²⁾ dans de meilleures conditions. Elles ont montré l'existence d'inhomogénéités de faible densité et possédant un rayon de giration de l'ordre de 25 Å (toujours selon le formalisme de Guinier). En supposant une structure de défauts colonnaire, on peut alors calculer un diamètre moyen des colonnes d'environ 60 Å. Des mesures du groupe de Leadbetter ⁽⁷²⁾ effectuées sur des échantillons récents à différentes températures ont montré que le départ de l'hydrogène, n'était accompagné que de peu de création d'inhomogénéités supplémentaires.

Ce type d'expérience a également été réalisé ⁽⁷¹⁾ sur des échantillons fabriqués par le L.E.T.I., dans des conditions de dépôt très similaires à celles utilisées lors de la fabrication des échantillons destinés à nos mesures. Elles ont permis la mise en évidence des caractéristiques suivantes :

- Importante diffusion aux petits angles présentant la même forme pour les échantillons hydrogénés et non hydrogénés. Ceci indique la présence d'inhomogénéités de taille et de type semblables dans les

deux cas.

- Diffusion provenant essentiellement d'inhomogénéités fortement hydrogénés par rapport à une matrice de silicium.
- Existence d'une distribution de rayons de giration compris entre 30 Å et 120 Å.

VII.4. Expériences de déshydrogénation thermique

Une façon d'obtenir des renseignements sur les différents types de liaisons existants entre les atomes de silicium et d'hydrogène consiste à les casser par chauffage, et à analyser la quantité d'hydrogène libéré par l'échantillon en fonction de la température. La recristallisation ayant lieu vers 800 °C, nous disposons d'une large gamme de température à étudier. Des expériences de ce type⁽⁷³⁾, réalisées sur des échantillons fortement hydrogénés (35 %), préparés par décomposition de silane ont montré l'existence de deux pics principaux d'exodiffusion. Le premier, situé vers 350°C a été associé à la cassure de liaisons Si-H à l'intérieur des polyhydrures du type SiH_2 ou $(\text{Si-H}_2)_n$. Le second, observé vers 600°C correspond à la libération de l'hydrogène provenant de sites SiH isolés. Les atomes d'hydrogène étant plus éloignés les uns des autres, la cassure des liaisons Si-H nécessite des réarrangements structuraux plus importants. Une énergie plus grande est nécessaire.

Des expériences supplémentaires⁽⁷⁴⁾ ont permis de montrer une diminution considérable du premier pic lorsque les mesures étaient réalisées sur du silicium de qualité "électronique". Ces dépôts étant connus pour présenter peu d'inhomogénéité, il a été communément admis que l'espace intercolonnaire est composé d'un matériau fortement hydrogéné de faible densité (composé essentiellement de SiH_2 et $(\text{SiH}_2)_n$, alors que l'intérieur des colonnes est constitué d'un matériau amorphe dense basé sur une matrice silicium possédant des liaisons SiH diluées.

VII.5. Mesures d'absorption Infra-Rouge

Les liaisons silicium-hydrogène donnent lieu à des modes de vibration infra-rouge. La force d'oscillateur des liaisons Si-H dépend légèrement de l'environnement local. On peut ainsi, en comparant les spectres d'absorption infra-rouge mesurés, avec ceux calculés à l'aide de modèles de structure, remonter à la répartition des atomes d'hydrogène sur les différents sites possibles. Les groupes de Brodsky⁽⁷⁵⁾ et Knights⁽⁷⁶⁾ se sont rapidement attaqués à ce problème. Nous avons représenté sur le tableau XI les différentes fréquences de vibration calculées par les deux groupes. On a ainsi pu montrer que l'incorporation de l'hydrogène à la matrice silicium se fait principalement à l'intérieur de groupements SiH et SiH₂. Les deux types de liaisons se différencient assez aisément par leur fréquence de vibration d'élongation. Ainsi, le calcul du pourcentage d'atomes dans les groupements de type SiH et SiH₂ peut théoriquement se faire facilement par intégration des pics situés à 2000 cm⁻¹ et 2090 cm⁻¹ respectivement.

En comparant les spectres infra-rouge mesurés sur des échantillons obtenus dans différentes conditions de dépôt, on s'est aperçu⁽⁷⁷⁾ d'une diminution de l'absorption à 2090 cm⁻¹ lorsque l'on travaille avec des paramètres de dépôt connus pour fabriquer un matériau homogène de bonne qualité électronique. Cette diminution du nombre de groupements SiH₂ confirme l'interprétation d'un silicium amorphe "diphase" qui avait été donnée aux mesures de déshydrogénation.

Cependant, malgré les nombreuses informations potentielles que l'on peut obtenir à partir des spectres de vibrations infra-rouge, il ne faut pas oublier que leur interprétation repose sur des calculs faits à partir de modèles de structures locales.

groupe	Si.	mode de vibration	H.	fréquence en cm^{-1} (KLN)	fréquence en cm^{-1} (BCC)
SiH		élongation		2000	2000
		cisaillement		630	640
SiH ₂		élongation		2090	2090
		cisaillement		890	890
		rotation		630	640
(SiH ₂) _n		élongation		2090-2120	
		cisaillement		890	
		bascule		845	
		rotation		630	
SiH ₃		élongation		2140	2090-2120
		déformation symétrique		907	890
		déformation asymétrique		865	850
		rotation, bascule		630	640

Tableau XI : Fréquences de vibration des atomes d'hydrogène calculées en fonction de l'ordre local par les groupes de Knights⁽⁷⁶⁾ et Brodsky⁽⁷⁵⁾.

Or, à une même raie, on peut souvent associer plusieurs arrangements d'atomes différents. C'est pourquoi les résultats de structure obtenus à partir de mesures infra-rouge peuvent être controversés. Ainsi W. Paul⁽⁷⁸⁾ n'exclut pas l'hypothèse d'un site hydrogéné de type



-Si -Si-H...H-Si-Si - qui contribue à la bande située vers 2090 cm^{-1} .



De plus, Fang et al⁽⁷⁹⁾ ont montré que l'on peut obtenir des erreurs relatives allant jusqu'à 50 % sur la détermination des quantités d'hydrogène à partir des spectres infra-rouge.

Les informations obtenues à partir de ces mesures étant complémentaires de celles données par nos expériences de diffraction, nous avons essayé de les réaliser sur nos échantillons, mais ceux-ci étant disponibles sous la forme de poudres, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des résultats significatifs. Cependant, dans sa thèse, Bouchut rapporte des mesures réalisées sur des échantillons de $0.2 \mu\text{m}$ d'épaisseur fabriqués par le même laboratoire⁽⁴³⁾, mais dans des conditions légèrement différentes*. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau XII.

échantillon	% atomique total d'hydrogène	% H lié dans SiH	% H lié dans SiH ₂
a-Si : H	24 ± 3	6	18
a-Si post hydrogéné	10 ± 2	3	7

Tableau XII : Répartition de l'hydrogène dans des échantillons préparés par pulvérisation cathodique, déduite de mesures d'absorption infra-rouge.

* Dépôt sur silicium cristallin maintenu à $270 \text{ }^\circ\text{C}$ au lieu de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ et pression de $2 \cdot 10^{-2} \text{ Tor}$ au lieu de $0,75 \cdot 10^{-2} \text{ Tor}$.

Les résultats de ce tableau appellent quelques commentaires.

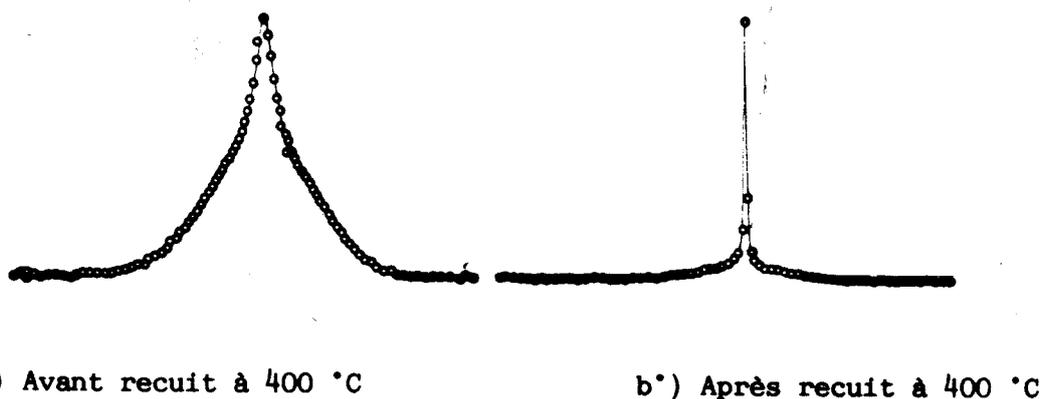
- Les échantillons de silicium amorphe hydrogéné préparés par Bouchut présentent un taux d'hydrogénation supérieur au nôtre (24 % au lieu de 12 %)
- La répartition de l'hydrogène sur les sites SiH et SiH₂ est identique pour les échantillons hydrogénés directement et ceux post hydrogéné (environ 25 % dans SiH et 75 % dans SiH₂). Ceci indique que l'hydrogène ne fait que venir décorer une matrice préexistante de silicium.
- Le taux de post hydrogénation est inférieur au taux d'hydrogénation directe. Ceci peut être considéré comme normal du fait des processus de diffusion d'atomes relativement lents qui entrent en jeu lors de la post hydrogénation.
- Le taux d'hydrogène impliqué dans les groupements SiH₂ est relativement important (75 % du total de l'hydrogène).

D'autre part, par comparaison entre les mesures d'absorption infra-rouge et les observations au microscope électronique à balayage, Bouchut a montré que les groupements SiH₂ et (SiH₂)_n se situaient dans l'espace intercolonnaire alors que les groupements SiH étaient plutôt dilués dans le volume. Il a également attiré l'attention du lecteur sur le fait que les groupements SiH₂ ayant tendance à se rassembler en surface, ceci pouvait en augmenter artificiellement les concentrations déduites des mesures infra-rouges.

Nos échantillons ont été fabriqués en utilisant des conditions de dépôt faisant appel à de plus hautes températures, et de plus basses pressions, que celles utilisées par Bouchut. Ces conditions conduisent à un dépôt plus homogène. La plus faible hydrogénation serait ainsi due à la disparition d'une partie des SiH₂ de l'espace intercolonnaire. Une telle répartition de l'hydrogène plus riche en SiH, est en bon accord avec les résultats de Fitzsche⁽¹⁰⁴⁾ et de Knights⁽¹⁰⁵⁾ qui avaient observé que la concentration en SiH ne dépend que assez peu des conditions de préparation et se situe à une valeur de l'ordre de 5 %.

VII.6. Mesures de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN).

De même que dans le cas de l'absorption infra-rouge la position des raies d'absorption dépend de l'ordre local, la fréquence de résonance du proton dans un champ magnétique, ainsi que son amortissement varient suivant les liaisons qui l'entourent. Les mesures de R.M.N. sont délicates à mettre en oeuvre, car elles nécessitent une importante quantité d'échantillon ($\approx 0,1$ g) et un appareillage de résonance magnétique du solide sophistiqué. Les premières mesures ont été réalisées par Carlos et Taylor⁽⁸⁰⁾. D'autres mesures effectuées par Reimer et Vaughan⁽⁸³⁾ ont conduit au type d'observation représentées sur la figure 29.



a*) Avant recuit à 400 °C

b*) Après recuit à 400 °C

Figure 29 : Signal de résonance magnétique du proton dans un échantillon de α -Si:H⁽⁸³⁾.

Sur ces mesures on observe une raie de résonance que l'on peut déconvoluer en deux raies différentes :

- Une raie large (25 kHz) Gaussienne correspondant à un fort couplage entre les protons.
- Une raie fine (3 kHz) Lorentzienne correspondant à un couplage plus faible.

Des mesures effectuées sur des échantillons préparés dans différentes

conditions⁽⁸²⁾, ainsi que des comparaisons à des modèles de répartition de l'hydrogène⁽⁸¹⁾ ont permis d'associer la raie fine à des groupements S_iH dilués dans la matrice silicium, et la raie large à des regroupements d'atomes d'hydrogène liés au silicium sous la forme S_iH_2 ou $(S_iH_2)_n$. Les nombreuses mesures de Reimer et Knights⁽⁸²⁾ ont en outre montré que pour des échantillons préparés par décomposition de silane, lorsque la concentration d'hydrogène augmente, le nombre de groupements S_iH reste pratiquement constant autour de 5 % alors que le pourcentage de S_iH_2 augmente. Un autre travail du groupe de Reimer⁽⁸³⁾ a permis d'obtenir les trois conclusions suivantes :

- Lors d'une déshydrogénation, une partie de l'hydrogène présent dans la phase agglomérée est libérée en premier.
- On observe ensuite une diffusion des atomes d'hydrogène de la phase diluée vers la phase concentrée.
- A partir de 400°C l'hydrogène s'échappe de la même façon des deux phases.

Des mesures de R.M.N. du proton ont été réalisées par B. Lamotte sur nos échantillons. Il y a bien retrouvé la raie large et la raie étroite. Il a également réalisé des mesures plus intéressantes sur d'autres échantillons du même laboratoire⁽⁸⁴⁾. Des expériences de R.M.N. à haute résolution lui ont permis de déconvoluer la raie fine en deux autres raies, l'une provenant bien des groupements S_iH dilués, l'autre interprétée comme due à des molécules d'hydrogène emprisonnées dans la matrice silicium. L'existence d'hydrogène moléculaire dans ces échantillons avait déjà été supposée précédemment pour interpréter d'autres mesures de R.M.N.⁽⁸⁵⁾⁽⁸⁶⁾, puis confirmée par la détection directe par des méthodes calorimétriques⁽⁸⁷⁾ de la conversion ortho-parahydrogène. Cependant, la quantité estimée d'hydrogène moléculaire emprisonnée dans le matériau varie beaucoup suivant les auteurs. Nous avons reporté les principaux résultats de la littérature dans le tableau XIII. On pense que ces molécules sont piégées dans des micro-craquelures de la matrice contenant entre 10⁽⁸⁹⁾ et 100⁽⁹¹⁾ molécules d'hydrogène.

type de mesure	R.M.N.	R.M.N.	R.M.N.		calorimétrie		calorimétrie	calorimétrie
% at de H sous forme H ₂ référence	2,5 % (84)	0,2 % (85)	0,25 % (88)	1 %* (88)	0,2 % (89)	1 %* (89)	0,2 % (87)	0,5 % (90)

* après recuit à 400 °C.

Tableau XIII : *Différentes mesures du taux d'hydrogène moléculaire inclus dans les échantillons.*

VIII. Interprétation des résultats obtenus

VIII.1. Considérations générales

L'interprétation la plus communément admise de toutes les mesures que nous avons vu précédemment (R.M.N., I.R., M.E.B., D.N.P.A., deshydrogénation)* décrit le silicium amorphe hydrogéné comme un matériau essentiellement hétérogène composé de deux phases:

- une phase dense de silicium amorphe relativement pur, contenant peu de défauts électroniquement actifs, et dans laquelle l'hydrogène se place sur les quelques liaisons pendantes existantes. (IR, MEB, RMN).
- une phase riche en hydrogène, contenant une grande quantité de défauts électroniques. L'hydrogène contenu dans cette phase étant soit lié au silicium dans des groupements S_iH_2 ou $(S_iH_2)_n$ (IR, MEB, RMN), ou encore sous forme moléculaire (RMN, calorimétrie).

Bien que dans tous les cas on observe l'existence de ces deux phases (RMN), l'importance relative de chacune d'elle dépend énormément des conditions de préparation. Ainsi, des mesures couplées (IR, MEB) (RMN, MEB) ont permis de montrer que lorsque l'on observe une structure de croissance colonnaire, l'espace inter-colonnaire est essentiellement constitué de la phase riche en hydrogène, les colonnes étant constituées par la phase dense. Cependant, on a vu que, même dans le cas d'échantillons apparemment homogènes pour les observations microscopiques, des inhomogénéités existaient dans le matériau (RMN, DNPA). Ceci nous permet de penser que la phase dense est parcourue de microcraquelures d'une largeur maximale de 10 \AA , formées de la phase riche en hydrogène.

* I.R. : Absorption infra-rouge

M.E.B. : Microscopie électronique à balayage

R.M.N. : Résonance magnétique nucléaire

D.N.P.A. : Diffusion de neutrons aux petits angles

VIII.2. *Interprétation de nos mesures*

Avant de commencer, il convient de rappeler la définition d'un amorphe. Un amorphe peut être considéré comme un matériau présentant un ordre local relativement bien défini, mais pas d'ordre à grande distance. Le diagramme de diffraction d'un tel corps se rapproche de celui des liquides du fait de la perte de l'ordre à longue distance. Ainsi il est impossible d'obtenir une information à trois dimensions à partir des diagrammes de diffraction. Seuls les fonctions de distribution de paires peuvent être mesurées, et la détermination de l'arrangement atomique doit se faire à partir de modèles théoriques dont on calcule des diagrammes de diffraction qui sont ensuite comparés à l'expérience.

Nos mesures ont été réalisées dans le but d'obtenir un maximum d'informations sur l'ordre local. Comme nous l'avons vu, le matériau a été soigneusement choisi et préparé afin de ne pas présenter d'inhomogénéités de croissance. On peut donc considérer ces résultats comme la mesure d'un semiconducteur amorphe idéal comparable directement aux modèles de structure développés par Polk⁽⁹²⁾, Connel - Temkin⁽⁹³⁾ ou Kleman - Sadoc⁽⁹⁴⁾.

VIII.2.a. *La matrice silicium*

Grâce à nos expériences d'EXAFS, nous avons pu mesurer la coordinance c_1 du silicium amorphe non hydrogéné : 3,65 (VI.3. Tab. X). Nous pouvons également la calculer à partir des expériences de diffusion de neutrons. En effet par intégration de l'aire comprise sous le premier pic de la fonction de distribution de paire (II.3 équ. 40), nous obtenons la valeur de 3,8. La précision des expériences de diffusion de neutrons sur ce type de calcul n'étant pas celle de l'EXAFS, on peut conclure à un bon accord entre les deux mesures. Une coordinance si faible implique l'existence d'inhomogénéités à la surface desquelles on trouve de nombreuses liaisons longues faibles. Ces inhomogénéités n'étant pas révélées par les observations de microscopie (VII.1. fig. 28), leur plus petite taille doit être inférieure à 10 Å. Une distribution de rayons de giration de 30 Å à 120 Å ayant été mise en évidence par les expériences de D.N.P.A. (VII.3. et réf. 71), on peut penser qu'il s'agit de défauts mono ou bidimensionnels

d'orientation relativement aléatoire.

Ces mêmes mesures d'EXAFS nous ont également appris que le silicium amorphe hydrogéné préparé dans les mêmes conditions avait le même nombre de premiers voisins silicium que l'échantillon non hydrogéné, soit 3,65. Ceci indique que l'incorporation de l'hydrogène à la matrice silicium n'en change pas la structure locale. Les atomes d'hydrogène se contentent de venir saturer une partie des liaisons pendantes et des liaisons faibles, la saturation complète n'étant atteinte que pour un pourcentage d'hydrogène inclus de 26 % (obtenu en supposant une coordinance moyenne du silicium de 3,65, et la saturation de toutes les liaisons pendantes par l'hydrogène) dont nous sommes loin (12 %). Les expériences de diffusion de neutrons aux grands angles nous montrent que l'invariance de la matrice silicium reste vraie dans tout le domaine de distances analysées, soit de 1 Å à 10 Å (V.6. figure 21). Ceci montre que les atomes d'hydrogène n'induisent pas de changement dans l'ordre local du silicium.

Les mesures de D.N.P.A. réalisées sur des échantillons semblables montrent que les inhomogénéités mises en évidence dans le silicium amorphe non hydrogéné, existent également dans le matériau hydrogéné, ont la même forme, et sont essentiellement composées d'hydrogène⁽⁷¹⁾. Les défauts se sont donc remplis d'hydrogène.

Le nombre de coordinance de a-S_i:H, préparé par décomposition de silane assisté par plasma, et mesuré par EXAFS (VI.3. tableau X) est plus élevé que celui mesuré sur les matériaux pulvérisés. Ceci est l'indication d'un matériau plus homogène, ce qui explique ces meilleures qualités électroniques⁽⁹⁵⁾. Ceci montre également que le nombre de premiers voisins est essentiellement lié à la méthode de préparation, et non à l'hydrogénation. (Nous rappelons que lors des mesures EXAFS, seuls les atomes de silicium sont à prendre en compte).

Nous avons représenté sur la figure 30 la fonction de distribution de paire $g(r)$ S_i-S_i que nous avons mesuré (V.6. figure 20) ainsi que les positions des pics de Bragg d'un cristal de silicium parfait. Plusieurs remarques s'imposent :

- Le pic des premiers voisins est situé à la même position : 2,35 Å.

Ceci montre que la liaison covalente n'est pas affectée par l'amorphisation.

- Le pic des seconds voisins est bien défini. Il est également situé à la même position que son homologue cristallin : 3,84 Å. L'hybridation sp^3 du silicium conduisant à un angle de liaison θ de $109,5^\circ$ est conservée dans l'amorphe. Une légère distribution angulaire conduit à l'élargissement du pic. A partir du spectre de rayons X, Schülke ⁽⁵⁸⁾ a calculé une largeur de 7° , ce qui correspond à la valeur trouvée par L.Guttman ⁽⁹⁶⁾ ainsi que par Polk ⁽⁹⁷⁾ dans leurs modèles d'amorphe. Ceci est particulièrement sensible en EXAFS où ce pic est très diminué (figure 24).

- Le nombre des seconds voisins c_2 , mesuré de 3,3 Å à 4,0 Å s'élève à 9,3. Ceci correspond pratiquement à la valeur calculée à partir de c_1 dans le cas d'une structure tétraédrique soit :

$$c_2 = c_1 (1 - c_1) = 9,7$$

Une analyse plus précise n'est pas réalisable du fait du recouvrement entre les pics des seconds et troisièmes voisins.

- Les pics des troisièmes et quatrièmes voisins du cristal ne se retrouvent pas dans l'amorphe. Ils sont remplacés par une probabilité de présence variant peu, qui s'explique par une large distribution de l'angle dièdre θ' (voir figure 31 b)).

- Le pic des cinquièmes voisins à 5,9 Å se retrouve très bien dans l'amorphe. Il correspond à la distance séparant 2 silicium troisième voisins à l'intérieur d'une chaîne $-S_i-S_i-S_i-$.

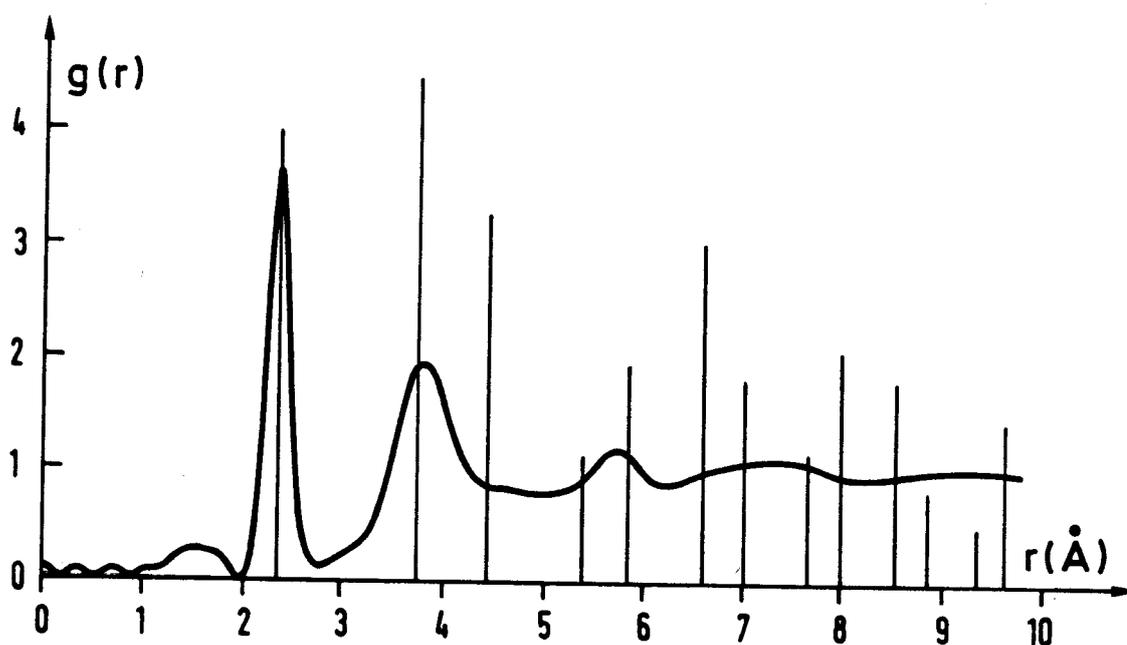


Figure 30 : Fonction de distribution de paire silicium-silicium comparée aux pics cristallins.

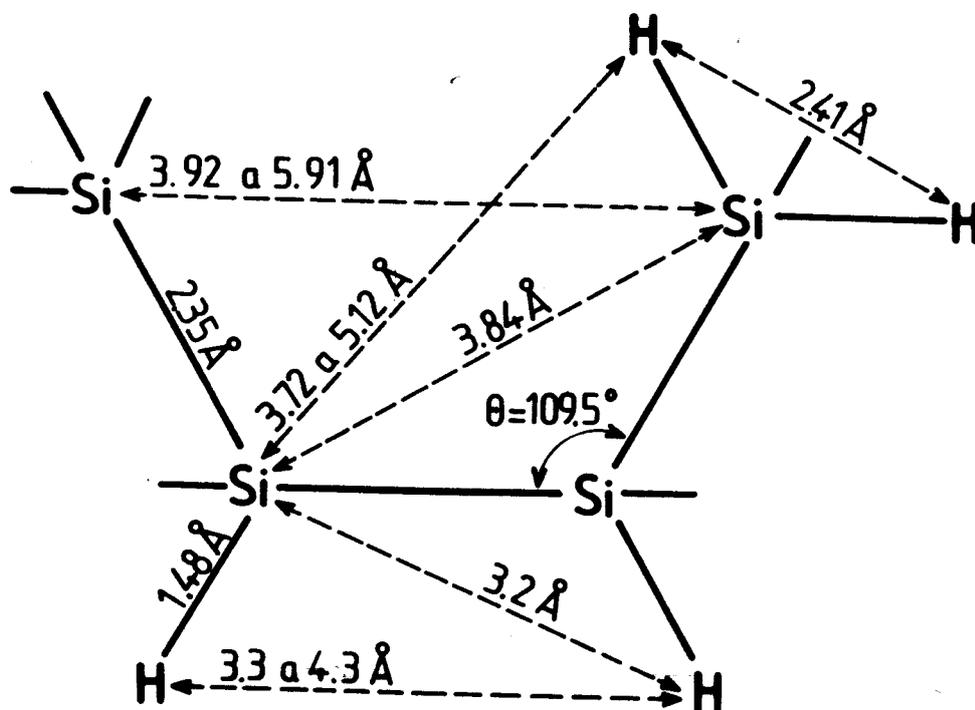


Figure 31a : Représentation schématique de l'ordre local dans a-Si:H

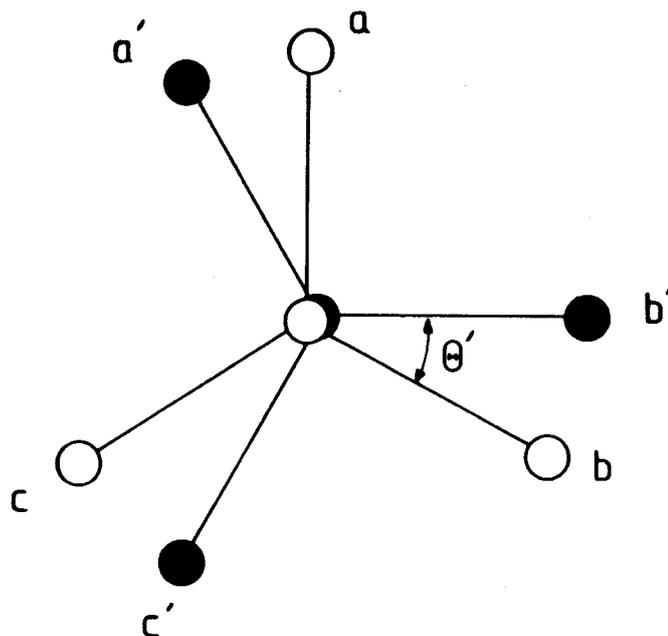


Figure 31b : *Ordre local dans a-Si:H.*

Vue suivant l'axe reliant deux unités tétraédriques.

Afin d'obtenir des informations plus complètes sur l'ordre local de la matrice silicium, nous nous sommes intéressés de plus près à la région comprise entre 3,9 Å et 6 Å. Sur la fonction de distribution déduite des mesures de neutrons, seuls les pics de troisième et cinquième voisins sont nettement visibles. De très légers épaulements sont perceptibles entre ces pics. Par contre, sur la transformée de Fourier du signal EXAFS de la figure 24, on perçoit directement plusieurs distances caractéristiques. Nous avons regroupé l'ensemble de ces mesures dans le tableau XIV.

mesure	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
g(r) Neutrons	3,8	4,2	4,6		5,4	5,8
TF signal EXAFS non corrigé	2,98	3,32	3,93	4,53	5,22	5,8
TF signal EXAFS corrigé	3,84	4,08	4,51	4,94	5,43	5,91

Tableau XIV : *Distances apparaissant dans les fonctions de corrélation Silicium-Silicium.*

configuration	θ'	$r_{aa'}$	$r_{ab'}$	$r_{ac'}$
décalée	60°	4,5	4,5	5,9
intermédiaire	30°	4,1	5	5,8
éclipsée	0°	3,9	5,5	5,5

Tableau XV : Distances exprimées en Å calculées entre les atomes de la figure 31 b).

On peut comparer ces mesures aux distances de troisième voisin calculées pour plusieurs valeurs de l'angle diédral θ' . Ces valeurs sont reportées sur le tableau XV. Pour une configuration décalée des tétraèdres ($\theta' = 60^\circ$) on a les distances cristallines. Les pics supplémentaires observés vers 4,1 Å et 5 Å en EXAFS s'interprètent comme provenant de tétraèdres voisins ayant un angle diédral de l'ordre de 30° . Il est également possible d'avoir une orientation éclipsée de tétraèdres ($\theta' = 0^\circ$). Les distances qui apparaissent alors ne sont pas discernables des distances de second et quatrième voisins du cristal. On peut donc dire que l'on a une large distribution d'angle diédral θ' centrée sur trois valeurs plus probables correspondant aux positions décalées éclipsées et intermédiaires. Dans l'analyse qu'a faite Schülke⁽⁵⁸⁾ de ces résultats il propose une répartition de probabilité trop forte en éclipsée et trop faible en intermédiaire pour correspondre à nos mesures :

tétraèdres en position décalée	35 %
tétraèdres en position intermédiaire	20 %
tétraèdres en position éclipsée	45 %

Une telle répartition n'est pas très surprenante. En effet il a été montré qu'il était impossible de reproduire correctement la fonction de distribution de paire mesurée, à partir d'un élargissement des pics cristallins⁽⁹⁸⁾. L'utilisation d'une structure Wurtzite, comprenant un mélange de configurations décalées et éclipsées, ne permet pas non plus une simulation correcte⁽⁹⁹⁾. Le modèle d'amorphe dont la répartition atomique correspond actuellement le mieux⁽¹⁰¹⁾ à la fonction mesurée est le modèle de Polk⁽⁹²⁾. Il s'agit d'un réseau aléatoire continu, contenant 529 atomes, construit à la main en suivant les quatre règles suivantes :

- Réaliser un modèle idéal en assurant la saturation de toutes les liaisons internes.

- Laisser les angles diédraux prendre des valeurs a priori quelconques.

- Permettre la présence d'anneaux contenant un nombre impair de sites. Ceci est souvent une conséquence de la règle précédente et permet à la structure de se connecter tout en assurant la compatibilité entre un ordre local tétraédrique et l'absence d'ordre à longue distance.

- Rechercher une distorsion minimum, d'abord à la main puis de manière plus réaliste en relaxant les coordonnées des sites du modèle sous l'effet d'un potentiel du type Keating⁽¹⁰⁰⁾.

Il faut noter qu'il est possible d'obtenir un bon accord avec l'expérience tout en étant plus restrictif sur le problème de la parité des anneaux. Connell et Temkin ont ainsi construit un modèle tétracoordonné de même type ne contenant que des cycles pairs⁽⁹³⁾.

Du fait de sa deuxième règle de construction, le modèle de Polk présente une répartition quasi-aléatoire des angles diédraux représentés sur la figure 32⁽⁹⁷⁾, qui ne permet pas de rendre compte des structures observées entre 4 Å et 6 Å. Mosseri et al.⁽¹⁰²⁾ proposent un modèle d'amorphe à partir d'une structure stable créée dans un espace courbé. L'unité de base de ce modèle est un petit agrégat de 27 atomes constitué de l'association d'unités de type "petits barellans" représenté sur la figure 33. Toutefois, le remplissage de tout l'espace avec cette structure est impossible sans la création de défauts. Pour y parvenir, dans sa thèse, Mosseri⁽¹⁰³⁾ propose l'introduction, dans le modèle de lignes de disinclinaisons séparées d'environ 10 Å. Ceci a pour conséquence d'introduire une concentration plus importante de configurations présentant un angle diédral intermédiaire d'environ 35°. Elles peuvent ainsi correspondre aux défauts en évidence dans notre matériau.

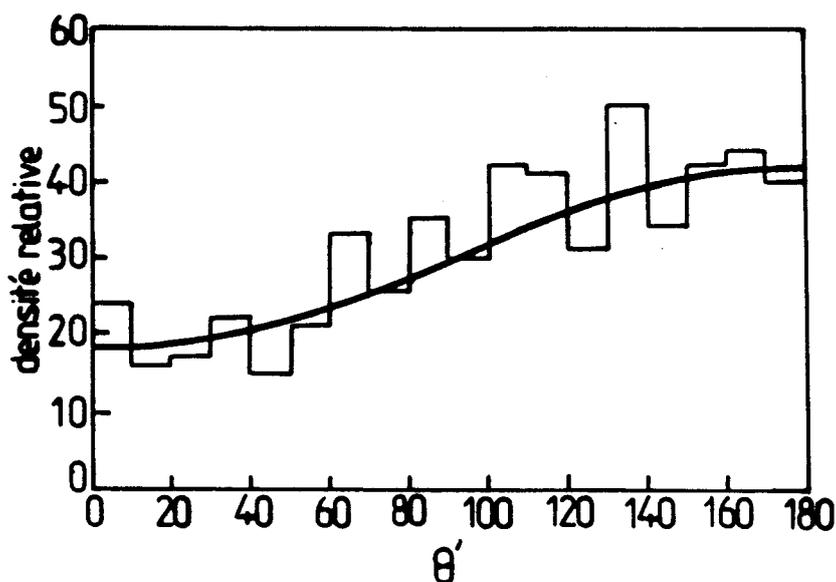


Figure 32 : Distribution des angles diédraux θ' dans le modèle de Polk.

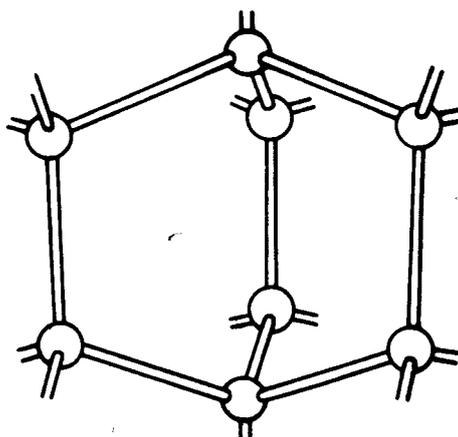


Figure 33 : Représentation d'un "Petit barellan"

Remarque

La distance que l'on voit très bien apparaître vers 5,9 Å qui correspond, dans le cristal à la couche des cinquièmes voisins semble être une caractéristique du matériau. En effet, comme dans le cas des composés carbonnés, on trouve dans le silicium amorphe des chaînes d'atomes régulières. Cette distance provient alors des paires d'atomes de silicium faisant partie d'une même chaîne, et séparés par deux autres atomes. Nous avons représenté sur la figure 34 une telle disposition.

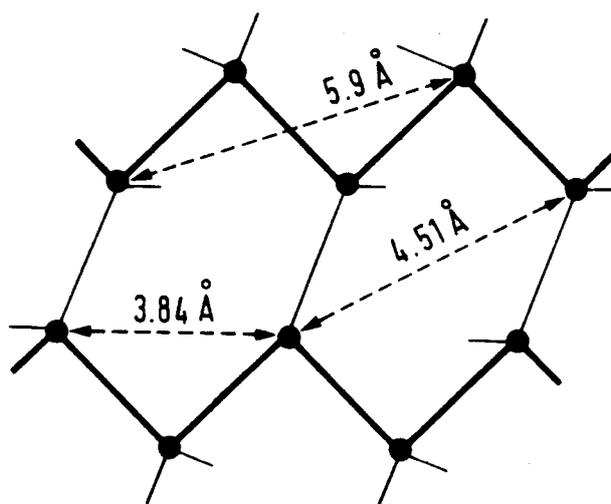


Figure 34 : Représentation de 2 anneaux successifs de type "chaise"
 La distance de 5,9 Å est caractéristique de la disposition
 en chaînes des atomes de silicium.

VIII.2.b.) Les interactions silicium hydrogène

L'utilisation de la méthode de substitution isotopique en diffusion de neutrons nous a permis d'obtenir la fonction de distribution de paire partielle silicium-hydrogène : $g_{s_{iH}}(r)$. Elle est représentée sur la figure 20. On observe une série de pics bien définis. Toutefois le fait que la fonction prenne des valeurs négatives pour les distances comprises entre 0,5 Å et 1,2 Å signale de légères imperfections lors de son calcul. Le $g_{s_{iH}}(r)$ représentant la probabilité de présence d'un atome de silicium à une distance r d'un atome d'hydrogène et inversement, des valeurs négatives sont physiquement impossibles.

Sa forme est assez proche de celle de la fonction silicium-silicium. Le pic de premiers voisins est légèrement plus large, mais également très bien défini. Il se situe à la distance de 1,47 Å, ce qui correspond à la longueur de la liaison S_1-H dans le silane⁽¹⁰⁶⁾. Il s'agit là de la première mise en évidence directe de cette liaison, ainsi que de sa longueur dans $a-S_1:H$. Ceci confirme toutes les interprétations précédentes des expériences d'absorption infra-rouge, de R.M.N., et de déshydrogénation qui supposaient l'existence de liaisons de ce type. La quantité d'hydrogène liée de cette manière est obtenue par le calcul de

l'aire du pic à l'aide de l'équation (40).

En utilisant une densité de $0,059 \text{ at}/\text{Å}^3$ et une concentration de silicium de 88%, nous obtenons un nombre d'atomes de silicium situé à $1,47 \text{ Å}$ d'un atome d'hydrogène de 1,32. Cette valeur est légèrement trop importante. Cette surestimation provient en partie de la structure de l'amorphe elle-même, qui du fait de son désordre autorise la présence de plusieurs atomes de silicium à des distances faibles d'un atome d'hydrogène, sans lui être lié. Les corrélations entre ces atomes sont faibles car non directionnelles du fait qu'il n'y a pas liaison, et ne sont dues qu'à des phénomènes d'empêchement stérique. Ces atomes contribuent à créer ce que j'appellerai "un fond continu" dans la fonction de distribution et conduit au fait que celle-ci ne redescende pas à zéro après le premier pic (voir figure 35). On peut ainsi évaluer la valeur du fond continu à environ 7%. Ceci nous ramène à 1,2 voisins. La surestimation résiduelle peut provenir de problèmes associés à la coupure de la transformation de Fourier, ou encore de légères erreurs dans le traitement des données.

Cette mesure nous montre que pratiquement tout l'hydrogène présent dans le silicium est lié à la matrice par une liaison $S_1 - H$. Ce résultat est en accord avec les expériences de RMN (VII.6. (tableau XIII) qui estime la quantité d'hydrogène moléculaire à environ 0,3% seulement.

Le pic des seconds voisins est également bien défini. Comme pour la fonction silicium-silicium, il est d'une largeur plus grande que le premier pic. Ceci est dû à une distribution des valeurs prises par l'angle de liaison d'une largeur d'environ 10° . Sa position correspond exactement à celle attendue dans le cas d'une structure tétraédrique, soit $3,15 \text{ Å}$ (figure 31). Cette observation correspond parfaitement à l'idée de l'introduction de l'hydrogène par saturation des liaisons pendantes existantes dans la matrice silicium.

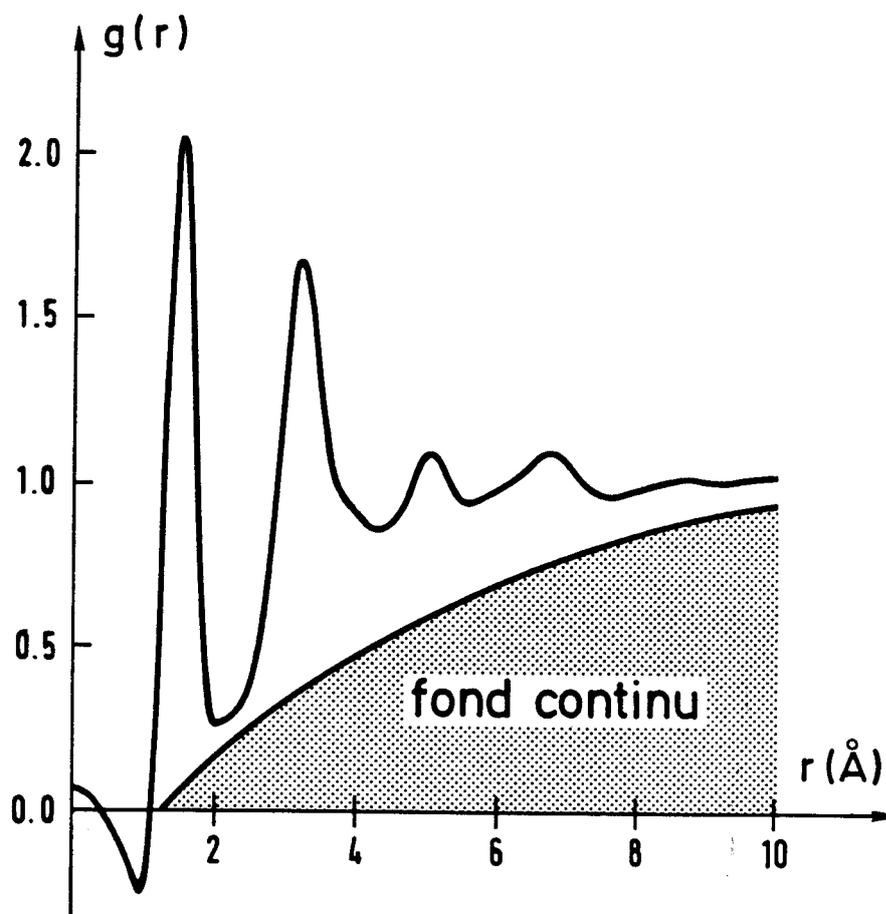


Figure 35 : *Importance relative estimée du fond continu par rapport au signal pour la fonction de distribution silicium hydrogène.*

Le calcul du nombre de second voisin, par intégration de l'aire sous-tendue par ce pic, doit nous permettre de séparer les contributions provenant des hydrogènes liés dans des groupements S_1H_2 où l'on a 2 seconds voisins silicium, et dans les groupements S_1H où l'on en a 3. Cependant nous ne pourrions en obtenir qu'une surestimation pour deux raisons :

- présence d'un fond continu relativement important, et estimé ici à environ 35% de la surface du pic (voir figure 35).
- pic de troisième voisin très large qui doit contribuer à partir de 3,4 Å (correspondant à des angles de liaisons de 105° au lieu de 109°) à la fonction de distribution de paire.

De 2,7 Å à 3,4 Å on trouve 6 voisins, soit après correction du fond

continu une valeur de 3,9. Si l'on suppose que comme dans le cas du pic de premier voisin on a une surévaluation systématique de 20%, on obtient 3,1 seconds voisins. Ceci nous permet de penser que l'hydrogène est essentiellement réparti sur des sites du type SiH. Ce résultat est assez étonnant car il diffère sensiblement des interprétations données jusqu'alors aux mesures d'absorption infra-rouge ⁽⁴³⁾⁽¹⁰⁴⁾ et de RMN⁽¹⁰⁵⁾ où l'on obtient toujours une proportion de sites Si-H₂ de l'ordre de 10% à 20% pour ce type de matériau.

Comme dans le cas de matrice silicium, on n'observe pas de pic de troisième voisin bien défini, mais une distribution angulaire présentant quelques maxima. Si l'on suppose que l'atome d'hydrogène sature une liaison pendante tout en conservant la symétrie tétraédrique autour du silicium, on peut calculer les distances de troisième voisin silicium en fonction de l'angle diédral θ' . En se référant à la figure 31, et en supposant que l'atome a est un atome d'hydrogène, et tous les autres des siliciums, on obtient les distances reportées sur le tableau XVI.

configuration	θ'	$r_{aa'}$	$r_{ab'}$	$r_{ac'}$
éclipsée	0	3,75	5,0	5,0
intermédiaire	30	3,9	4,5	5,0
décalée	60	4,15	4,15	4,93
mesurée		3,8	4,5	4,9

Tableau XVI : Distances de troisième voisin silicium-hydrogène calculées et mesurées.

On constate que la distance calculée de 4,15 Å n'apparaît pas sur la fonction de distribution. Contrairement à la matrice silicium, on peut dire que les orientations les plus probables correspondent aux positions éclipsées et intermédiaires des tétraèdres. Ces orientations étant énergétiquement moins favorables que la position décalée, on peut en déduire que l'hydrogène sera localisé de façon préférentielle dans les régions de la matrice soumises à de fortes tensions.

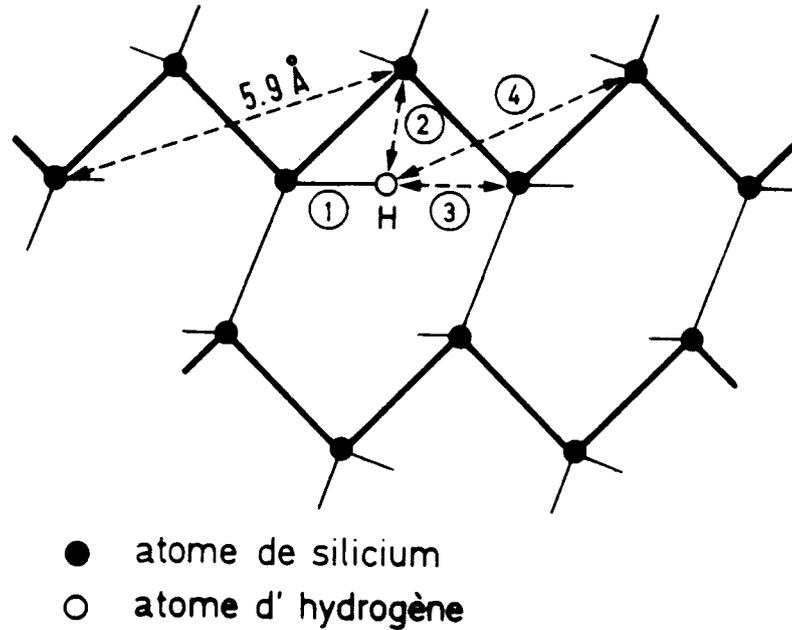


Figure 36 : Représentation schématique de l'ordre local autour d'un atome d'hydrogène isolé dans la matrice silicium.

- 1 : distance de 1° voisin S_iH : 1,47 Å
- 2 : distance de 2° voisin S_iH : 3,15 Å
- 3 : distance de 3° voisin S_iH : de 3,7 à 5 Å
- 4 : distance de 4° voisin S_iH : de 6,1 Å à 7 Å

Enfin, comme nous l'avons vu sur la figure 34, la matrice de silicium présente une répartition en chaînes relativement bien définie ce qui explique l'existence de la distance caractéristique de 5,9 Å sur la fonction de distribution silicium-silicium. Nous retrouvons ceci sur le $g_{s_iH}(r)$ avec le pic situé vers 6,7 Å qui correspond à la distance séparant un hydrogène lié à une chaîne, d'un silicium troisième voisin de cette chaîne, comme indiqué sur la figure 36. L'épaule située à 6,1 Å provient également des mêmes orientations relatives d'atomes.

Le fait que l'on retrouve parfaitement la structure de la matrice silicium au travers de la fonction de distribution silicium-hydrogène montre bien que l'hydrogène s'intègre sur les liaisons pendantes disponibles sans entraîner de réarrangements importants.

VIII.2.c.) La fonction de distribution hydrogène-hydrogène

Lors du calcul d'erreur effectué au V.3.a. , nous avons vu que nous ne pouvions espérer une bonne précision sur la détermination du facteur de structure $S_{s_i s_i}(q)$ ($\Delta S/S = 0,45$). Cette imprécision se retrouve sur la transformée de Fourier. Il faut donc être très prudent avant d'interpréter chacun des pics observés. Pour y parvenir avec plus de facilité, nous avons reporté sur la figure 37 les deux fonctions de distributions $g_{H-H}(r)$ calculées, l'une sans appliquer de fenêtre de Haning et en conservant les remontées aux petits angles des facteurs de structure totaux de départ (V.4.d.), l'autre avec fenêtre et filtrage.

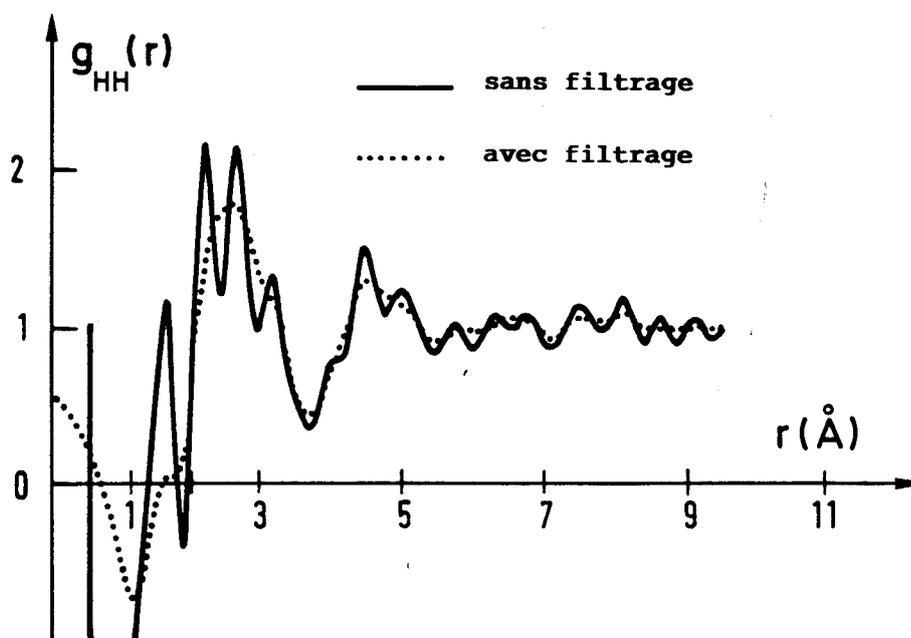


Figure 37 : Fonction de distribution de paire $g_{HH}(r)$

— $g_{HH}(r)$ sans filtrage ni fenêtre de Haning

--- $g_{HH}(r)$ après filtrage du pic à 1Å et fenêtre de Haning

Du fait du peu de précision obtenue sur la détermination du facteur de structure, nous constatons l'existence de nombreux pics, qui disparaissent avec le filtrage. Dans une telle situation, il est très difficile de faire la part des choses et d'attribuer correctement les différents pics.

Nous rappelons que la distance H-H dans un groupement S_1H_2 est de l'ordre de 2,4 Å. Nous avons calculé suivant le schéma habituel (figure 31) et porté sur le tableau XVII les distances correspondantes aux seconds voisins hydrogène. Les atomes entre lesquels on calcule la distance sont de l'hydrogène, les autres des siliciums.

configuration	θ'	$r_{aa'}$	$r_{ab'}$	$r_{ac'}$
éclipsée	0	3,3	4,1	4,1
intermédiaire	30	3,41	3,86	4,27
décalée	60	3,61	3,61	4,33
mesurée		3,2	3,4	4

Tableau XVII : Distances de seconds voisins calculées, et estimées sur la fonction de distribution $g_{HH}(r)$.

Les deux spectres obtenus présentent comme caractéristique commune l'existence de deux groupes de pics larges centrés sur 2,6 Å et 4,5 Å.

Intéressons nous d'abord au premier pic. Sur le spectre filtré on n'observe qu'un seul pic dont le maximum est situé à 2,7 Å. On constate également l'existence d'un épaulement situé vers 3,2 Å. Le spectre non filtré est tout à fait semblable, mais des oscillations de grandes amplitudes sont ajoutées. On peut penser qu'il s'agit là d'oscillations parasites dues à l'imprécision de la mesure car des oscillations de même fréquence se retrouvent sur tout le spectre.

Il est peu probable que le pic observé corresponde à la distance H-H séparant deux hydrogènes du même groupement S_1H_2 . En effet, nous avons vu jusqu'à présent que toutes les distances des premiers et seconds voisins étaient très bien définies, et ceci, aussi bien pour les atomes de silicium que d'hydrogène. En supposant une large distribution de l'angle de liaison entre 100° et 120°, le pic des premiers voisins du groupement SiH_2 devrait être situé entre 2,25 Å et 2,55 Å, alors que nous l'observons entre 2 Å et 3 Å. De plus comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le nombre des seconds voisins silicium mesuré n'indique l'existence de groupements S_1H_2 qu'en quantité très faible.

Nous savons également que les atomes d'hydrogène sont plutôt disposés en position éclipsée par rapport aux atomes de silicium. Ainsi, si l'on calcule la distance séparant deux atomes d'hydrogène liés à deux atomes de silicium seconds voisins (figure 38a), on trouve, pour une variation d'angle de liaison de 5° , une distribution de distances de $2,5 \text{ \AA}$ à $3,5 \text{ \AA}$. Une autre disposition des atomes représentée sur la figure 38b (2 atomes d'hydrogène en position éclipsée liés à 2 tétraèdres de silicium en position décalée) permet également d'obtenir des distances similaires entre les atomes d'hydrogène ($2,25 \text{ \AA}$ dans ce cas). On peut ainsi expliquer la largeur inhabituelle du premier pic de la fonction $g_{\text{HH}}(r)$ par la superposition des deux phénomènes précédents.

Les épaulements observés à $3,2 \text{ \AA}$ et à 4 \AA correspondent bien aux distances séparant deux hydrogènes liés à deux siliciums voisins (tableau XVII). Comme dans le cas de la fonction de distribution silicium-hydrogène, le phénomène observé est bien interprété en supposant que les tétraèdres contenant les hydrogènes sont disposés en position éclipsée les uns par rapport aux autres.

Du fait des distances plus grandes mises en jeu, le cas du deuxième groupe de pics situé vers $4,7 \text{ \AA}$ est plus difficile à interpréter, mais il peut correspondre à la distance H-H observée sur le groupe d'atomes représenté sur la figure 39.

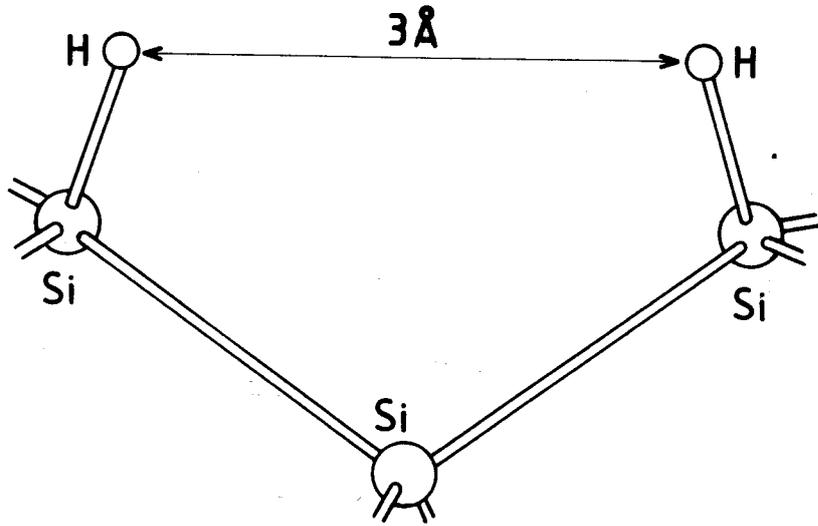


Figure 38a : Arrangement d'atomes d'hydrogène proches voisins

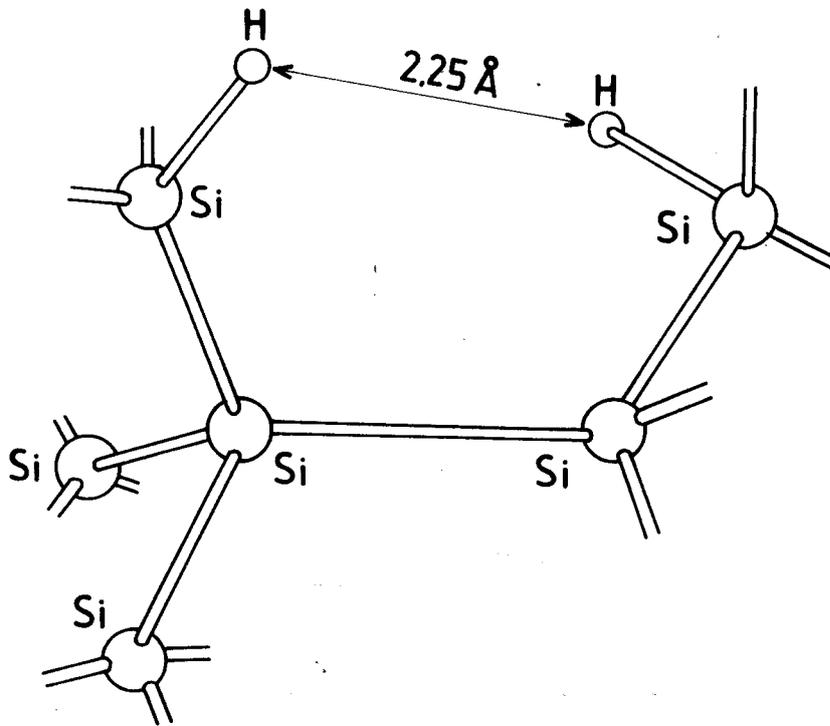


Figure 38b : Arrangement d'atomes d'hydrogène proches voisins

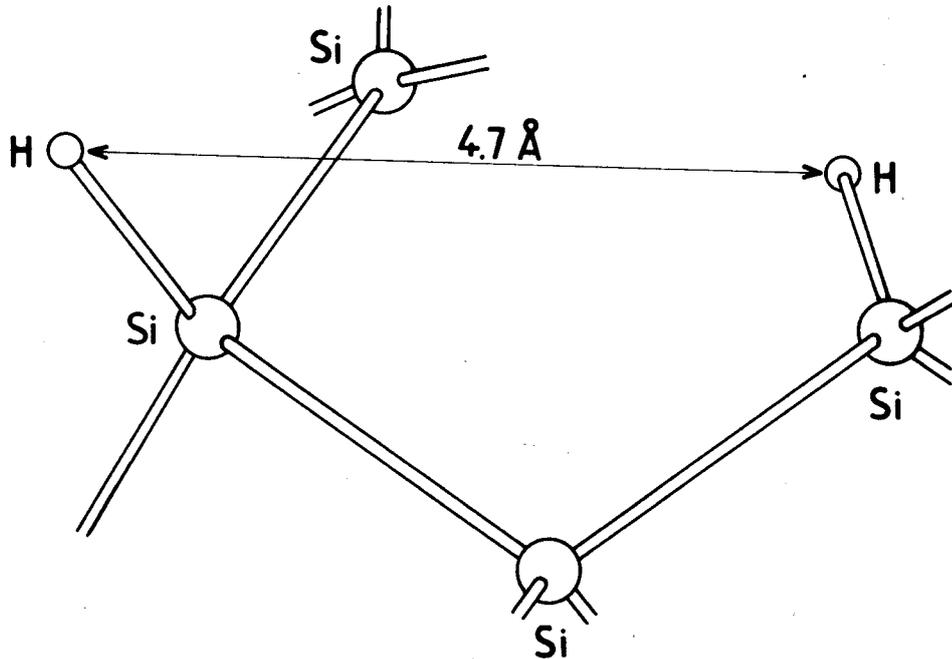


Figure 39 : Arrangements d'atomes conduisant à une distance H-H d'environ 4,7Å

VIII.2.d.) Récapitulatif des mesures et interprétations

Nous avons étudié des échantillons de silicium amorphe hydrogéné et non hydrogéné, préparés par pulvérisation cathodique, et déposés à 400°C. Les échantillons hydrogénés obtenus ont de bonnes propriétés électroniques.

Les échantillons hydrogénés et deutérés contiennent 12% de l'espèce chimique hydrogène (H+D).

Aucun ne présente d'inhomogénéités observables au microscope électronique à balayage⁽⁴³⁾.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire⁽⁸⁴⁾ montrent qu'il y a coexistence d'atomes d'hydrogène, dilués dans la matrice silicium, mais également concentrés en petits agrégats.

On observe sur les spectres d'absorption infra-rouge⁽⁴³⁾ une raie

à 2000 cm^{-1} interprétée par la présence de groupements S_iH , mais également une raie à 2100 cm^{-1} habituellement attribuée aux groupements S_iH_2 .

Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont montré l'existence d'inhomogénéités non révélées par le microscope⁽⁵⁴⁾. Elles sont essentiellement constituées d'un matériau fortement hydrogéné et existent également dans le silicium amorphe pur où elles sont alors constituées d'un matériau de très faible densité. Leurs rayons de giration présente une distribution de tailles comprises entre 30 \AA et 120 \AA .

Les expériences de déshydrogénation réalisées sur ce type d'échantillon montrent⁽⁷³⁾ qu'il existe deux pics d'exodiffusion. Ils sont attribués à la présence de deux types d'interactions entre la matrice et l'hydrogène inclus.

Les expériences que nous avons réalisées nous ont permis de montrer que :

- La matrice silicium du matériau, hydrogéné et non hydrogéné, a la même densité que le cristal.
- Le nombre de premiers voisins silicium est le même pour les échantillons hydrogénés et non hydrogénés : 3,65
Une coordinance de 3,78 a été mesurée sur un échantillon préparé par décomposition de silane.
- La structure de la matrice de silicium est composée d'un arrangement de tétraèdres présentant toutes les orientations relatives possibles. Cependant les positions décalées, intermédiaires (30°) et éclipsées sont favorisées.
- La structure de la matrice silicium est la même pour les échantillons hydrogénés et non hydrogénés.
- Le pic observé à $5,9 \text{ \AA}$ correspond à l'existence de chaîne de type $(-\text{Si}-\text{Si}-)_n$ dans le matériau.

- Les atomes d'hydrogène sont liés au silicium principalement sous la forme SiH. La distance interatomique est de 1,47 Å.
- Les atomes de silicium liés à des hydrogènes conservent leur symétrie tétraédrique.
- Les arrangements de tétraèdres comprenant des atomes d'hydrogène sont similaires à ceux de la matrice silicium. Les orientations éclipsées sont alors plus probables.
- Les groupements S_iH_2 sont peu nombreux.
- Une distribution de distances de corrélation hydrogène-hydrogène de 2 Å à 3 Å a été mise en évidence et expliquée.

L'interprétation que nous donnons à nos mesures est la suivante :

Le silicium amorphe hydrogéné est constitué d'une matrice de silicium sur laquelle vient se lier les atomes d'hydrogène. Pour un taux d'hydrogénation de 12%, cette matrice est la même que celle existant dans le silicium amorphe pur. Sa structure à courte distance (jusqu'à 8 Å) est déterminée par un arrangement de tétraèdres bien définis et présentant entre eux, toutes les orientations possibles. A grande distance (10 Å à 30 Å), l'empilement aléatoire régulier des tétraèdres ne peut plus avoir lieu sans création de défauts. La rigidité importante des tétraèdres, associés au désordre créé par la distribution des orientations, conduit à l'existence de nombreuses liaisons non saturées.

Elles sont de deux types :

- celles isolées à l'intérieur d'une zone de la matrice silicium dense. Elles ne peuvent se réorganiser en liaisons longues et donnent lieu à un signal ESR.
- celles proches d'une zone de défauts de la matrice. Elles peuvent se réorganiser en surface, et ne sont pas toutes détectables par ESR.

Suivant le modèle topologique d'amorphe imaginé par Rivier⁽¹⁰⁷⁾, nous proposons l'existence de lignes de défauts. Si l'on suppose qu'elles sont formées d'atomes de coordinance trois, la coordination moyenne mesurée nous permet d'estimer leur volume à 30% du volume total. En supposant leur diamètre de la taille d'une unité tétraédrique (3,5 Å), et leur répartition régulière suivant un réseau cubique, on obtient une distance moyenne de 13 Å séparant les lignes.

L'hydrogénation du matériau se fait par saturation des liaisons pendantes sans réarrangement de la structure. On observe alors la création de groupements S_1H situés principalement le long des lignes de défauts.

IX. Perspectives

Dans le cadre de l'étude de la structure du silicium amorphe hydrogéné, beaucoup reste encore à faire.

En ce qui concerne les expériences de diffusion de neutrons tout d'abord, on l'a vu, la précision avec laquelle nous avons obtenu le facteur de structure partiel hydrogène-hydrogène n'est pas encore suffisante. La prise en compte de la loi d'efficacité du détecteur dans le calcul des corrections d'inélasticité pour les atomes légers ainsi que des mesures à plusieurs longueurs d'ondes devraient bien améliorer les choses. Une autre façon de résoudre le problème des corrections d'inélasticité est de faire les mesures en utilisant la technique du temps de vol utilisée sur une source pulsée. Par comparaison des deux résultats on doit obtenir une meilleure précision.

De même, les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles méritent d'être revues plus en détail. En effet elles contiennent une foule d'informations sur la forme, la taille, et les orientations éventuelles des défauts qui n'ont pas encore pu être extraites de façon satisfaisante.

L'EXAFS présente l'avantage d'être une technique de mesure assez légère. Il peut ainsi permettre la réalisation de mesures systématiques qui nous manquent. Il serait par exemple très intéressant de voir si la stabilité de la coordinance observée est vraiment indépendante du taux d'hydrogénation. Une étude plus approfondie des pics d'ordres supérieurs permettrait également d'obtenir des renseignements plus quantitatifs sur les orientations relatives des tétraèdres de silicium. Une telle étude nécessitera l'utilisation de corrections de diffusions multiples et une modélisation du phénomène EXAFS en utilisant un formalisme d'onde sphérique.

Enfin, la réalisation de modèle d'amorphe de grande taille sur ordinateur, du type de celui de Polk devrait nous ouvrir de nombreux horizons :

- ceci facilitera les interprétations des mesures de facteurs de structure,
- ceci permettra une meilleure compréhension des types de défauts existant dans la matrice amorphe,
- grâce à des calculs de densité d'états, on pourra relier facilement les propriétés structurales et électroniques du matériau.

Références.

- (1) Hajimu Kawamura - "Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors" édité par F. Yonezawa, Springer-Verlag, p 164 (1981)
- (2) Temkin R.J., W. Paul, and G.A.N. Connell, 1973, Adv. Phys. 22, 581
- (3) S.C. Moss et J.F. Graczyk, "Proceedings 10th International Conference on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Massachusetts 1970" édité par S.P. Keller, J.C. Hensel et F. Stern, U.S. Atomic Energie Commission, Washington, p 658 (1970)
- (4) Smith P.M., Leadbetter A.J., Apling A.J., Phil. Mag. 31, 57 (1975)
- (5) Bellissent R., Tourand G., J. Non-Cryst. Solids, 35-36, 1221 (1980)
- (6) Mott N.F. 1949, Proc. Phys. Soc. (London) A62, 416
- (7) Anderson P.W. 1958, Phys. Rev. 109, 1492
- (8) M.H. Cohen, F. Eritzsche, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Letters 22, 1065 (1969)
- (9) D.C. Licciardello, Solar Cells, 2, 191 (1980)
- (10) P.W. Anderson, Phys. Rev. Letters, 34, 953 (1975)
- (11) F. Yonezawa, M.H. Cohen, p 119 idem [11]
- (12) E.A. Davis, N.F. Mott, Phil. Mag. 22, 903 (1970)
- (13) N.F. Mott, Phil. Mag. 26, 505 (1972)
- (14) P. Nagels "Amorphous Semiconductors" édité par M.H. Brodsky Springer - Verlag p 112 (1979)
- (15) R. Mosseri Thèse de Docteur d'état, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay soutenue le 13 décembre 1983.
- (16) R.C. Chittick J. Non Cryst. Solids, 3, 255 (1970)
- (17) K.L. Chopra, S.K. Bahl, Phys. Rev. B 1, 2545 (1970)
- (18) W. Paul and J.R. Temkin Adv. Phys. 22, 531 (1973) et
A.J. Lewis, G.A.N Connell, W. Paul, J.R. Pawlik, R.J. Temkin
Tetrahedrally Bounded Amorphous Semiconductors
édité par M. Brodsky, S. Kirkpatrick, D. Weaire
Am. Inst. of Physics, New York, p 27 (1974)
- (19) D. Adler, Solar Cells, 2, 199 (1980)
- (20) W.E. Spear, P.G. Le Comber Solid State Com. 17, 1193, (1975)
- (21) J.C. Knights, R. Lujan : Appl. Phys. Lett. 35, 244, (1979)
- (22) I. Solomon "Amorphous Semiconductors" édité par M.H. Brodsky Springer-Verlag p 189 (1979)
- (23) G.A.N. Connell, J.R. Pawlik Phys. Rev., B 13, 787 (1976)

- (24) J.C. Knights *J. of Non Cryst. Solids Proeedings on the 8th International Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*. Cambridge, Massachusetts, 1979
édité par W. Paul et M. Kastner p. 159
- (25) M.S. Lehman, B. Yelon, *Neutron diffraction News Letter* (1983)
S.F. Mughabghab, M. Divadeeman, N.E. Holden, *Neutron Cross Section*, vol.1, New York Academic Press, (1981).
- (26) Y. Waseda "The structure of Non-Crystalline materials" p. 48 (1980)
Mc. Graw-Hill International Book Company
- (27) T.E. Faber, J.M. Ziman, *Phil. Mag.*, 11, 153, (1965)
- (28) C.N.J. Wagner, 1972 "Liquid Metals Physics and Chemistry"
édité par S.Z. Beer, Marcel Dekker, New-York, p 258
- (29) Van Hove L., *Phys. Rev.* 95, 249 (1954)
- (30) Yarnell, J.L., Katz, M.J., Wentzel, R.G. et Koenig H.S.,
Phys. Rev., A7, 2130 (1973)
- (31) P. Chieux, R. de Kouchkowsky, B. Boucher, *J. Phys. F*, 14, 2239 (1984)
- (32) W. Marshall et S.W. Lovesey
Theory of Thermal Neutron Scattering (London : Oxford UP) (1971)
- (33) J.R.D. Copley et S.W. Lovesey, *Reports on progress in Physics* 38 (4),
467 (1975)
- (34) J.G. Powles, *Advances in Physics* 22 (1), 7 (1973)
- (35) E. Stern, F. Lytle, D. Sayer, *Adv. X-Ray Anal.* 13 248 (1970)
- (36) P.A. Lee, J.B. Pendry, *Phys. Rev.* B11 (1975) 2795
- (37) R.F. Petitfer, *Thèse Ph. D. Warwick* (1978)
- (38) S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross. *J. Phys. C*: 19, 1845 (1986)
- (39) C.A. Ashley, S. Doviach, *Phys. Rev.* B.11, 1279 (1975)
- (40) A. Balerna, M. Benfatto, S. Mobilis, C. Natoli, A. Filipponi,
F. Evangelisti, *J. Physique Coll.* C8-12-47, 63 (1986)
- (41) A. Matsuda, K. Nakagawa, K. Tanaka, M. Matsumura, S. Yamasaki,
H. Okushi, S. Iizima : *J. Non-Cryst. Solids* 35-36, 183 (1980)
- (42) "Properties of amorphous silicon" EMIS datareview series n°1
- (43) P. Bouchut, *thèse de docteur ingénieur de l'université médicale de Grenoble soutenue le 20 Novembre 1981*
M.M. Yoshida, *thèse de docteur 3ème cycle de l'Institut National Polytechnique de Grenoble soutenue le 1er Mars 1984*
A. Chenevas-Paule, R. Bellissent, "Tetrahedrally-bonded Amorphous Semiconductors", p. 11, D. Adler et H. Fritzsche
(New-York : Plenum) 1985.

- (44) G. Moddel, J. Blake, R.W. Collins, P. Viktorovitch, D.K. Paul, B. von Roedern, W. Paul, A.I.P. Conf. Proc. (U.S.A.) 73, 25 (1981)
- (45) J.F. Cros, Mesure p.12, 4-11-85
- (46) R. Bisaro, E. Chartier, D. Kaplan, J. Magarino, N. Proust, N. Szydlo, Revue Technique Thomson-CSF. 15, 2, 321 (1983)
- (47) J.P. Ambroise, M.C. Bellissent-Funel, R. Bellissent, Rev. Phys. Appl., 19 731 (1984)
- (48) J.P. Ambroise, R. Bellissent "Position-Sensitive Detection of Thermal Neutrons" p 286, Ed. P. Convert et J.B. Forsyth, Academic Press (1983)
- (49) P. Convert, Thèse de docteur es-sciences de l'université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble soutenue le 9 Décembre 1975, p. 146
- (50) H.H. Paalman et C.J. Pings, J. Appl. Phys., 33, 2635 (1962)
- (51) I.A. Blech, B.L. Averbach, Phys. Rev. A137, 1113 (1965)
- (52) P.A. Egelstaff "An Introduction to the Liquid State", p.21, Academic Press, Londres et New-York (1967)
- (53) S.P. Mc Alister et R. Turner, J. Phys. F : Metal Phys., 2, L51 (1972)
- (54) R. Bellissent, A. Chenevas-Paule, M. Roth., J. Non Cryst. Solids, 59-60 229 (1983)
- (55) J.C. Knights, Solar Cells 2, 409 (1980)
- (56) P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 76, 55-70 (1948)
- (57) Smithsonian Physical Tables (9th revised edition) 1954
- (58) W. Schülke, Phil. Mag. B 43, 3, 451 (1981)
- (59) R. Mosseri, C; Sella, J. Dixmier, Phys. Stat. Sol. A. 52, 475 (1979)
- (60) A. Barna, P.B. Barna, G. Radnoczi, L. Toth, P. Thomas, Phys. Stat. Sol. A. 41, 81 (1977)
- (61) J.F. Graczyk, Phys. Stat. Sol. A. 55, 231 (1979)
- (62) A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, J.M. Esteva, J. Phys. F., 9, 2143 (1979)
- (63) E. Stern, Phys. Rev. B 10, 3027, (1974)
- (64) C.R. Brundle, Surface Science 48,99 (1975)
- (65) Citrin, Eisenberger, Kincaid, Phys. Rev. Lett., 36, 1346, (1976)
- (66) N.C. Ross, A.G. Johncock, A.R. Chan, J. of Non Cryst. Solids 66 (1984) 81-86
- (67) H. Ishida, M. Noda, H. Shimizu, Jap. J. of Appl. Phys. 22, 2, L73 (1983)
- (68) J.C. Knights, R.A. Lujan, M.P. Rosenblum, R.A. Street, D.K. Biegelsen, Appl. Phys. Lett. 38, 331 (1981)

- (69) T.A. Postol, C.M. Falco, R.T. Kampwirth, I.K. Schuller, B. Yellon
Phys. Rev. Letters 45, 8, 648 (1980)
- (70) P. D'Antonio, J.H. Kinnert Phys. Rev. Lett. 43, 16 1161 (1979)
- (71) R. Bellissent, A. Chenevas-Paule, M. Roth J. of Non Cryst. Solids
59-60, 229 (1983)
- (72) A.J. Leabetter, A.A.M. Rashid, N. Colenutt, A.F. Wright, J.C. Knights
Solid State Comm. 38, 957 (1981), 957
- (73) J.E. Potts, J.A. Mc Millon, E.M. Peterson J. Appl. Phys. 52, 11 6665
(1981)
- (74) W. Beyer, H. Wagner J. de Phys. Colloq. 42, C4 783 (1981)
- (75) M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, Phys. Rev. B16, 3556 (1977)
- (76) G. Lucovsky, R.J. Nemanich, J.C. Knights, Phys. Rev. B19, 2064 (1979)
- (77) J.C. Knights, R.A. Lujan, Appl. Phys. Lett. 35, 244 (1979)
- (78) W. Paul, Sol. State Comm. 34, 283 (1980)
- (79) C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, G. Müller,
S. Kalbitzer, J. Non Cryst. Solids 35-36, 255 (1980)
- (80) W.E. Carlos, P.C. Taylor, Phys. Rev. Lett. 45, 358 (1980)
- (81) W.E. Carlos, P.C. Taylor, Phys. Rev. B. 26, 3605 (1982)
- (82) J.A. Reimer, J.C. Knights : AIP Conf. Proc. 73, 78 (1981)
- (83) J.A. Reimer, R.W. Vaughan, J.C. Knights Solid State Comm. 37, 161
(1981)
- (84) B. Lamotte, Phys. Rev. Lett. 53, 6, 576 (1984)
- (85) M.S. Conradi, R.E. Norberg, Phys. Rev. B. 24, 2285 (1981)
- (86) D.J. Leopold, J.B. Boyde, P.A. Feders, R.E. Norberg, Phys. Rev. B.
26, 6053, (1982)
- (87) H.V. Löhneysen, H.J. Schink, W. Beyer, Phys. Rev. Lett. 52, 549 (1984)
J.E. Graebner, B. Golding, L.C. Allen, D.K. Biegelsen, M. Stutzman,
Phys. Rev. Lett. 52, 553, (1984)
- (88) J.B. Boyce, M. Stutzman, Phys. Rev. Lett. 54, 6, 562 (1985)
- (89) J.E. Graebner, L.C. Allen, B. Golding, Phys. Rev. B. 31, 2 904 (1985)
- (90) J.E. Graebner, B. Golding, L.C. Allen, D.K. Biegelsen, M. Stutzman,
Phys. Rev. Lett. 52, 7 553 (1984)
- (91) Y.J. Chabal, C.K.N. Patel, Phys. Rev. Lett. 53, 18, 1771 (1984)
- (92) D.E. Polk, J. Non Cryst. Solids 5, 365 (1971)
- (93) G.A.N. Connell, R.J. Temkin, Phys. Rev. B, 9, 5323 (1974)
R.J. Temkin, W. Paul, G. Connell, Adv. Phys. 22, 581 (1975)
- (94) M. Kleman, J.F. Sadoc, J. Phys. Lett. 40, L569 (1979)
- (95) M.J. Thompson "Hydrogenated amorphous silicon I" édité par J.D.
Joannopoulos et G. Lucovsky, Springer-Verlag p119

- (96) L. Guttman, Phys. Rev. B. 24, 4, (1981) 1866
- (97) D.E. Polk, D.S. Boudreaux, Phys. Rev. Lett., 31, 2, 92 (1973)
- (98) M.V. Coleman, D.J.D. Thomas, Phys. Stat. Sol. 24, K111 (1967)
- (99) G. Etherington, A.C. Wright, J.T. Wenzel, J.C. Dore, J.H. Clarke, R.N. Sinclair, J. Non Cryst. Solids 48, 265 (1982)
- (100) Keating, Phys. Rev. 145 637 (1966)
- (101) A.C. Wright, J. Non Cryst. Solids 49, 63 (1982)
- (102) R. Mosseri, D.P. Di Vincenzo, J.F. Sadoc, M.H. Brodsky, Phys. Rev. B. 32, 6, 3974 (1985)
- (103) R. Mosseri, thèse de doctorat d'état. Université de Paris-Sud, centre d'Orsay soutenue le 13 Décembre 1983
- (104) H. Fritzsche, Thin Solid Films 90, 2 (1982) 119
- (105) J.C. Knights, "The physics of hydrogenated amorphous silicon I" ed. J.D. Joannopoulos et G. Lucovsky p47
- (106) M. Dang-Nhu, G. Pierre, R. Saint-Loup : Mol. Phys. 28, 447 (1974)
- (107) N. Rivier, D.M. Duffy, J. Physique 43 (1982) 467
- (108) J. Robertson, Phil. Mag., 34, 13 (1976).
- (109) D. Raoux, J. Petiau, P. Bondot, G. Calas, A. Fontaine, P. Lagarde, P. Levitz, G. Louprias, A. Sadoc, Revue Phys. Appl. 15, 1079 (1980)
- (110) A. Menelle, A.M. Flank, P. Lagarde, R. Bellissent, J. Physique C8-12, 47, 379 (1986)
- (111) R. Bellissent, A. Menelle, E. Belin, J. Dixmier, J. Non. Cryst. Solids 77-78, 229 (1985).
- (112) A. Menelle, R. Bellissent, Proceedings of the 18th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, 11-15 Aout 1986, Stockhlom p.1049
Editeur: Olof Engstrom, World Scientific Publishing.
- (113) R. Bellissent, A. Menelle, A. Chenevas-Paule, P. Chieux, J. Physique C8-12, 49, 93 (1985).
- (114) R. Bellissent, A. Chenevas-Paule, P. Chieux, A. Menelle, J. Non Cryst. Solids, 77-78, 213 (1985).
- (115) G. Placzek, Phys. Rev. 86, 377 (1952).

Appendice 1

**Minimisation de l'erreur statistique sur la différence
échantillon-bruit de fond**

Soient I_e l'intensité diffusée par l'échantillon pendant un temps t_e
 et I_b l'intensité diffusée par le bruit de fond pendant un temps t_b
 L'intensité diffusée I , corrigée du bruit de fond, sera donnée par :

$$I = I_e - I_b \frac{t_e}{t_b}$$

$$\text{d'où : } \Delta I = \Delta I_e + \Delta I_b \frac{t_e}{t_b}$$

L'erreur statistique sur les comptages est en \sqrt{I} d'où :

$$\Delta I = \sqrt{I_e} + \sqrt{I_b} \frac{t_e}{t_b}$$

L'erreur relative est donnée par :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sqrt{I_e} + \sqrt{I_b} \frac{t_e}{t_b}}{I_e - I_b \frac{t_e}{t_b}}$$

Soient n_e le taux de comptage de l'échantillon
 n_b le taux de comptage du bruit de fond.

On a alors :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sqrt{n_e t_e} + \frac{t_e}{t_b} \sqrt{n_b t_b}}{n_e t_e - \frac{t_e}{t_b} n_b t_b} = \frac{\sqrt{\frac{n_e}{t_e}} + \sqrt{\frac{n_b}{t_b}}}{n_e - n_b}$$

On travaille à temps total fixé. On pose : $t_e + t_b = 1$.

En introduisant le paramètre $t = \frac{t_e}{t_b}$ on a : $t_e = \frac{t}{1+t}$ et $t_b = \frac{1}{1+t}$

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{n_e - n_b} \left[\sqrt{\frac{(1+t) n_e}{t}} + \sqrt{n_b (1+t)} \right] = \frac{1}{n_e - n_b} \left[\sqrt{\frac{n_e}{t}} + \sqrt{n_b} \right] \sqrt{1+t}$$

Pour minimiser cette expression en fonction de t on écrit :

$$\frac{\partial \frac{\Delta I}{I}}{\partial t} = 0$$

Ce qui donne :

$$\left[\sqrt{\frac{n_e}{t}} + \sqrt{n_b} \right] \frac{1}{\sqrt{1+t}} = \frac{\sqrt{1+t} \sqrt{n_e}}{t \sqrt{t}}$$

$$\sqrt{n_e} + \sqrt{n_b} t = \left(\frac{1+t}{t} \right) \sqrt{n_e}$$

On en tire : $\sqrt{\frac{n_b}{n_e}} = \frac{1}{t \sqrt{t}}$

D'où : $t = \frac{t_e}{t_b} = \sqrt[3]{\frac{n_e}{n_b}}$

Appendice 2

Obtention d'une erreur statistique similaire pour des échantillons à taux de diffusion cohérente semblables et incohérente très différentes.

Si l'on suppose que le taux de diffusion cohérente, n_{coh} des deux échantillons est semblable, les intensités I_1 et I_2 , diffusées par les échantillons 1 et 2 pendant des temps de comptage respectifs t_1 et t_2 seront données par :

$$\begin{cases} I_1 = t_1 n_{coh} + t_1 n_{1\text{incoh}} \\ I_2 = t_2 n_{coh} + t_2 n_{2\text{incoh}} \end{cases}$$

avec $n_{1\text{incoh}}$ et $n_{2\text{incoh}}$ les taux de comptages incohérents des 2 échantillons.

$$\text{On pose : } \alpha_1 = \frac{n_{1\text{incoh}}}{n_{coh}} \text{ et } \alpha_2 = \frac{n_{2\text{incoh}}}{n_{coh}}$$

$$\text{D'où : } \begin{cases} I_1 = t_1 (1 + \alpha_1) n_{coh} \\ I_2 = t_2 (1 + \alpha_2) n_{coh} \end{cases}$$

L'erreur statistique sur l'intensité cohérente $I_{1\text{coh}}$ est égale à l'erreur statistique totale soit pour l'échantillon 1 :

$$\Delta I_{coh} = \sqrt{I_1} \text{ avec } I_{1\text{coh}} = t_1 n_{coh}$$

L'erreur relative est alors :

$$\frac{\Delta I_{1\text{coh}}}{I_{1\text{coh}}} = \frac{\sqrt{I_1}}{I_{1\text{coh}}} = \sqrt{\frac{1 + \alpha_1}{t_1 n_{coh}}}$$

On veut obtenir la même précision pour les 2 expériences, ce qui conduit à :

$$\sqrt{\frac{1 + \alpha_1}{t_1 n_{\text{coh}}}} = \sqrt{\frac{1 + \alpha_2}{t_2 n_{\text{coh}}}}$$

soit : $\sqrt{\frac{t_2}{t_1}} = \sqrt{\frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1}}$

Si on appelle n_1 et n_2 les taux de comptage respectifs des échantillons 1 et 2, on a donc :

$$n_1 = n_{1_{\text{incoh}}} + n_{\text{coh}} = n_{\text{coh}} (1 + \alpha_1)$$

$$n_2 = n_{2_{\text{incoh}}} + n_{\text{coh}} = n_{\text{coh}} (1 + \alpha_2)$$

D'où : $t = \frac{t_2}{t_1} = \frac{n_2}{n_1}$

Annexe 3

La technique de detection yield

Habituellement utilisée en EXAFS, la méthode conventionnelle qui consiste à mesurer la transmission d'un échantillon doit être abandonnée lorsque l'épaisseur adéquate (1.5 μm environ dans le cas du silicium) ne peut être obtenue.

La méthode de détection par rendement photoélectrique (Yield) total consiste à collecter l'ensemble des électrons, dont les électrons secondaires et les électrons Auger, créés par un processus de relaxation à la suite de l'émission d'un électron de coeur de l'atome excité. Cette technique est basée sur l'hypothèse signalée initialement par Quolat et Kung^(a3.1) et par la suite vérifiée^(a3.2) que le rendement photoélectrique ainsi mesuré est proportionnel à la section efficace d'absorption.

Le dispositif de mesure utilisé est similaire à celui rencontré sur une expérience d'EXAFS habituel. Il est représenté sur la figure A3.1. L'intensité I des électrons secondaires émis par l'échantillon est mesurée à l'aide d'un amplificateur d'électron, puis normalisée par l'intensité I_0 d'un matériau ne contenant pas de silicium. I_0 étant directement proportionnel au flux de rayons X incidents dans le domaine d'énergie considéré, on a alors :

$$\mu \sim \frac{I}{I_0}$$

Du fait du libre parcours moyen des électrons dans la matière, cette technique intéresse en fait environ 200 Å en surface de l'échantillon.

References

- a3.1. W. Quolat, C. Kung, Phys. Rev. Lett. 29, 169 (1972)
a3.2. T. Quo, M.L. Den Boer, Phys. Rev. B 31, 10, (1984).

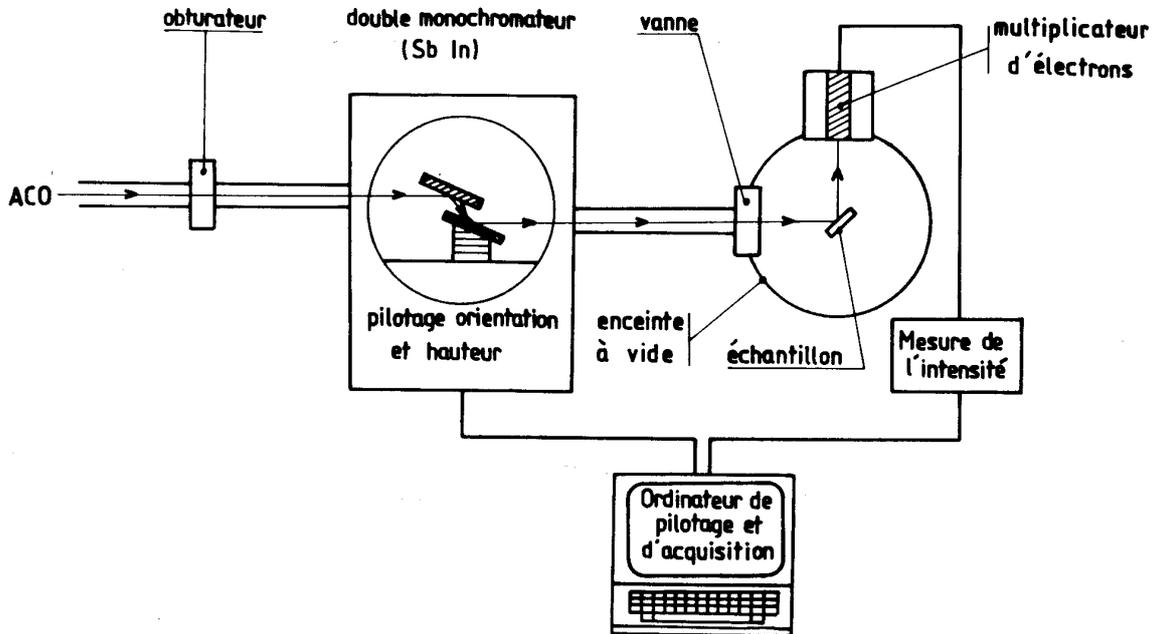


Figure A3.1. Schéma d'une expérience EXAFS utilisant la détection Yield

