REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Revue Phys. Appl. 19 (1984) 51-58.

FÉVRIER 1984, PAGE 51

Classification

Physics Abstracts

72.40 — 72.80N — 73.40Q

Le silicium amorphe hydrogène et ses applications à l'imagerie

C. Chaussat

Thomson-C.S.F./D.T.E., B.P. 55, 38120 Saint Egrève, France

et J. C. Bruyère

Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, C.N.R.S.,
B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 3 juin 1983, accepté le 22 juillet 1983)

Résumé. — Le silicium amorphe hydrogéné est un matériau très attrayant pour les applications à l'imagerie. Ses propriétés, lorsqu'il est déposé en couches minces, permettent de l'utiliser dans des dispositifs tels que les cibles photosensibles pour tubes de prises de vues Vidicon. Après avoir mentionné les contraintes liées à un tel dispositif, nous décrivons les différentes structures déjà étudiées, et nous évaluons les améliorations apportées au dispositif par le dépôt d'un contact bloquant intermédiaire. L'utilisation en tant que contact bloquant d'une couche de $a\text{-Si}_x\text{N}_y(\text{H})$ préparée par décharge lumineuse dans un mélange gazeux $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ ou $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ a été étudiée, et nous présentons des résultats concernant les propriétés optiques, électriques et photoélectriques de ce matériau.

Abstract. — Hydrogenated amorphous silicon is a very attractive material for imaging applications. When deposited in thin layers, its properties allow to use it in devices such as photosensitive targets for Vidicon pickup tubes. After mentioning the necessities for such a device, we describe the different structures already studied, and we discuss the device improvement when depositing an intermediate blocking contact. The use of a $a\text{-Si}_x\text{N}_y(\text{H})$ layer prepared by glow-discharge of a $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ or $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ gaseous mixture, as a blocking contact, has been studied, and we present results concerning the optical, electrical and photoelectrical properties of this material.

Les recherches intensives développées depuis dix ans dans le domaine des semiconducteurs amorphes ont conduit à des résultats d'un grand intérêt, aussi bien pour la physique de l'état amorphe que pour les applications potentielles. La nature chimique des liaisons permet de classer les semiconducteurs amorphes en trois classes : *les verres* (silices, chalcogénures), *les matériaux tétraédriques* (silicium et germanium) et *les composés d'éléments du groupe V* (tel l'arsenic). Le résultat le plus remarquable est que, dans tous ces matériaux, il y a persistance d'une bande interdite dont l'origine est à rechercher dans l'arrangement local des atomes. En effet, dans un cristal de silicium, l'ordre atomique est maintenu à grande distance, mais pour le silicium amorphe pur, seule la coordination tétraédrique ainsi que de nombreux défauts de structure (liaisons libres ou distordues) existent et introduisent des états localisés dans la bande interdite.

L'addition d'atomes d'hydrogène (de fluor ou de chlore) permet de compenser les liaisons libres, on aboutit au silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) qui présente une faible densité d'états localisés ($\leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) : une charge d'espace peut se développer dans ce matériau qui peut aussi être dopé, ouvrant le champ aux applications.

Historiquement, ce sont les applications photovoltaïques qui ont motivé les grands laboratoires ou groupes industriels mondiaux. Cependant, actuellement, I.B.M., Xerox, Hitachi ou Thomson envisagent la réalisation de dispositifs utilisant les propriétés particulières de ce semiconducteur amorphe dans le domaine de l'imagerie.

Nous proposons ici de donner quelques résultats de recherches sur des matériaux et des structures destinés à la préparation de cible photosensible.

Le silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) déposé

en couches minces (jusqu'à quelques microns) et en grandes surfaces si nécessaire, présente une absorption optique élevée (10^3 cm^{-1} à 1 eV), une grande photoconductivité ($\geq 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), une faible conductivité sous obscurité ($\leq 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), une bande interdite optique ajustable ($\approx 1,8 \text{ eV}$).

Ces propriétés permettent d'envisager des applications telles que :

- cibles photosensibles pour tube de prise de vue (Vidicon),
- amplificateur d'images,
- convertisseur d'images.

1. Situation de l'étude.

L'intérêt du silicium amorphe réside surtout dans les points suivants :

— Ce matériau est essentiellement constitué de *silicium*, élément de base en électronique.

— La préparation se fait par des techniques telles que la pulvérisation cathodique ou la décharge lumineuse à basse température ($< 400^\circ \text{C}$).

— Les propriétés électro-optiques sont ajustables dans une large gamme (gap optique et résistivité).

— Le dopage « n » ou « p » est réalisable, soit à partir des gaz usuels : phosphine ou diborane, soit par d'autres éléments.

— Les techniques d'élaboration utilisées permettent aussi la préparation de films isolants : nitrures ou oxydes, dans le même appareillage.

Pour réaliser une cible photosensible pour tube de prise de vue, il existe certaines contraintes telles que :

— courant d'obscurité faible : limité à quelques nA pour une tension cible de 10 V,

— grande résistance superficielle pour éviter la dispersion latérale des charges,

— réponse spectrale optimisée suivant les applications (lumière du jour ou artificielle),

— temps de vidage des charges restant faible pour aboutir à une faible rémanence,

— matériau bon photoconducteur afin de garantir la sensibilité,

— enfin, la préparation doit conduire à des matériaux déposés de façon homogène (absence de trous ou de fluctuations d'épaisseur).

Ces différentes contraintes peuvent trouver leurs solutions dans la préparation des matériaux et dans la structure du dispositif utilisé.

2. Structure simplifiée.

En 1979, Maruyama [1] propose une cible simple représentée en figure 1. L'utilisation de la pulvérisation cathodique conduit à des films très résistifs ($> 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) ayant une bonne photoconductivité ($10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 560 nm). La figure 2 indique la variation du module de la photoconductivité σ_{ph} et la conductivité à l'obscurité σ_d pour de tels échantillons [2, 3]. Le coefficient d'absorption plus élevé

Fig. 1. — Cible photosensible simplifiée.

[Simplified photosensitive target.]

Fig. 2. — Photoconductivité en fonction de l'énergie de photons pour des films pulvérisés à 30 Å/min.

[Photoconductivity vs. photon energy for 30 Å/min sputtered films.]

que pour le silicium cristallin est donné en figure 3. Il est dû au gap direct du silicium amorphe.

Nous avons réalisé une cible avec un tel matériau et les résultats obtenus sont intéressants, sans être exceptionnels. Une structure aussi simple que celle de la figure 1, mais sans film de Sb_2S_3 , permet d'obtenir une image de bonne définition (Fig. 4). Les films sont homogènes et bien reproductibles, cependant on observe :

- un courant d'obscurité important ($I_0 = 300 \text{ nA}$) sous 10 V de tension-cible (V_c),

Fig. 3. — Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photons, pour un film pulvérisé à 30 Å/min ($T_s = 190\text{ }^\circ\text{C}$).
[Absorptivity vs. photon energy for a 30 Å/min sputtered film.]

Fig. 4. — Mire obtenue sur téléviseur avec la structure simplifiée.
[Television image given by the simplified structure.]

- une capacité de stockage des charges trop élevée (20 nF au lieu de 1.5 à 3 nF pour les tubes classiques),
- une grande rémanence ($> 30\text{ s}$),
- une dégradation de l'image par apparition de « points blancs » si $V_c > 15\text{ V}$.

On peut améliorer légèrement la rémanence et diminuer I_0 à 3 nA par addition d'un film de Sb_2S_3 poreux, en surface de a-Si:H. Ce film a pour effet de piéger, par ses défauts, les électrons du faisceau. La réponse spectrale d'une telle cible montée dans un tube de prise de vue est indiquée en figure 5.

Ce fonctionnement, s'il montre les propriétés du a-Si:H, reste non satisfaisant et l'on doit rechercher des structures de cible plus complexes.

Fig. 5. — Réponse spectrale sous tube de la cible utilisée en figure 4.

[Spectral response of tube-sealed target (same target as Fig. 4).]

3. Structure multicouches.

En fait, si l'on veut satisfaire les conditions énoncées plus haut, il faut que la cible travaille par épuisement

de charges afin d'extraire tous les porteurs créés dans le film photoconducteur après illumination. A partir de cette idée, il s'agit donc de réaliser un contact bloquant pour les trous du côté où sont créées les paires électrons-trous et d'utiliser un matériau photoconducteur qui permette le développement de la charge d'espace afin de collecter tous les porteurs créés. Ce dernier point conduit à choisir un silicium amorphe présentant une faible densité d'états (10^{15} à 10^{16} cm^{-3}).

Il faut noter que cette idée de structure diode a été reprise pour des cibles telles que le Saticon, puisque les effets de cristallisation spontanée et de faible sensibilité dans le rouge, présentés par le sélénium amorphe, ont été supprimés en dopant certaines parties du matériau au tellure et à l'arsenic. En fait, si l'amélioration des propriétés est obtenue, c'est avec un accroissement très net des difficultés et du coût de réalisation puisqu'il faut alors élaborer des jonctions graduelles de type TeAsSe.

En 1981, Shimizu [4] a proposé une structure en silicium amorphe utilisant la notion de contact bloquant. Les deux solutions proposées font appel à un matériau légèrement dopé au bore, disposé entre deux couches bloquantes. La couche bloquante pour les trous forme soit une homojonction (film dopé « n »), soit une hétérojonction. L'emploi du film dopé entraîne une absorption trop forte aux courtes longueurs d'ondes, nous avons choisi d'étudier la structure décrite en figure 6. Celle-ci peut être préparée simplement par décharge plasma à basse pression dans des mélanges de gaz tels que $(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$, $(\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2)$ ou $(\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2)$.

C'est le film isolant, formant la barrière SnO_2 -Isolant-a-Si:H, que nous avons étudié en premier lieu. Les liaisons chimiques existant dans le film amorphe

sont du type Si-N, N-H et Si-H. Par une mesure de l'absorption optique en infrarouge (IR), on peut identifier les liaisons et l'on s'attend suivant les modes de vibrations, à trouver des absorptions aux énergies indiquées dans le tableau suivant [5] :

SiN $\approx$	480 cm^{-1}
SiN $\approx$	850 cm^{-1}
NH $\approx$	1 200 cm^{-1}
SiH $\approx$	2 180 cm^{-1}
NH $\approx$	3 300 cm^{-1}

La figure 7 montre les spectres de transmission IR bruts, correspondant à une préparation à l'azote avec différentes dilutions, seuls les pics SiN et SiH sont nettement visibles. Sur la figure 8, les transmissions sont relatives à des films préparés à l'ammoniac. Pour une concentration suffisante en NH_3 , on voit apparaître les pics à 1 200 cm^{-1} et 3 300 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons NH qui étaient peu visibles pour les films préparés à l'azote.

Le tableau page suivante résume les conditions d'élaboration et les propriétés des films. $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 0$ correspond à la préparation du film photoconducteur. Pour les préparations à l'azote, on remarque que, malgré la présence de liaisons Si-N en IR, l'indice optique et le gap restent proches de celui de a-Si:H. A noter aussi que si $\text{N}_2/\text{SiH}_4 > 10$, les dépôts prennent un aspect poudreux qui les rend inutilisables.

Pour les dépôts à l'ammoniac, l'évolution depuis a-Si:H vers a-Si_xN_y(H) est très régulière. L'énergie d'activation et la résistivité à l'ambiante augmentent avec le rapport NH_3/SiH_4 , les valeurs limites mesurables par les caractéristiques $I(v)$ étant respectivement $E_a = 0,89 \text{ eV}$ et $\sigma_{RT} = 1,15 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Au-delà de $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 5$, le film est isolant avec un gap optique E_0 de 3,73 eV et un indice statique limite de $n_s = 1,84$, ces valeurs étant fonction de NH_3/SiH_4 comme indiqué en figure 9. La valeur de 1,84 est d'ailleurs meilleure que celle publiée par A. K. Sinha [6] dans une préparation semblable, et voisine de résultats récents obtenus sur des transistors MOS [7].

L'étude fine de la composition et du profil des éléments dans les films est en cours afin de préciser la formule générale a-Si_xN_y(H).

Fig. 6. — Cible photosensible à couches multiples.

[Multilayer photosensitive target.]

4. Dispositif d'étude.

Pour préciser le rôle de ces couches bloquantes, nous avons étudié un dispositif formé d'une couche de SnO_2 sur laquelle était déposé le film nitruré, puis un film a-Si:H (non dopé) de 3 μ , une électrode de 7 mm^2 de AuSb est ensuite évaporée sur a-Si:H. La figure 10 indique la caractéristique $I(v)$ d'une telle structure, l'effet de barrière conduit à diminuer le courant d'obscurité en le maintenant à quelques dizaines de nA pour $V_c = 26 \text{ V}$. On n'observe pas de différence notable entre les deux épaisseurs utilisées

IR AZOTE-10/1#

IR AZOTE-20/1#

Fig. 7. — Spectre infrarouge (IR) brut pour des films préparés par décharge plasma en mélange (SiH₄-N₂-H₂).
[Infrared (IR) spectra for (SiH₄-N₂-H₂) gas mixture glow discharge films.]

	NH ₃ /SiH ₄ (gaz)				N ₂ /SiH ₄ (gaz)	
	0	1	5	10	10	> 20
Pression	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	poudre
Température (°C)	320	320	320	320	320	
Vitesse de dépôt (Å/min)	170	197	305	428	235	
Epaisseur (μ)	3	1,1	1,76	2,36	1,52	
Gap optique (E ₀) eV	1,76	1,95	3,69	3,73	1,94	
Indice (n _s)	3,15	2,42	1,88	1,83	2,15	
Conductivité (Ω.cm) ⁻¹	10 ⁻⁷	1,15 × 10 ⁻¹²	>	>	—	—
Energie d'activation (E _a) eV	0,65	0,89	—	—	—	—

IR AMMONIAC-1/1#

IR AMMONIAC-10/1#

Fig. 8. — Spectre infrarouge brut pour des films préparés par décharge plasma en mélange ($\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$).

[Infrared (IR) spectra for ($\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$) gas mixture glow discharge films.]

(50 et 200 Å). Quant au courant inverse, ce point est important car l'épaisseur du film nitruré pourra être choisie de façon à ajuster la capacité de la barrière. Il faut noter aussi que dans cette structure fonctionnant en régime de charge d'espace, la capacité introduite par le film a-Si:H sera faible ($C = \epsilon/W$ avec W grand). Des mesures sous tube sont en cours.

5. Discussion.

La sensibilité de la structure est fonction de l'efficacité quantique effective, c'est-à-dire du nombre de porteurs

créés par excitation lumineuse diminué des porteurs recombinés ou piégés dans le volume ou près de l'interface. Dans les films préparés par décharge plasma, la densité d'états en volume est faible ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Par contre, près des interfaces, la densité d'états est mal connue. Ce dernier point est important car il conditionne la sensibilité aux courtes longueurs d'ondes (bleu) lorsque l'absorption a lieu près de la surface éclairée.

Il faut noter à ce propos que nous avons montré qu'il existe des variations de structure dans les films de a-Si:H pulvérisé au voisinage d'une interface.

Fig. 9. — Variation du gap optique et de l'indice statique en fonction du mélange N_2/SiH_4 et NH_3/SiH_4 sur un film $a-Si_xN_y(H)$.

[Optical gap and static refractive index vs. N_2/SiH_4 and NH_3/SiH_4 ratios on a $a-Si_xN_y(H)$ film.]

Fig. 10. — Caractéristique $I(v)$ d'une structure à couche bloquante.

[$I(v)$ curve of a blocking layer structure.]

Ces variations se traduisant par une évolution de la nature du désordre et sont visibles par effet Raman jusqu'à plusieurs milliers d'angströms [8]; elles affectent les propriétés de conduction des films.

Pour l'instant, nous avons utilisé comme film photoconducteur du $a-Si:H$ dit « intrinsèque ». En fait, ce matériau est de type « n » à cause des défauts résiduels liés à la structure amorphe. La photoconductivité mesurée est $3 \times 10^{-6} (\Omega \cdot cm)^{-1}$. Un léger dopage « p » permettra d'accroître la résistivité et l'énergie d'activation. La figure 11 montre la réponse photovoltaïque de tels matériaux suivant les conditions de préparation.

Fig. 11. — Réponse photovoltaïque de films préparés par pulvérisation et décharge plasma en fonction de la longueur d'onde.

[Photovoltaic response of sputtered and glow discharge films vs. wavelength.]

6. Conclusion.

Nous avons présenté quelques résultats relatifs à l'élaboration de cibles photosensibles pour tube de prise de vue. Les possibilités offertes par l'emploi du silicium amorphe ne se limitent pas à cette application car il paraît possible de réaliser des rétines solides à haute définition, en associant ce matériau à des systèmes actifs d'adressage préparés par les mêmes techniques.

Remerciements.

Nous remercions MM. Bianchin et Matraire, du C.N.R.S., qui ont permis la construction des appareillages de préparation, ainsi que MM. Ploix et Scharager de la Thomson-D.T.E., avec qui nous collaborons étroitement dans ces recherches.

Bibliographie

- [1] IMAMURA, Y., ATAKA, S., TAKASAKI, Y., KUSANO, C., HIRAI, T., MARUYAMA, E., *Appl. Phys. Lett.* **35** (4) (1979) 349-351.
 - [2] HAMDI, H., DENEUVILLE, A., BRUYÈRE, J. C., *J. Physique Lett.* **41** (1980) L-483-L-486.
 - [3] HAMDI, H., DENEUVILLE, A., BRUYÈRE, J. C., *J. Physique Lett.* **44** (1983) L-265-L-269.
 - [4] SHIMIZU, I., ODA, S., SAITO, K., TOMITA, H., INOUE, E., *J. Physique Colloq.* **42** (10) (1981) C4-1123-C4-1130.
 - [5] YOKOYAMA, S., KAJIHARA, N., HIROSE, M., OSAKA, Y., *J. Appl. Phys.* **51** (10) (1980) 5470-5474.
 - [6] SINHA, A. K., *Solid State Techn.* **4** (1980) 133-136.
 - [7] HIRAI, Y., OSAKA, Y., KOMATSU, K., OMATA, S., AIKARA, K., NAKAGUI, T., *Appl. Phys. Lett.* **42** (8) (1983) 701-703.
 - [8] RANCHOUX, B., JOUSSE, D., BRUYÈRE, J. C., DENEUVILLE, A., XII^e Conf. Int. SC Am. et Liq., Tokyo (1983) accepté.
-