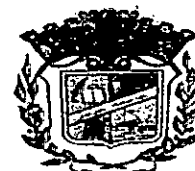


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

En physique des matériaux

Option : Semi-conducteur

PAR

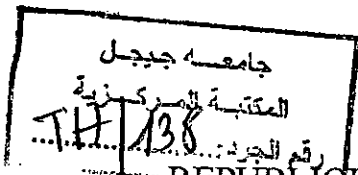
*Allaoua BOUKERKA*

THEME

ETUDE DE L'EFFET DE LA DENSITE D'ENERGIE DU LASER  
EXCIMERE (200 ns) SUR LA CRISTALLISATION DES COUCHES  
MINCES DE SILICIUM

Soutenu le ... Juillet 2007 devant la commission d'examen:

- |                |                     |      |                           |
|----------------|---------------------|------|---------------------------|
| ♦ Président :  | Noureddine Boutaoui | MC   | Université de Jijel       |
| ♦ Rapporteur : | Noureddine Brihi    | Prof | Université de Jijel       |
| ♦ Examineurs:  | Rachid Halimi       | Prof | Université de constantine |
|                | Zahi Takkouk        | MC   | Université de Jijel       |



537.6/4

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

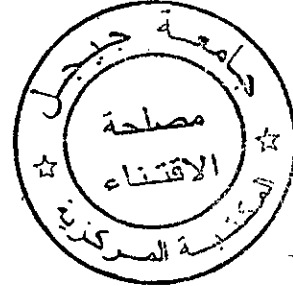
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

En physique des matériaux

Option : Semi-conducteur

PAR

*Allaoua BOUKERKA*



THEME

ETUDE DE L'EFFET DE LA DENSITE D'ENERGIE DU LASER  
EXCIMERE (200 ns) SUR LA CRISTALLISATION DES COUCHES  
MINCES DE SILICIUM

Soutenu le ... Juillet 2007 devant la commission d'examen:

- |                |                     |      |                           |
|----------------|---------------------|------|---------------------------|
| ➤ Président :  | Noureddine Boutaoui | MC   | Université de Jijel       |
| ➤ Rapporteur : | Noureddine Brihi    | Prof | Université de Jijel       |
| ➤ Examineurs:  | Rachid Halimi       | Prof | Université de constantine |
|                | Zahi Takkouk        | MC   | Université de Jijel       |

---

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*À ma mère*

*À mon père*

*À mes frères*

*À mes sœurs*

*À toute ma famille*

*À tous mes enseignants*

*À mes collègues de promotion et tous mes amis*

*À tous ceux qui me sont chers*

*Allaoua*

---

## REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux (LEM) à l'université de Jijel et en collaboration avec l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (InESS) à l'université de Louis Pasteur de Strasbourg (ULP) France.*

*Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.*

*Je remercie en premier lieu Monsieur Noureddine Brihi professeur à l'université de Jijel, pour avoir dirigé ce travail et suivi de près et de manière continue cette étude. Sa disponibilité, son soutien, ses encouragements, son investissement et ses compétences m'ont permis de découvrir et d'aimer la physique. J'ai été particulièrement sensible à la confiance qu'il a su me témoigner.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Noureddine Boutaoui, maître de conférence, vice-recteur et directeur de la poste graduation à l'université de Jijel, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de notre commission d'examen.*

*J'adresse également mes remerciements chaleureux à Monsieur le professeur Rachid Halimi, directeur du laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI) à l'université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur Takkouk Zahi, maître de conférence à l'université de Jijel, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Ce travail a fait appel à de nombreuses compétences intérieures au laboratoire. Pour cela, je tiens à remercier:*

- *Monsieur A. Benabbès pour les analyses de diffraction des rayons X*
- *Monsieur Ch. Yahya pour les analyses IR*

*Une partie de ce travail a aussi été accompli en collaboration avec le laboratoire InESS de l'université de Louis Pasteur de Strasbourg. Pour cela, je tiens à remercier:*

- *Monsieur Eric Foggarassy pour les échantillons de silicium amorphe et la procédure de recuit laser au sein de la société SOPRA.*
- *Monsieur Frédéric Antony pour les analyses Raman*
- *Monsieur Madjid Abes pour les analyses par microscopie à force atomique.*

*Je tiens à adresser mes remerciements à Mohammed Essiq, Abderrazzaq Benatmane, Melle Meriche Faiza, Bouaine Abdelhamid, pour l'aide qu'ils m'ont apporté par la documentation.*

*Je remercie Labrache fayçal, Laharache Abderrazzaq, Mohammed Ayad, pour leur amitié sincère et pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.*

*Enfin je remercie tous les chercheurs et les étudiants du laboratoire LEM, qui par leur amitié et leur soutien moral m'ont aidé à mener à bien ce travail. Comme il ne m'est pas possible de citer tous noms, je termine donc par un merci global.*

*« Savoir que l'on sait ce que l'on sait,  
et savoir que l'on ne sait pas ce que l'on ne sait pas,  
voilà la véritable intelligence. »*

*Confucius.*

## TABLE DES MATIERES

	<i>pages</i>
Table des matières .....	i
Table des illustrations .....	vi
Glossaire .....	xi
Introduction Générale .....	1

### Chapitre 1

#### Revue bibliographique des propriétés des films de silicium amorphe et polycristallin

<b>1.1 Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2 Silicium monocristallin</b> .....	<b>6</b>
1.2.1 Structure cristalline .....	6
1.2.2 Structure de bande .....	8
1.2.3 Propriétés optiques .....	8
1.2.3.1 Rappels théoriques d'optiques .....	8
1.2.3.2 Propriétés optiques .....	10
1.2.4 Propriétés thermiques .....	12
1.2.4.1 Température de fusion .....	12
1.2.4.2 Chaleur latente .....	12
1.2.4.3 Chaleur spécifique .....	13
<b>1.3 Silicium amorphe</b> .....	<b>14</b>
1.3.1 Description du silicium amorphe .....	14
1.3.2 Structure de bande .....	15
1.3.3 Défauts dans le silicium amorphe .....	16
1.3.3.1 Défauts intrinsèques .....	17
1.3.3.2 Défauts extrinsèques .....	17
1.3.4 Propriétés optiques .....	17
1.3.5 Propriétés thermiques .....	19
1.3.5.1 Température de fusion .....	19
1.3.5.2 Chaleur latente .....	20

1.3.5.3 Chaleur spécifique .....	20
<b>1.4 Silicium polycristallin .....</b>	<b>20</b>
1.4.1 Description d'état polycristallin .....	20
1.4.2 Aspect cristallographique .....	21
1.4.3 Aspect électrique .....	23
1.4.4 Propriétés optiques du silicium polycristallin .....	23
1.4.5 Propriétés thermiques .....	23
<b>1.5 Silicium liquide .....</b>	<b>24</b>
<b>1.6 Conclusion .....</b>	<b>24</b>

## Chapitre 2

### Méthodes d'élaboration et le recuit laser des films de silicium amorphe

<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>2.2 Méthodes d'élaboration du silicium en couches minces .....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD .....	27
2.2.1.1 Définition .....	27
2.2.1.2 Les différentes étapes d'un processus CVD .....	27
2.2.1.3 Réacteurs CVD .....	28
2.2.2 La CVD et ses déclinaisons .....	28
2.2.2.1 La CVD à pression atmosphérique APCVD .....	29
2.2.2.2 Dépôt de silicium par LPCVD .....	29
2.2.2.2.1 Mécanismes réactionnels .....	29
2.2.2.2.2 Influences des conditions de dépôt sur la microstructure des films	31
2.2.2.2.3 Réacteur LPCVD .....	33
2.2.2.2.4 Conclusion: condition de dépôt des films de a-Si .....	34
2.2.2.3 OMCVD .....	35
2.2.2.4 PECVD .....	35
2.2.2.5 PACVD .....	36
<b>2.3. Méthodes de cristallisation du silicium en couches minces .....</b>	<b>36</b>
2.3.1 La Cristallisation en phase solide .....	36
2.3.1.1 Le recuit thermique conventionnel .....	36

2.3.1.2 Le recuit thermique rapide RTA .....	37
2.3.1.3 Le recuit induit par métal MIC .....	37
2.3.2 Cristallisation de silicium amorphe par laser à excimère ELC .....	38
2.3.2.1 Généralités .....	39
2.3.2.1.1 Les lasers à excimères .....	39
2.3.2.1.2 Caractéristique des lasers employés à SOPRA .....	41
2.3.2.2 Etude générale de l'interaction laser-matière .....	42
2.3.2.2.1 Modèle microscopique .....	42
2.3.2.2.2 Modèle macroscopique .....	42
2.3.2.2.3 Longueurs caractéristiques de l'interaction laser .....	44
2.3.2.3 Le traitement laser .....	45
2.3.2.4 Les trois régimes de cristallisation .....	46
2.3.2.4.1 Régime de fusion partielle .....	49
2.3.2.4.2 Régime de fusion proche complète .....	50
2.3.2.4.3 Régime de fusion complète .....	50
2.3.2.5 Effet de la durée d'impulsion .....	51
<b>2.4 Conclusion .....</b>	<b>53</b>

## Chapitre 3

### Techniques de caractérisation des couches minces

<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>55</b>
<b>3.2 Diffraction de rayon X .....</b>	<b>55</b>
3.2.1 Introduction .....	55
3.2.2 Principe : Loi de Bragg .....	55
3.2.3 Méthode des poudres de type de Bragg-Brentano .....	56
3.2.4 Protocole .....	57
<b>3.3 Spectroscopie Raman (SR) .....</b>	<b>58</b>
3.3.1 Effet Raman .....	58
3.3.2 Explication du point de vue énergétique .....	58
3.3.3 Structure d'un spectromètre Raman .....	60
3.3.4 Spectre de vibration Raman dans le silicium .....	61



3.3.5 Informations obtenues par diffusion Raman .....	63
3.3.6 Les avantages de la spectroscopie Raman .....	64
3.3.7 Protocole .....	65
<b>3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>65</b>
3.4.1 Introduction .....	65
3.4.2 Principe de FTIR .....	66
3.4.3 Cas de l'hydrogène dans la matrice de silicium .....	67
3.4.4 Structure d'un spectromètre à transformée de Fourier .....	68
3.4.5 Information véhiculée par un spectre IR .....	69
3.4.6 Avantages.....	69
3.4.7 Protocole .....	69
<b>3.5 La microscopie à force atomique (AFM) .....</b>	<b>70</b>
3.5.1 Introduction .....	70
3.5.2 Principe de fonctionnement du microscope à force atomique .....	70
3.5.3 Les forces d'interaction entre une pointe et une surface .....	72
3.5.3.1 Force de van der Waal .....	72
3.5.3.2 Force de répulsion .....	72
3.5.3.3 Force de capillarité .....	72
3.5.4 Les modes d'imagerie de l'AFM .....	73
3.5.4.1 Le mode contact .....	73
3.5.4.2 Le mode non contact .....	74
3.5.4.3 Le mode contact intermittent ou mode " tapping" .....	74
3.5.5 Avantages et inconvénients de l'AFM .....	74
3.5.6 Protocole .....	75

## Chapitre 4

### Résultats expérimentaux et Discussions

<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>76</b>
4.1.1 Nature des échantillons .....	76
4.1.2 Nature de substrat-Choix de substrat .....	76
4.1.3 Recuit laser subis par nos échantillons .....	77

4.1.4 Moyen de caractérisation .....	78
<b>4.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>78</b>
4.2.1 Echantillon non recuit .....	79
4.2.2 Echantillons recuits .....	79
4.2.3 Grosseur des grains "relation de Debbye-Scherrer" .....	82
4.2.4 Facteur d'orientation et l'orientation préférentielle .....	83
<b>4.3 Analyse par spectroscopie Raman (SR) .....</b>	<b>84</b>
4.3.1 Cas du silicium cristallin (référence) .....	84
4.3.2 Cas du silicium amorphe (non recuit) .....	85
4.3.2.1 Distorsion des angles de liaison .....	86
4.3.3 Cas des échantillons recuits : Effet de la densité d'énergie .....	87
4.3.4 Effet des contraintes .....	90
<b>4.4 Analyse par spectroscopie Infrarouge (SIR) .....</b>	<b>92</b>
4.4.1 Introduction .....	92
4.4.2 Attribution des bandes d'absorption – Analyse qualitative .....	94
4.4.3 Analyse quantitative .....	99
<b>4.5. Etude morphologique des couches par AFM .....</b>	<b>100</b>
4.5.1 Evolution de la rugosité de surface .....	100
<b>Conclusion générale et Perspectives .....</b>	<b>103</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>105</b>

**Table des illustrations**

<i>Liste des figures</i>	<i>pages</i>
<i>Fig.1.1 : Représentation simplifiée des liaisons covalentes dans le silicium .....</i>	<i>7</i>
<i>Fig.1.2 : Structure CFC (à gauche). "a" est le paramètre cristallin. Structure diamant du silicium (à droite) construite à partir de deux réseaux à cubique à face centrée. Les traits bleus épais représentent une liaison tétraédrique au sein de la structure diamant .....</i>	<i>7</i>
<i>Fig.1.3 : Structure de bande du silicium monocristallin (c-Si).....</i>	<i>8</i>
<i>Fig.1.4 : Dépendance spectrale du coefficient de réflectivité du silicium monocristallin .....</i>	<i>10</i>
<i>Fig.1.5 : Coefficient d'absorption du silicium monocristallin en fonction de l'énergie des photons incidents .....</i>	<i>11</i>
<i>Fig.1.6 : Fonction de distribution radiale (FDR) du silicium amorphe .....</i>	<i>14</i>
<i>Fig.1.7 : Représentation schématique d'un réseau désordonné de silicium amorphe .....</i>	<i>15</i>
<i>Fig.1.8: Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium amorphe (EV : bande de valence, EC : bande de conduction) .....</i>	<i>16</i>
<i>Fig.1.9 : Densité d'état N(E) d'un semi-conducteur cristallin, et amorphe de même nature chimique .....</i>	<i>16</i>
<i>Fig.1.10 : Coefficient de réflectivité d'une couche de a-Si déposée par évaporation sous ultra-vide à haute température .....</i>	<i>18</i>
<i>Fig.1.11: Coefficient d'absorption optique d'un film mince de a-Si déposée par évaporation sous ultra-vide à haute température .....</i>	<i>18</i>
<i>Fig.1.12 : Hypothèse sur la nature cristallographique d'un joint de grains : un joint de grains est considéré soit comme une zone amorphe de quelques dizaines de nanomètres de largeur (a), soit comme une interface d'une largeur de quelques plans atomiques et présentant une structure relativement ordonnée (b) .....</i>	<i>22</i>

<i>Fig. 2.1 : Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt CVD .....</i>	27
<i>Fig.2.2 : Influence de la température de dépôt sur la proportion de silicium cristallin dans la couche de silicium déposée dans les conditions de pression et de température classiques des dépôts LPCVD .....</i>	32
<i>Fig.2.3 : Structure du silicium déposé par CVD en fonction de la température de dépôt et de la pression partielle de silane .....</i>	33
<i>Fig.2.4 : Description schématique d'un réacteur à paroi chaude LPCVD .....</i>	33
<i>Fig.2.5 : Diagramme d'énergie potentiel <math>V</math> en fonction de la distance internucléaire <math>r</math> pour divers états électroniques d'une molécule diatomique .....</i>	39
<i>Fig.2.6 : Caractéristiques temporelles typiques des impulsions des lasers de type VEL et lambda Physik .....</i>	42
<i>Fig.2.7 : Représentation schématique de l'interaction laser-matériau .....</i>	43
<i>Fig 2.8 : Grande surface (20 cm<sup>2</sup>) et impact très uniforme de laser VEL de distribution d'énergie (meilleur que de 1.5 %) .....</i>	46
<i>Fig.2.9 : Evolution théorique de la taille des grains en fonction de la fluence laser .....</i>	47
<i>Fig. 2.10 : Représentation schématique des transformations de phase ayant lieu au cours de l'irradiation par laser pulsé d'un film mince de <math>\alpha</math>-Si .....</i>	48
<i>Fig 2.11 : Images par MEB des films de poly-Silicium produits par cristallisation laser excimère (VEL) .....</i>	51
<i>Fig.2.12 : Cinétique du processus de fusion-solidification dans <math>\alpha</math>-Si (100 nm)/ SiO<sub>2</sub> (500 nm)/verre recuit par laser à excimère de 20 ns (à gauche) et de 200 ns (à droite) .....</i>	53
<i>Fig.3.1 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), <math>\theta</math> angle de Bragg.</i>	56
<i>Fig.3.2 : Principe d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano .....</i>	57
<i>Fig.3.3 : Description énergétique de la diffusion Rayleigh. Le faisceau diffusé possède la même énergie <math>h \nu_0</math> que le faisceau incident .....</i>	59
<i>Fig.3.4 : Description énergétique de la diffusion Raman Stockes et anti-Stockes .....</i>	59

<i>Fig.3.5 : Schématisation d'un spectre Raman. La raie centrale représente la diffusion Rayleigh, les raies à gauche et à droite, les branches anti-Stokes et Stokes respectivement</i> .....	60
<i>Fig.3.6 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman</i> .....	61
<i>Fig.3.7a : Simulation de la densité d'états vibratoires (VDOS) du c-Si montrant les quatre pics et leurs fréquences caractéristiques</i> .....	62
<i>Fig.3.7b : Comparaison entre le spectre de diffusion Raman et celui de la densité d'états à un phonon du a-Si déduit à partir de la VDOS élargie du c-Si</i> .....	62
<i>Fig.3.8 : Spectres Raman d'un film de silicium déposé à 570°C par LPCVD avant, donc amorphe (courbe du bas), et après recuit à 900°C, donc cristallin (courbe de haut). La courbe du milieu correspond au spectre d'une couche de silicium déposée à 590-600°C, donc polycristallin</i> .....	63
<i>Fig.3.9 : Représentation du spectre électromagnétique</i> .....	66
<i>Fig.3.10: Divers groupements structuraux d'atomes de silicium et d'hydrogène dans un film mince de a-Si: H</i> .....	67
<i>Fig.3.11: Un spectromètre à transformée de Fourier fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Michelson</i> .....	69
<i>Fig.3.12 : Principe de la microscopie à force atomique</i> .....	71
<i>Fig.3.13 : Les trois modes principaux de fonctionnement sont associés à deux domaines d'interactions pointe-échantillon différents</i> .....	73
<i>Fig.4.1: Spectre DRX d'un échantillon non recuit (silicium amorphe)</i> .....	79
<i>Fig.4.2: Spectres de diffraction de rayons X obtenus après irradiation au laser XeCl à différentes densités d'énergie des échantillons de a-Si/quartz avec : (a) <math>E_L = 320 \text{ mJ/cm}^2</math> (b) <math>E_L = 610 \text{ mJ/cm}^2</math>, (c) <math>E_L = 650 \text{ mJ/cm}^2</math>, (d) <math>E_L = 700 \text{ mJ/cm}^2</math>, (e) <math>E_L = 750 \text{ mJ/cm}^2</math></i> .....	81
<i>Fig.4.3 : Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la densité d'énergie mesurée à partir de la formule de Debbye – Scherrer dans la direction <math>\langle 111 \rangle</math></i> .....	83
<i>Fig.4.4 : Spectre Raman d'un cristal de silicium (c-Si)</i> .....	85
<i>Fig.4.5: Spectre Raman d'un échantillon de a-Si (80nm)/quartz avant recuit par le laser XeCl (</i>	

gamme VEL) .....	86
Fig.4.6 : Spectres Raman des échantillons de $\alpha$ -Si /quartz après recuit laser XeCl à différentes fluences .....	87
Fig.4.7 : Evolution de FWHM des pics Raman en fonction de la densité d'énergie du laser XeCl (308nm, 200 ns) .....	89
Fig.4.8 : Variation des contraintes en fonction de la densité d'énergie pour des films de poly-Si obtenus par cristallisation par laser XeCl (VEL) .....	91
Fig.4.9: Configuration structurales possibles de l'hydrogène dans un réseau de $\alpha$ -Si .....	93
Fig.4.10 : Spectres d'absorption IR, (a) pour l'échantillon amorphe (non recuit), et les échantillons recuits avec: (b) $E_L= 320 \text{ mJ/cm}^2$ , (c) $E_L= 610 \text{ mJ/cm}^2$ , (d) $E_L= 650 \text{ mJ/cm}^2$ , (e) $E_L= 700 \text{ mJ/cm}^2$ , (f) $E_L= 750 \text{ mJ/cm}^2$ .....	96
Fig.4.11: Description schématique du phénomène de désorption partielle de l'hydrogène au cours du recuit laser .....	97
Fig.4.12: Evolution du pic caractéristique de Si-OH pour différents densité d'énergie .....	98
Fig.4.13 : Image 3D par AFM de la morphologie de surface de Si-poly obtenu par cristallisation laser excimère XeCl (VEL), (a) $320 \text{ mJ/cm}^2$ , (b) $610 \text{ mJ/cm}^2$ , (c) $750 \text{ mJ/cm}^2$ ....	100
Fig.4.14 : Image 2D par AFM de la morphologie de surface de Si-poly obtenu par cristallisation laser excimère XeCl (VEL), (a) $320 \text{ mJ/cm}^2$ , (b) $610 \text{ mJ/cm}^2$ , (c) $750 \text{ mJ/cm}^2$ ....	101
Fig.4.15: Evolution de la rugosité de surface ( $R_q$ ) des films de poly-Si en fonction de la densité d'énergie .....	102
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>pages</b>
Tableau 1.1: Constante optique du silicium monocristallin .....	12
Tableau 1.2: Constantes optiques du $\alpha$ -Si pur préparé par évaporation-canon à faible vitesse de dépôt sur des substrats maintenus à 50 – 100 degrés en-dessous de la température de cristallisation .....	19
Tableau 2.1: Caractéristiques des lasers d'halogénures de gaz rares .....	40
Tableau 2.2 : Caractéristique d'un laser excimère XeCl de Lambda Physik et SOPRA .....	41

gamme VEL) .....	86
Fig.4.6 : Spectres Raman des échantillons de $\alpha$ -Si /quartz après recuit laser XeCl à différentes fluences .....	87
Fig.4.7 : Evolution de FWHM des pics Raman en fonction de la densité d'énergie du laser XeCl (308nm, 200 ns) .....	89
Fig.4.8 : Variation des contraintes en fonction de la densité d'énergie pour des films de poly-Si obtenus par cristallisation par laser XeCl (VEL) .....	91
Fig.4.9: Configuration structurales possibles de l'hydrogène dans un réseau de $\alpha$ -Si .....	93
Fig.4.10 : Spectres d'absorption IR, (a) pour l'échantillon amorphe (non recuit), et les échantillons recuits avec: (b) $E_L= 320 \text{ mJ/cm}^2$ , (c) $E_L= 610 \text{ mJ/cm}^2$ , (d) $E_L= 650 \text{ mJ/cm}^2$ , (e) $E_L= 700 \text{ mJ/cm}^2$ , (f) $E_L= 750 \text{ mJ/cm}^2$ .....	96
Fig.4.11: Description schématique du phénomène de désorption partielle de l'hydrogène au cours du recuit laser .....	97
Fig.4.12: Evolution du pic caractéristique de Si-OH pour différents densité d'énergie .....	98
Fig.4.13 : Image 3D par AFM de la morphologie de surface de Si-poly obtenu par cristallisation laser excimère XeCl (VEL), (a) $320 \text{ mJ/cm}^2$ , (b) $610 \text{ mJ/cm}^2$ , (c) $750 \text{ mJ/cm}^2$ ....	100
Fig.4.14 : Image 2D par AFM de la morphologie de surface de Si-poly obtenu par cristallisation laser excimère XeCl (VEL), (a) $320 \text{ mJ/cm}^2$ , (b) $610 \text{ mJ/cm}^2$ , (c) $750 \text{ mJ/cm}^2$ ....	101
Fig.4.15: Evolution de la rugosité de surface ( $R_q$ ) des films de poly-Si en fonction de la densité d'énergie .....	102
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>pages</b>
Tableau 1.1: Constante optique du silicium monocristallin .....	12
Tableau 1.2: Constantes optiques du $\alpha$ -Si pur préparé par évaporation-canon à faible vitesse de dépôt sur des substrats maintenus à 50 – 100 degrés en-dessous de la température de cristallisation .....	19
Tableau 2.1: Caractéristiques des lasers d'halogénures de gaz rares .....	40
Tableau 2.2 : Caractéristique d'un laser excimère XeCl de Lambda Physik et SOPRA .....	41

*c-Si : Monocrystalline Silicon*  
*a-Si : Amorphous Silicon*  
*a-Si:H : Hydrogenated Amorphous Silicon*  
*poly-Si : Polycrystalline Silicon*  
*TFT : Thin Film Transistors*  
*AMLCD : Active Matrix Liquid Crystal Displays*  
*MOS : Metal Oxide Semiconductor*  
*CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor*  
*ELC : Excimer Laser Crystallization*  
*VEL : Very Large Excimer Laser*  
*FDR : Radial Distribution Function*  
*CVD : Chemical Vapour Deposition*  
*APCVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*  
*LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition*  
*MOCVD : Métal Organic Chemical Vapor Deposition*  
*PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*  
*PACVD : Photo Assited Chemical Vapor Deposition*  
*LACVD : Laser Assisted Chemical Vapor Deposition RTA :*  
*RTA: Rapid Thermal Annealing*  
*MIC : Metal Induced Crystallization*  
*SLG : Super Lateral Growth*  
*DRX : X-ray diffraction*  
*ASTM : American Society for Testing and Materials*  
*SR : Raman Spectroscopy*  
*CCD : Charge Coupled Device,*  
*FTIR : Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy*  
*SIR : Spectroscopy Infrared*  
*AFM : Atomic Force Microscopy*  
*EFM : Electrostatic Force Microscope*  
*MFM : Magnetic Force Microscope*  
*NSOM : Nearfield Scanning Optical Microscope*  
*SThM : Scanning Thermal Microscope*  
*STM : Scanning Tunnel Microscope*  
*FWHM : Full Width at Half Maximum*  
*TO : Transverse Optical phonon*  
*TA : Transverse Acoustical phonon*  
*LO : Longitudinal Optical phonon*



*LA : Longitudinal Acoustical phonon*

*INTRODUCTION GENERALE*

*Introduction Générale*

---

Depuis quelques années, le silicium polycristallin ou poly-Si est très étudié et de nombreuses applications ont été trouvées.

Dans le domaine de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, les cellules polycristallines permettent d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 20 % en laboratoire et de 14,2 % en industrie; elles concurrencent ainsi de plus en plus sérieusement les photopiles monocristallines.

Le silicium polycristallin, est utilisé pour réaliser les lignes d'interconnexions dans les circuits intégrés (CI), l'électrode de grille ainsi les contacts de source et de drain des transistors CMOS (Complementary Métal-Oxyde-Semi-conducteur). Il a trouvé des applications dans la technologie du bipolaire et, plus récemment, dans la technologie bipolaire-CMOS où il sert de contact d'émetteur et de base et de source.

Les TFT en Si-poly connaissent, depuis quelques années, un important développement lié aux nombreuses applications dans des domaines en plein essor tels que la réalisation de circuits intégrés à trois dimensions ou la fabrication de dispositifs électroniques de grande surface comme les capteurs intelligents ou les écrans plats à cristaux liquides à matrice active (AMLCD: Active Matrix Liquide Cristal Display). Le film de Si-poly constituant la couche active de ce transistor devra être doté des propriétés électroniques (mobilité, conductivité, etc....) et structurales (taille et orientation des grains, qualité des grains et des joints de grains, morphologie de surface, etc....) spécifiques. Une compréhension de la relation entre la microstructure et les propriétés du poly-Si est, par conséquent, fondamentale.

Les premiers TFT fabriqués pour la réalisation d'écran plats de type AMLCD sont à base d'une couche de silicium amorphe hydrogéné (TFT en a-Si : H). Cette technologie possède plusieurs avantages, notamment la température de dépôt (< 300 °C) des films de a-Si : H qui est compatible avec l'utilisation de substrat de verre. Cependant, la mobilité d'effet de champ des TFT en a-Si : H, est trop faible.

Les films de Si-poly, peuvent être élaborés par diverses méthodes de dépôt, mais le procédé le plus classique et de loin le plus utilisé est la décomposition thermique du silane à pression réduite. Bien que le procédé LPCVD permette d'obtenir des couches de silicium polycristallin de qualité supérieure avec des vitesses de croissance relativement élevées, il nécessite d'atteindre des températures élevées au niveau des substrats, ce qui limite le choix

de ces derniers. Les TFT en Si-poly direct présentent des mobilités typiques de 5 à 40  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ . Mais à des températures inférieures à 580 °C et à basse pression égale aux supérieures à 0,1 torr, les dépôts sont amorphes (a-Si). Ces couches amorphes peuvent être cristallisées par recuit thermique soit de courte durée et à haute température (700 - 1100 °C), soit de longue durée et à basse température (550 – 650 °C). Les couches cristallisées se distinguent par des tailles des grains important mais remplis de nombreux défauts dans leurs structures, qui diminuent fortement la mobilité des porteurs de charges, la mobilité d'effet de champ des TFT en Si-poly direct, dont la couche active est élaborée par cristallisation thermique en phase solide du a-Si, est de 20 à 80  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  [1].

L'obtention du silicium polycristallin à partir du silicium amorphe pour la fabrication des dispositifs électroniques (particulièrement les TFT) se fait par traitements thermiques classiques (soit conventionnel ou rapide). Ces méthodes présentent un ensemble des inconvénients par exemple :

- Un recuit de longue durée
- Une température de recuit très élevée, ce qui limite le choix du substrat.
- Formation des gros grains associés avec une forte densité des défauts dans leurs structures, ce qui diminue la mobilité des porteurs de charge, et par conséquent interdit la fabrication des transistors performant.
- L'ensemble de l'échantillon étant porté à haute température, alors que les zones à traiter sont, en générale, limitées non seulement en profondeur, mais aussi dans le plan de la surface.

Ces verrous technologiques peuvent être surmonté par l'utilisation d'un autre type de traitement appelé « recuit laser ».

Depuis la découverte du laser (date pratique 1960, laser à rubis), le laser n'a cessé de connaître une évolution fulgurante qui en fait aujourd'hui un outil adapté à de très nombreuses applications. De la médecine à la fusion thermonucléaire, en passant par la microélectronique, la métallurgie, la liste des ses applications est impressionnante.

La découverte des lasers pulsés à excimères (1975) émettant dans l'ultra-violet a permis un développement considérable des procédés de fabrication des composants électroniques grâce à leurs propriétés spécifiques (large faisceau, grande homogénéité spatial du faisceau,

taux de répétition des impulsions élevée, possibilité de faire varier la longueur d'onde en changeant le mélange gazeux, etc....).

Les principales caractéristiques du laser utilisé pour le traitement thermique des matériaux résident dans sa capacité de fournir une quantité considérable d'énergie sur une très petite surface. L'efficacité énergétique des lasers est considérablement plus élevée que celle des systèmes classiques où les pertes thermiques sont plus importantes en raison du grand volume de matière qu'il faut porter à haute température pour traiter correctement les échantillons. La possibilité de localiser précisément la zone à traiter. La possibilité de travail soit en mode continu ou pulsé.

Toutefois, les avantages du recuit laser ne se limitent pas aux applications technologiques. Du point de vue fondamental la transition de phase, en particulier des matériaux amorphes, ainsi que les processus de la croissance cristalline sont d'un grand intérêt et ne peuvent être étudiés que grâce aux lasers pulsés.

La cristallisation du silicium amorphe (a-Si) par recuit laser est une voie prometteuse pour obtenir un film de silicium polycristallin (Si-poly) de bonne qualité sur des substrats de forme divers. Ce film est utilisé ensuite dans la fabrication des TFTs, clé de la nouvelle technologie d'affichage sur écrans plats à grande surface AMLCD [2].

L'utilisation d'un laser pulsé de puissance avec des durées d'impulsion de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, permet de déposer localement une grande quantité d'énergie sur une épaisseur très faible de la couche de a-Si pendant un intervalle de temps très court. La qualité finale du Si-poly dépend fortement des mécanismes de transformation de phase qui doivent être contrôlés soigneusement pour obtenir des films polycristallins à très gros grains présentant une structure homogène, conditionnant l'obtention de mobilités élevées des porteurs de charges. La densité d'énergie et le nombre d'impacts du laser utilisé jouent un rôle très important sur la dynamique de fusion-solidification [3, 4].

Le but de ce travail est de mettre en évidence la microstructure résultant de la cristallisation laser des couches de silicium amorphe obtenu par LPCVD, et cristallisée par un laser excimère XeCl type VEL de la société SOPRA, ce type de laser caractérisé par une longueur d'onde de 308 nm et une durée d'impulsion de l'ordre de 200 ns. L'évolution microstructurale de la surface irradiée par différentes densités d'énergie du laser XeCl est caractérisée par : Diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et Infrarouge et la microscopie à force atomique.

Donc l'essentiel de cette étude est consacrée à la caractérisation des propriétés structurales et morphologiques du silicium, en fonction de la densité d'énergie du laser utilisée pour un seul impact laser.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une description générale sur les propriétés, structural, optique et thermique des films de silicium amorphe et polycristallin. Nous présenterons les propriétés du silicium monocristallin qui nous servira comme matériau de référence et nous finirons ce chapitre par un rappel des caractéristiques du silicium liquide.

Dans la première partie du second chapitre, on développe l'ensemble des méthodes d'élaboration des couches minces par voie chimique. Dans le cas de cette étude nous intéressons surtout à la méthode LPCVD qui est le procédé utilisé pour la déposition de nos échantillons. A partir d'une étude bibliographique sur LPCVD, nous déterminerons les conditions favorables pour la croissance des films de silicium amorphe. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons brièvement les méthodes de cristallisation en phase solide et nous détaillerons pour ce qui concerne la cristallisation induite par un laser excimère (ELC). Nous étudierons également le phénomène de l'interaction laser-matière, nous montrerons que ce phénomène peut être traité de façon macroscopie par un modèle purement thermique qui se fonde sur la résolution de l'équation de propagation de la chaleur, puis nous décrirons les mécanismes de cristallisation d'une couche mince de silicium amorphe par un faisceau laser et leur effet sur la microstructure et la morphologie des couches cristallisées, on rapportera ainsi quelques résultats de la littérature sur l'influence de la durée d'impulsion sur les valeurs d'énergie du seuil et l'énergie de fusion complète des couches de a-Si chacun d'elle par leur condition de préparation et du recuit.

Dans le troisième chapitre, une description détaillée des techniques de caractérisation utilisée dans cette étude est présentée, l'objective et le principe ainsi que les conditions de travail pour chaque technique seront discutées.

Nous rapporterons dans le quatrième chapitre l'ensemble de nos résultats expérimentaux sur la cristallisation de couche mince de silicium amorphe par laser excimère, couplée avec leur interprétation.

Nous commencerons par l'étude des résultats de diffraction par rayons X, on calculons à partir de ces résultats la taille des grains en fonction de la densité d'énergie, puis nous présenterons les résultats de la diffusion Raman qui nous permet de confirmer les résultats de DRX, et aussi de mesurer les contraintes existant dans les films de polysilicium et leur

évolution en fonction de la densité d'énergie du laser XeCl. Pour plus de détaille sur la structure de nos échantillons (présence des impuretés chimique comme H, O,...) nous présenterons les résultats de la spectroscopie IR. La caractérisation morphologique de la surface irradiée par le laser XeCl est étudiée par la microscopie à force atomique.

Nous terminerons enfin ce mémoire par une conclusion générale qui résume ce travail et les principaux résultats obtenus avec les perspectives de ce sujet.

*CHAPITRE 1*

*REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES  
PROPRIETES DES FILMS DE  
SILICIUM AMORPHE ET  
POLYCRISTALLIN*



## 1.1 Introduction

Le silicium est le matériau de base de tous les dispositifs microélectroniques ainsi que de cellules destinées à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Le silicium entre aussi dans la composition de nouveaux matériaux composites avec l'avantage d'être plus résistant à l'oxydation à haute température.

Le silicium est donc un sujet très vaste. C'est pourquoi nous nous limitons exclusivement à donner un aperçu d'une famille donnée de matériau sous le nom générique de silicium en couche mince et qui inclut spécifiquement le silicium amorphe pur et le silicium polycristallin.

Les propriétés des films de silicium dépendent de leur microstructure ; celle-ci est étroitement dépendante des conditions de préparation de ces films. Une compréhension de la relation microstructure-propriétés du matériau est, par conséquent, essentielle.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une revue bibliographique des propriétés structurales, optiques, et thermiques des films de silicium amorphe et poly-cristallin. Auparavant nous présentons les propriétés structurales, optiques et thermiques du silicium monocristallin qui nous servira comme matériau de référence. Nous finissons ce chapitre par un rappel des caractéristiques du silicium liquide.

## 1.2 Silicium monocristallin

### 1.2.1 Structure cristalline

L'atome de Silicium a été découvert par Berzelius en 1824 à Stockholm (Suède). Le Silicium ne réagit pas en présence d'oxygène, d'eau ou de la plupart des acides. Par contre, il se dissout en milieu alcalin chaud. Il fait preuve d'une extraordinaire abondance terrestre à hauteur de 26%. L'atome de Silicium a une masse atomique de 28,0855 grammes. Il se compose de 14 neutrons, de 14 protons et de 14 électrons. Sa composition électronique est donc :  $3s^2 3p^2$ .

D'après la configuration électronique de l'atome de Silicium, comme pour tous les atomes de la colonne IV (A), on remarque qu'il manque 4 électrons pour saturer sa couche externe. Chaque atome de Silicium sature donc sa couche externe par association avec 4 atomes de Silicium voisins obtenant ainsi quatre liaisons de covalence. Une liaison de covalence permet à un électron de la couche externe d'un atome de former avec un électron de

la couche externe d'un atome proche voisin une paire considérée comme commune aux deux atomes (Voir figure.1.1).

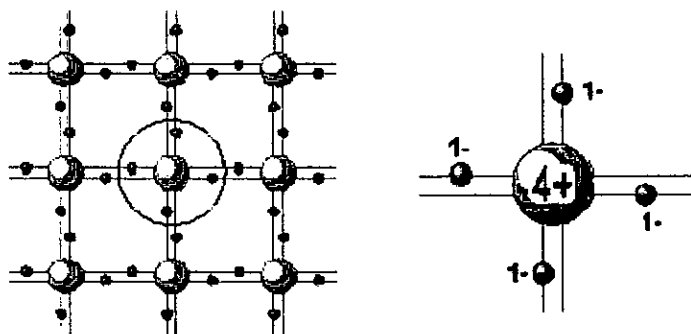


Fig.1.1 : Représentation simplifiée des liaisons covalentes dans le silicium [5]

Ainsi, chaque atome de Silicium se lie avec ses atomes voisins de façon ordonnée et symétrique. Une maille élémentaire de ce cristal est formée par 8 atomes de Silicium. Lorsque le Silicium n'est composé que d'une seule sorte de maille élémentaire alors il est appelé Silicium monocristallin, une des qualités remarquables du Silicium monocristallin est qu'il possède une structure dite « diamant », c'est-à-dire qu'il est constitué de 2 réseaux cubiques à faces centrées (CFC), imbriqués, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale [6]. La structure diamant du Silicium est présentée à la figure 1.2.

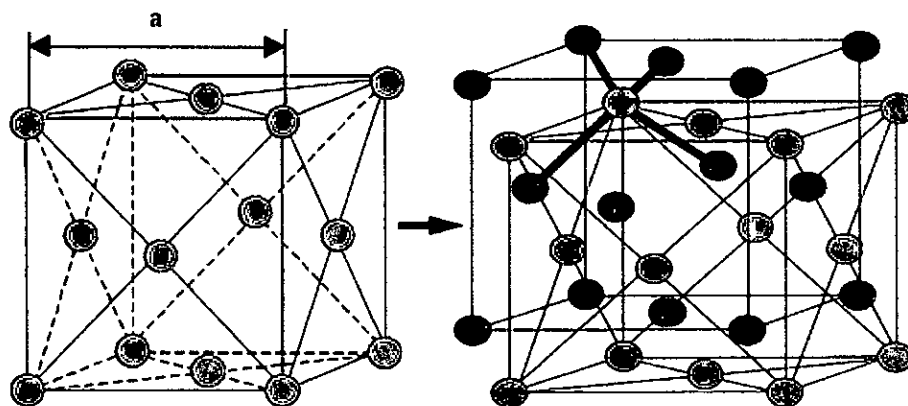


Fig.1.2 : Structure CFC (à gauche). "a" est le paramètre cristallin. Structure diamant du silicium (à droite) construite à partir de deux réseaux à cubique à face centrée. Les traits bleus épais représentent une liaison tétraédrique au sein de la structure diamant.

La distance  $r$  entre deux proches voisins est égale à 0,235 nm et le paramètre cristallin de la maille,  $a$ , tel que  $r = a \frac{\sqrt{3}}{4}$ , est égale à 0,543 nm.

### 1.2.2 Structure de bande

Les propriétés essentielles d'un solide sont déterminées par la répartition des niveaux d'énergie, ce qu'on appelle structure de bandes. La figure 1.3 représente la structure de bande du silicium monocristallin (c-Si) autour de la bande interdite de largeur  $E_g$ . On remarque que le minimum de la bande de conduction n'est pas au même point dans la zone que le maximum de la bande de valence situé à  $k = 0$  (point critique  $\Gamma_{25}'$ ). On dit dans ce cas que le gap est indirect. La valeur de  $E_g$  varie en fonction de la température, à température ambiante  $E_g = 1,12$  eV.

Le minimum de la bande de conduction est situé au point X en bord de bande dans la direction  $\langle 100 \rangle$  et par symétrie dans les directions équivalentes  $\langle 100 \rangle$ . Il y a donc six minimums de la bande de conduction situés autour de  $k = 0,8$  ( $2\pi / a$ ). On remarque que le maximum de la bande de valence est deux fois dégénéré.

L'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale à  $E_0 = 3,4$  eV produit des transitions verticales ou directes, constitue la plus faible bande interdite directe du silicium monocristallin.

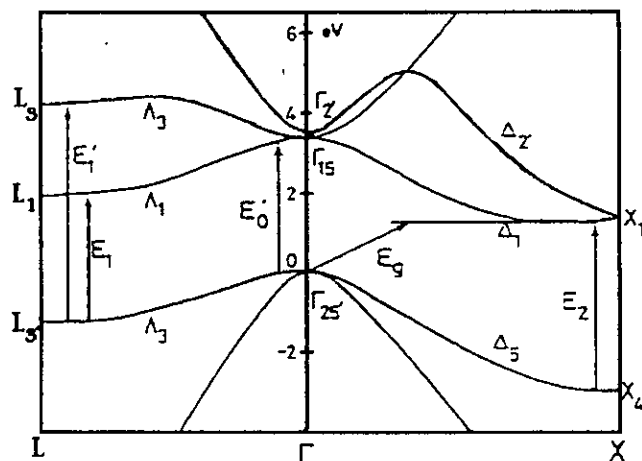


Fig.1.3 : Structure de bande du silicium monocristallin (c-Si) [7]

### 1.2.3 Propriétés optiques

#### 1.2.3.1 Rappels théoriques d'optiques

Considérons un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  arrivant à la surface d'un semi-conducteur. Si la fréquence  $\nu$  de la lumière est telle que:  $h\nu(eV) = 1240/\lambda(nm) < E_g$  ou  $h$  est la constante de Planck, le faisceau traversera le cristal sans atténuation. Par contre si  $h\nu$  est

supérieur ou égale à  $E_g$ , les photons peuvent être absorbés en excitant des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. D'autre part, une partie du faisceau incident est réfléchi. Les propriétés d'absorption, de transmission et de réflexion de la lumière sont classiquement décrites en utilisant l'indice de réfraction complexe:

$$N(\omega) = n(\omega) - i k(\omega) \quad (1.1)$$

Où  $\omega = 2\pi c / \lambda = 2\pi\nu \cdot \lambda$  et  $\nu$  sont la longueur d'onde et la fréquence de lumière excitatrice, respectivement;  $n$  est l'indice de réfraction réel et  $k$  le coefficient d'extinction du matériau [1].

La réponse du gaz électronique à une onde électromagnétique est, quant à elle, déterminée par la fonction diélectrique complexe:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.2)$$

Ou encore par la conductivité électrique

$$\sigma = - (i\omega / 4\pi) (\varepsilon - 1) \quad (1.3)$$

Cette réponse est linéaire et s'exprime par la relation:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.4)$$

Où  $D$  est le vecteur d'induction électrique. L'indice de réfraction  $N$  et la fonction diélectrique  $\varepsilon$  sont liés par la relation de Maxwell:

$$\varepsilon = N^2 \quad (1.5.a)$$

Ce qui permet d'exprimer  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  en fonction de  $n$  et de  $k$ , et inversement:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (1.5.b)$$

Ou bien

$$n^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right), \quad k^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right) \quad (1.5.c)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  du milieu se déduit de  $k$  ou de  $\varepsilon_2$  par les relations:

$$\alpha = 4 \pi k / \lambda = 2 \pi \epsilon_2 / n \lambda \quad (1.6)$$

Le coefficient de réflexion en incidence normale d'un milieu d'indice de réfraction complexe  $N = n - ik$  par rapport à l'air ( $n = 1, k = 0$ ) est donné par l'équation de Beer:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{n^2 + k^2 + 1 - 2n}{n^2 + k^2 + 1 + 2n} \quad (1.7)$$

### 1.2.3.2 Propriétés optiques

Les constantes optiques des matériaux sont déterminées à partir des mesures de transmission et de réflexion. Les figures 1.4, 1.5, montrent les domaines de variation du coefficient de réflexion et du coefficient d'absorption entre 1 et 10 eV pour le c-Si mesurés à température ambiante [8].

L'analyse du spectre de réflexion révèle la présence de deux pics  $E_1$  et  $E_2$  localisés autour de 3,4 eV ( $\lambda = 365$  nm) et 4,5 eV ( $\lambda = 275$  nm), respectivement. Le premier pic est attribué aux transitions interbandes  $\Lambda_3^v \rightarrow \Lambda_1^c$  près de l'axe [111] (L) avec une faible contribution des transitions  $\Gamma_{25}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$  le long de l'axe  $\Gamma$ , ce pic est associé à l'ordre à courte distance de la structure tétraédrique. Le pic  $E_2$ , au contraire associé à l'ordre à longue distance, est dû aux transitions dans une région étendue de la zone de Brillouin incluant le point  $X$  ( $X_4^v \rightarrow X_1^c$ ) et les régions  $\Sigma$  ( $\Sigma_2^v \rightarrow \Sigma_3^c$ ) fig (1.3) [8].

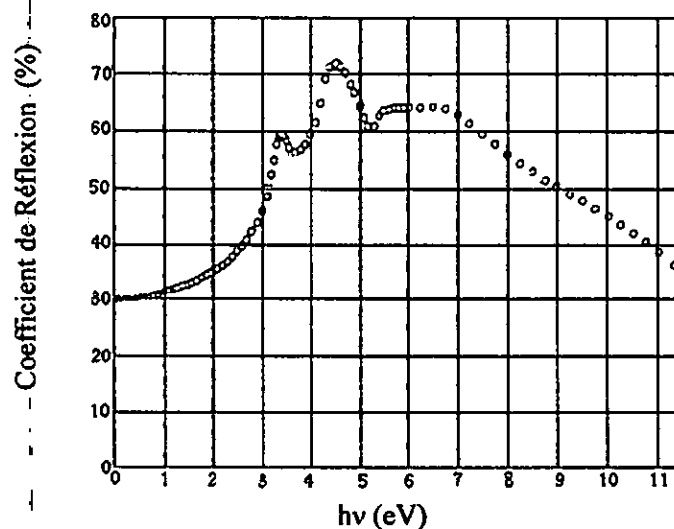


Fig. 1.4 : Dépendance spectrale du coefficient de réflectivité du silicium monocristallin [8]

Les deux pics  $E_1$  et  $E_2$  sont bien résolus énergétiquement et sont caractéristiques de la structure monocristalline du silicium.

Le coefficient d'absorption est faible dans l'infrarouge (figure 1.5) par absence de porteurs libres, augmente très vite avec l'énergie en passant par deux pic localisés autour de 3,4 eV et 4,5 eV puis diminue régulièrement pour atteindre une valeur minimale à 10 eV.

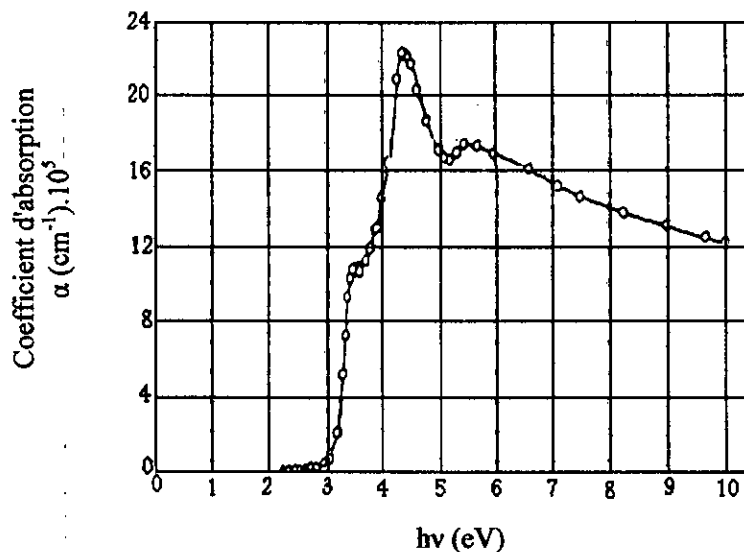


Fig.1.5 : Coefficient d'absorption du silicium monocristallin en fonction de l'énergie des photons incidents [8]

La variation du spectre du coefficient d'extinction  $k$  est analogue à celle du coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\alpha = 4\pi k / \lambda$ ) figure 1.5.

Le tableau 1.1 regroupe les valeurs de quelques constantes optiques du c-Si pour des longueurs d'onde correspondant aux raies d'émission de certains lasers utilisés dans le traitement thermique des matériaux.

Une analyse rapide de ce tableau montre que la profondeur de pénétration  $\alpha^{-1}$  de la lumière dans le c-Si diminue fortement lorsqu'on passe des lasers qui émettent dans le proche infrarouge ou le visible à ceux qui émettent dans l'ultra-violet. Pour ces derniers (par exemple les lasers à excimères), les processus d'absorption ont lieu principalement dans une région très proche de la surface du c-Si ( $\alpha^{-1} < 10$  nm). Ils sont par conséquent, bien adaptés aux traitements thermiques superficiels des matériaux en couches minces.

Tableau 1.1 : Constante optique du silicium monocristallin [1]

Laser	$\lambda$ (nm)	E (eV)	n	k	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha^{-1}$ (nm)	R
ArF	193	6,43	0,92	2,58	$1,68 \cdot 10^6$	5,95	0,645
KrF	248	5,0	1,67	3,34	$1,69 \cdot 10^6$	5,91	0,635
XeCl	308	4,03	4,95	3,62	$1,48 \cdot 10^6$	6,78	0,592
Ar <sup>+</sup>	458	2,71	4,633	0,096	$2,63 \cdot 10^4$	380	0,416
Ar <sup>+</sup>	488	2,54	4,36	0,064	$1,65 \cdot 10^4$	607	0,393
Ar <sup>+</sup>	514	2,41	4,24	0,046	$1,12 \cdot 10^4$	889	0,382
Nd:YAG ( $\lambda/2$ )	532	2,33	4,15	0,038	$8,98 \cdot 10^3$	1114	0,374
He-Ne	632,8	1,96	3,87	0,018	$3,57 \cdot 10^3$	2798	0,347
Rubis	694,3	1,79	3,76	0,013	$2,35 \cdot 10^3$	4250	0,337
Nd:YAG ( $\lambda$ )	1064	1,17	3,7	0,00127	15	$6,67 \cdot 10^5$	0,32

### 1.2.4 Propriétés thermiques

Nous allons nous intéresser ici essentiellement aux grandeurs qui caractérisent les propriétés thermiques du c-Si comme la température de fusion, la chaleur latente et la chaleur spécifique. Nous indiquerons la variation avec la température de chacun de ces paramètres.

#### 1.2.4.1 Température de fusion

Le silicium monocristallin fond à une température bien définie [9]:

$$T_{fc} = 1683 \text{ K} = 1410^\circ\text{C}$$

A titre indicatif, sa température de vaporisation est:

$$T_{vc} = 2630 \text{ K} = 2357^\circ\text{C}$$

#### 1.2.4.2 Chaleur latente

La chaleur latente est la quantité de chaleur nécessaire pour produire, à température constante, un changement d'état d'un gramme de substance.

Dans le cas général, la transition de phase est associée à une chaleur latente  $L$  et à une discontinuité du volume. La chaleur latente de transition est elle-même associée à une discontinuité d'entropie pour le système. On sait que la chaleur latente de fusion  $L_f = T_f \Delta S$  ( $L_f$  à la transition est aussi le changement d'enthalpie  $\Delta H_f$ ) obéit à la relation de Clapeyron:

$$L_f = T_f (\partial p / \partial T) \Delta V \quad (1.8)$$

La transition inverse de la fusion, la solidification, est caractérisée par les mêmes grandeurs  $T_f$ ,  $L_f$ ,  $\Delta V$  (avec des signes opposés) mais, bien entendu, les mécanismes mis en jeu au niveau microscopique dans le déclenchement de ces transitions sont différents.

La chaleur latente de fusion du c-Si est [9]:

$$L_{fc} = 1797 \text{ J/g} = 430 \text{ cal/g}$$

Sa chaleur latente de vaporisation est beaucoup plus grande:

$$L_{vc} = 10600 \text{ J/g} = 2535 \text{ cal/g}$$

#### 1.2.4.3 Chaleur spécifique

Lorsqu'un solide absorbe une quantité de chaleur  $\partial Q$ , l'élévation de la température associée à  $\partial Q$  dépend d'une grandeur thermodynamique  $C_s$  qui est la capacité calorifique ou la chaleur spécifique du matériau:

$$C_s = \partial Q / \partial t \quad (1.9)$$

Pour les solides, cette définition est suffisante: il n'est pas besoin de préciser si la variation de température se fait à pression ou à volume constant, parce que la dilatation thermique des solides est extrêmement faible.

La chaleur spécifique d'un solide dépend fortement de la température mais aussi de sa structure. La dépendance en température de la chaleur spécifique du c-Si peut être exprimée par [9]:

$$C_{sc} = 0,184 \exp(4,5 \times 10^{-3} T) \text{ pour } T < 300 \text{ K} \quad (1.10.a)$$

$$C_{sc} = 0,694 \exp(2,375 \times 10^{-4} T) \text{ pour } T \geq 300 \text{ K} \quad (1.10.b)$$

Où  $C_{sc}$  est en J/g.K et  $T$  en degré Kelvin.



## 1.3 Silicium amorphe

### 1.3.1 Description du silicium amorphe

Les matériaux amorphes se caractérisent, d'un point de vue structural, par l'absence de périodicité des arrangements atomiques. Ils ne possèdent pas de symétrie et ne présentent pas d'ordre à longue distance. Les techniques de diffraction mettent en évidence le caractère amorphe. La grandeur essentielle qu'on mesure est la distribution angulaire de l'intensité des rayons diffractés qui permet de définir la fonction de distribution radiale (FDR), pour plus de détails consulté les références [10, 11].

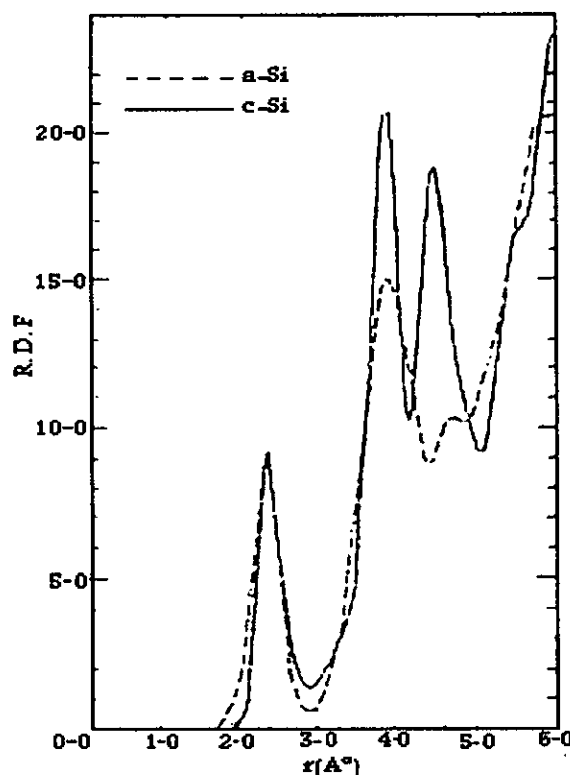


Fig.1.6 : Fonction de distribution radiale (FDR) du silicium amorphe [12]

Moss et Graczyk [12,13] ont déterminé la FDR dans le silicium amorphe. Elle est représentée sur la figure 1.6 et comparée à celle de la phase cristalline correspondante. Une analyse qualitative de cette figure fait apparaître les points suivants:

- 1- La couche des premiers voisins parfaitement définie dans le matériau amorphe a les mêmes caractéristiques que celle du matériau cristallin (premier pic situé à 0,235 nm environ). L'arrangement tétraédrique de type diamant est conservé comme structure de base.

- 2- Le second voisinage est moins bien défini dans l'amorphe mais garde, si ce n'est son étalement, les caractéristiques du second voisinage du matériau cristallin. La diminution de son intensité indique une distorsion des angles de liaison de 9 à 11° par rapport à la valeur normale de 109°28 [14]. Le nombre de seconds voisins est égal à 12.
- 3- La couche des troisièmes voisins nettement définie dans le solide cristallisé est absente dans l'amorphe. La probabilité d'avoir dans l'amorphe des atomes séparés de 0,469 nm n'est pas nulle, mais la FDR à  $r = 0,469$  nm est proche d'un minimum.
- 4- La densité du matériau amorphe est inférieure à celle du corps cristallin mais dépend beaucoup de ses conditions de préparation.

On remarque que lors du passage du matériau cristallin à un matériau désordonné l'ordre à courte distance subsiste alors que l'ordre à longue distance est détruit. On aboutira à une disposition des atomes ou certaines liaisons chimiques ne peuvent pas être satisfaites [15] fig.1.7, on dit alors qu'il y a des liaisons pendantes (dangling bonds en anglais).

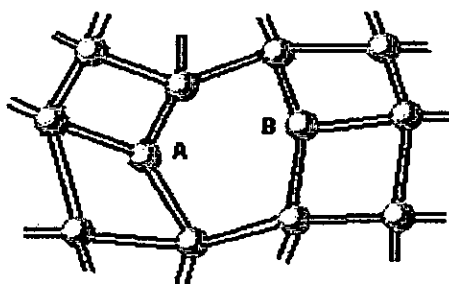


Fig.1.7 : Représentation schématique d'un réseau désordonné de silicium amorphe [16]

La figure 1.7 montre un réseau désordonné de silicium amorphe. La plupart des atomes établissent quatre liaisons mais à cause des déformations, on peut trouver une situation telle que des atomes A et B, trop éloignés pour s'associer dans une liaison chimique.

### 1.3.2 Structure de bande

Bien que certaines caractéristiques semblent subsister lors du passage du matériau cristallin au matériau désordonné, des différences fondamentales existent entre la structure électronique du c-Si et celle du silicium amorphe. En effet, si la rémanence de l'ordre à courte distance (le silicium amorphe reste tétracoordonné) induit l'existence de bandes d'énergie, dont les états électriques sont délocalisés à l'image de ce qui se passe dans le c-Si, la disparition de l'ordre à grande distance due aux fluctuations locales des liaisons atomiques

provoque l'apparition de queues de bande (voire fig.1.8), dans lesquelles les états électroniques sont localisés [17]. De plus, le désordre est responsable de l'existence de nombreuses liaisons Si-Si brisées, ce qui se traduit par l'apparition, dans la bande interdite, d'une densité importante d'états localisés, qui peuvent se comporter comme autant de pièges ou de centres de recombinaison pour les porteurs libres [18]. Ceci est schématisé sur la figure.1.9 où l'on compare la densité d'états électroniques dans la bande interdite de deux semi-conducteurs de même nature chimique, l'un cristallin et l'autre amorphe.

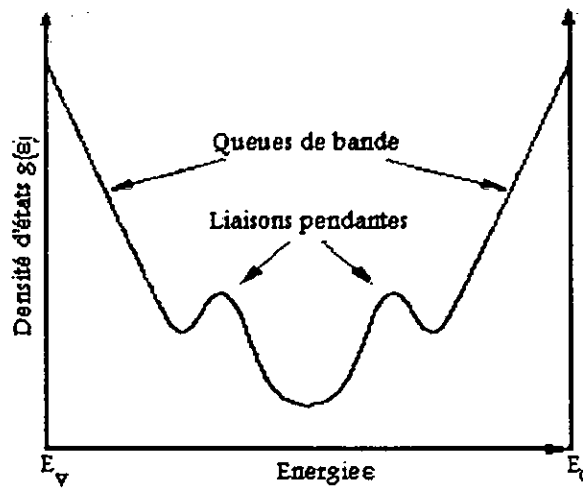


Fig.1.8 : Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium amorphe (EV : bande de valence, EC : bande de conduction) [17].

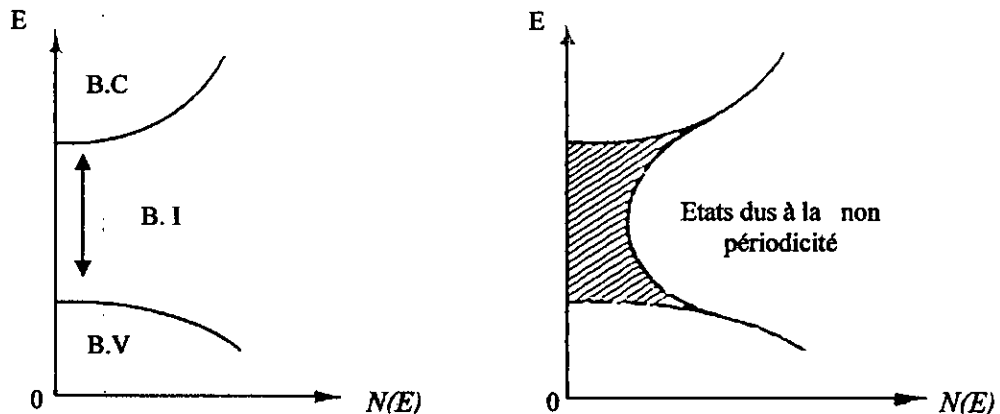


Fig.1.9 : Densité d'état  $N(E)$  d'un semi-conducteur cristallin, et amorphe de même nature chimique [19].

### 1.3.3 Défauts dans le silicium amorphe

Le désordre atomique et les conditions de préparation de la couche mince de silicium amorphe entraînent des imperfections locales du champ cristallin créant ainsi des

perturbations locales. Plus la perturbation est forte, plus le niveau énergétique correspondant se trouve éloigné du bord de la bande permise ( $E_c$  ou  $E_v$ ).

Les défauts dans le silicium amorphe peuvent être classés en deux catégories [1, 20].

### 1.3.3.1 Défauts intrinsèques

Le défaut intrinsèque le plus important dans le silicium amorphe est la liaison non satisfaite, appelée liaison pendante ou centre  $T_3$  (*threefold coordinate atom: atome de coordinence trois*). Cette liaison du silicium, ne contenant qu'un électron. La densité d'états dans le silicium amorphe pur (a-Si) atteint  $10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  alors que pour le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) elle est de  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  pour une pression partielle d'hydrogène de 1,5 m Torr.

La réduction considérable (3 à 4 ordre de grandeur) de la densité d'états dans la bande interdite en passant du a-Si au a-Si:H est sans doute liée à la présence de l'hydrogène [21].

### 1.3.3.2 Défauts extrinsèques

Dans les semi-conducteurs amorphes hydrogénés, l'hydrogène lui-même constitue l'impureté principale. La présence de l'hydrogène conduit aussi à l'élimination ou à la reconstitution des liaisons Si-Si faibles et entraîne la relaxation du réseau du a-Si. La formation de liaison Si-H<sub>n</sub> a été confirmée par des expériences de spectroscopie infrarouge et Raman.

Les recherches ont montré que l'incorporation de l'hydrogène dans le a-Si n'éliminait pas totalement les défauts localisés et qu'il existerait d'autres types de défauts non compensés par l'hydrogène [22].

### 1.3.4 Propriétés optiques

La figure 1.10 montre l'évolution du pouvoir réflecteur avec l'énergie d'un film de silicium amorphe pur préparé par évaporation sous ultra-vide à une température voisine de celle de cristallisation du silicium amorphe [1, 23]. On constate d'une part que le a-Si est moins réfléchissant que le c-Si, d'autre part que les pics  $E_1$  et  $E_2$ , présents dans le spectre du cristal (figure.1.4) sont absents dans celui de l'amorphe.

La figure 1.11 montre les variations du coefficient d'absorption  $\alpha$  avec l'énergie dont l'allure générale est caractéristique des couches minces de matériau amorphes [1, 24]. On voit bien que  $\alpha$  augmente très vite avec l'énergie, on atteint des coefficients d'absorption de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

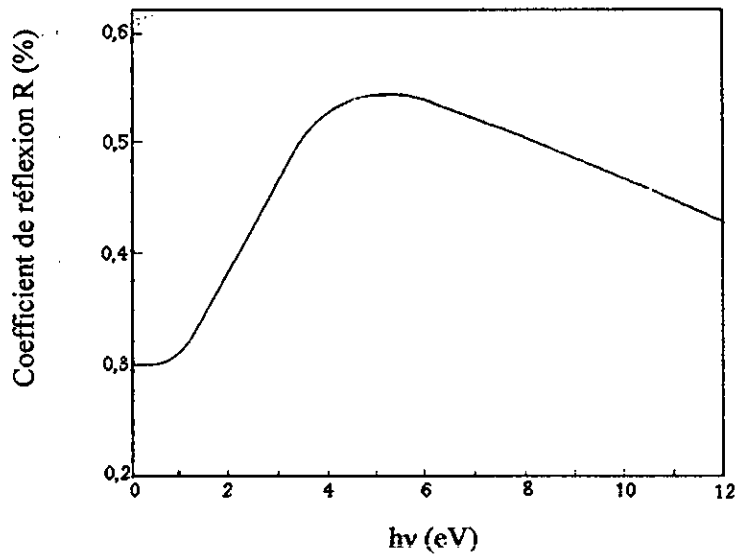


Fig.1.10 : Coefficient de réflectivité d'une couche de a-Si déposée par évaporation sous ultra-vide à haute température [23]

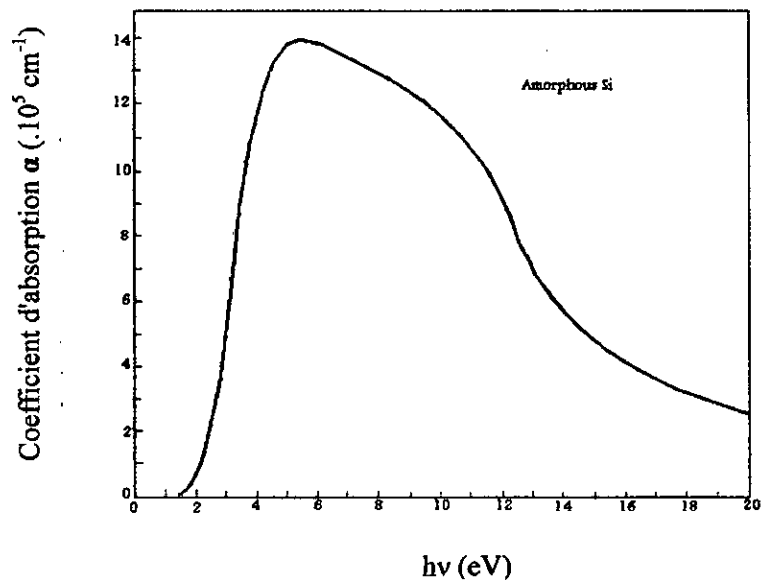


Fig.1.11: Coefficient d'absorption optique d'un film mince de a-Si déposée par évaporation sous ultra-vide à haute température [23]

Le tableau 1.2 présente un résumé des propriétés optiques du a-Si pour différentes longueurs d'onde des lasers utilisés dans le traitement thermique des matériaux. Dans le domaine ultraviolet (lasers à excimères) le coefficient d'absorption du a-Si est supérieur à  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond, comme le c-Si, à des profondeurs de pénétration optique inférieures à 10 nm. Par conséquent, pour ce type de lasers une couche de a-Si d'une épaisseur supérieure à 10 nm peut être considérée optiquement comme un film d'épaisseur infini.

Tableau 1.2 : Constantes optiques du a-Si pur préparé par évaporation-canon à faible vitesse de dépôt sur des substrats maintenus à 50 – 100 degrés en-dessous de la température de cristallisation [24].

Laser	$\lambda$ (nm)	E (eV)	n	k	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha^{-1}$ (nm)	R
ArF	193	6,43	1,0	2,08	$1,37 \cdot 10^6$	7,3	0,53
KrF	248	5,0	1,71	2,74	$1,39 \cdot 10^6$	7,2	0,54
XeCl	308	4,03	3,01	3,02	$1,23 \cdot 10^6$	8,2	0,53
Ar <sup>+</sup>	458	2,71	4,46	1,34	$3,55 \cdot 10^5$	28,2	0,45
Ar <sup>+</sup>	488	2,54	4,42	1,12	$2,42 \cdot 10^5$	41,3	0,43
Ar <sup>+</sup>	514	2,41	4,38	0,91	$2,13 \cdot 10^5$	47	0,42
Nd: YAG ( $\lambda/2$ )	532	2,33	4,34	0,78	$2 \cdot 10^5$	50	0,41
He-Ne	632,8	1,96	4,16	0,39	$7,1 \cdot 10^4$	141	0,39
Rubis	694,3	1,79	4,02	0,23	$4,6 \cdot 10^4$	217	0,37
Nd: YAG ( $\lambda$ )	1064	1,17	3,54	0,043	$5,1 \cdot 10^3$	1969	0,31

### 1.3.5 Propriétés thermiques

#### 1.3.5.1 Température de fusion

Du point de vue thermodynamique, l'état amorphe a un contenu énergétique supérieur à celui de la phase cristalline stable correspondante, on peut dire qu'il est dans un état métastable. Cet excès d'énergie est dû aux contraintes associées à une forte proportion de défauts de liaisons: liaisons pendantes, liaisons longues ou faibles résultant de la reconstruction de liaisons non satisfaites, distorsion des liaisons, etc...

Au-dessous d'une température approximativement égale à 1420 K, le a-Si peut se transformer en l-Si par une transition de phase. Cette température de transition est difficile à déterminer expérimentalement car, après chauffage conventionnel, le a-Si tend à se transformer directement en c-Si. On peut éviter totalement la cristallisation directe du a-Si et donc passer par l'état fondu en employant un chauffage ultra-rapide. L'irradiation par un laser pulsé est bien adaptée à cela.

La température de fusion du a-Si reste un sujet d'étude. Elle pourrait dépendre de la structure du matériau, laquelle varie d'une méthode de préparation à l'autre. Aujourd'hui, on s'accord sur une valeur de [25]:

$$T_{fa} = 1420 \pm 100 \text{ K}$$

Nous constatons de plus que la température de fusion du a-Si, est inférieure à celle du c-Si. Ceci est lié à la différence d'énergie libre de Gibbs des deux matériaux. Nous notons enfin une diminution de la température de fusion du silicium amorphe lorsque l'énergie de Gibbs de la couche augmente.

### 1.3.5.2 Chaleur latente

La chaleur latente de transition de phase ne dépend que de la température, puisque sur la ligne de co-existence entre deux phases, la pression est une fonction de T. Pour le silicium amorphe, elle vaut:

$$L_{fa} = 1317 \text{ J / g} = 315 \text{ cal / g}$$

Cette valeur est relativement faible par rapport à  $L_{fc} = 1797 \text{ J / g} = 430 \text{ cal / g}$  [26].

### 1.3.5.3 Chaleur spécifique

La dépendance en température de la chaleur spécifique du a-Si peut être donnée par [9].

$$C_{sa} = 0,18 \exp(4,5 \cdot 10^{-3} T) - 8 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-4} T \text{ pour } T \ll 300\text{K} \quad (1.11.a)$$

$$C_{sa} = 0,69 \exp(4,5 \cdot 10^{-4} T) - 8 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-4} T \text{ pour } T > 300\text{K} \quad (1.11.b)$$

Où  $C_{sa}$  est exprimée en (J/g.K) et T en degré Kelvin.

Ces deux formes mathématiques sont en bon accord avec les mesures expérimentales

## 1.4 Silicium polycristallin

### 1.4.1 Description d'état polycristallin

L'apparition du polysilicium remonte au début des années 70 afin de remplacer le métal dans la réalisation de grilles de transistors MOS. Il a également été utilisé pour la première fois dans des applications piézorésistives dans les années 70 et comme matériau mécanique dans les années 80 [27]. Les propriétés électriques des couches de silicium polycristallin sont dominées par la microstructure de matériau. Cette dépendance peut, dans certains cas, être exploitée tandis que, dans d'autres cas, elle est néfaste pour les performances.

Une compréhension de la relation qui lie la microstructure aux propriétés électriques est, par conséquent, essentielle.

Un polycristal est constitué de grains cristallins, jouissant chacun des mêmes propriétés structurales et électriques que le matériau monocristallin et reliés entre eux par des zones mal cristallisées, appelées joints de grains, comportant un grand nombre de défauts tels que les liaisons déformées ou brisées, les lacunes, les dislocations, les zones désordonnées, les impuretés. Les grains eux-mêmes, peuvent contenir certains de ces défauts.

Chacun de ces deux composants du polysilicium, grains et joints de grains, possède des caractéristiques propres que nous rappelons brièvement [17].

Le grain peut être défini par sa taille et par sa qualité cristalline. En effet, parler de grain monocristallin constitue un abus de langage, car nous verrons que les procédés d'obtention du silicium par CVD ne permettent pas de déposer du silicium de grande qualité cristalline, c'est-à-dire exempt de défauts. Ces défauts peuvent être en pratique des dislocations et des macles. Les dislocations induisent l'apparition de liaisons pendantes, qui sont électriquement actives. Quant aux macles, si elles se terminent à la surface du grain, elles n'induisent pas de défauts électriquement actifs dans le grain mais peuvent diviser le grain en plusieurs cristallites, par contre si elle se finissent dans le grain, elles provoquent l'apparition de dislocations et donc de liaisons pendantes. La densité de ces défauts va donc déterminer la qualité du grain. En ce qui concerne les cristallites, ce sont leur taille mais surtout leur orientation cristallographique qui les caractérisent. Suivant que l'on observe ou non une orientation cristallographique prépondérante, le polysilicium sera texturé ou pas.

Les caractéristiques essentielles du joint de grain sont ses dimensions, c'est à- dire son épaisseur, et également sa densité de défauts.

#### 1.4.2 Aspect cristallographique

Un joint de grains se caractérise avant tout par sa structure cristallographique puisqu'il représente la zone de transition entre deux grains adjacents.

L'observation au microscope électronique a montré que la largeur du joint de grains ne dépasse pas quelques plans atomiques et que sa structure atomique présente une assez bonne périodicité qui dépend du degré de coïncidence atomique existant entre les deux grains adjacentes (figure 1.12) [1].



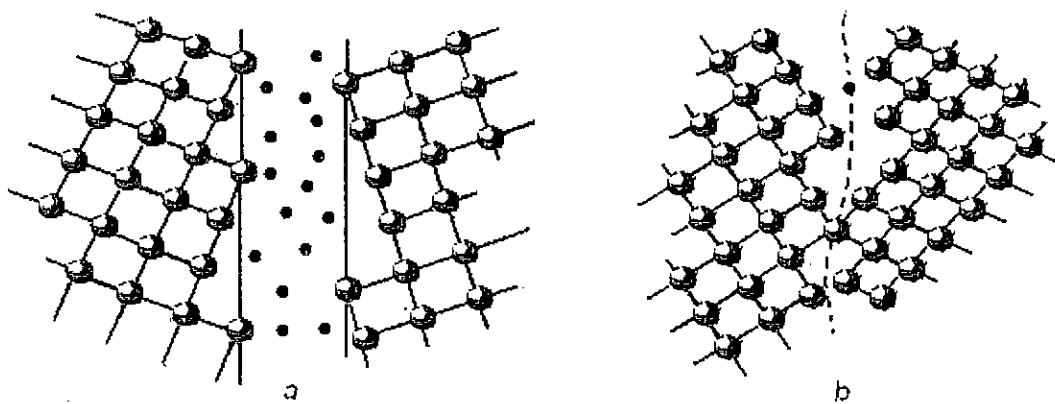


Fig.1.12 : Hypothèse sur la nature cristallographique d'un joint de grains : un joint de grains est considéré soit comme une zone amorphe de quelques dizaines de nanomètres de largeur (a), soit comme une interface d'une largeur de quelques plans atomiques et présentant une structure relativement ordonnée (b).

On distingue généralement trois types de joints de grains suivant la valeur de l'angle  $\theta$  de désorientation des grains.

#### a- Joints de macles

Pour des désorientations particulières, les sites des réseaux des deux grains qui sont en coïncidence se superposent partiellement et forment eux-mêmes un réseau périodique appelé réseau CSL (coincidence site lattice). On dit que les grains sont alors en position de macles. Le joint de macles peut être cohérent lorsque le plan de macle est un plan miroir ou incohérent et présenter des dislocations de macles. Un joint de macle incohérent a plus de chance d'être électriquement actif qu'un joint cohérent en raison de la présence de défauts cristallographiques. Young et al ont montré que le recuit laser peut transformer une macle incohérente en une macle cohérente.

#### b- Sous-joints de grains

Un joint de grains dont l'angle  $\theta$  de désorientation entre les grains adjacents est faible ( $\theta < 10^\circ$ ). Il est équivalent à un arrangement de dislocations individuelles.

#### c- Joints de grains

Pour les grands angles  $\theta$  ( $\theta > 25^\circ$  pour le silicium), les cœurs des dislocations se rapprochent et même se superposent : l'interface entre les grains adjacents est alors un joint de grains proprement dit.

Le joint de grains ne peut plus être décrit en terme de dislocations du réseau. On peut le considérer comme une suite infinie de dislocations. Dans la plupart des matériaux polycristallins, on trouve essentiellement des joints de macles et de sous joints de grains.

### 1.4.3 Aspect électrique

En général, un joint de grains peut être considéré électriquement comme :

- 1- Une barrière de potentiel au transport des porteurs majoritaires qui est due à une forte concentration de piège.
- 2- Un centre de recombinaison pour les porteurs minoritaire.

*Remarque:*

Parler d'un type unique de silicium polycristallin serait donc une erreur et c'est pourquoi il est toujours nécessaire de définir le silicium polycristallin selon certains critères que l'on peut résumer comme ceci :

- texture et taille des grains ;
- densités de défauts
- rapport du volume cristallin sur le volume amorphe ;
- porosité.

On générale la taille des grains, et la qualité des joints de grains dépendent de façon très sensible aux conditions de dépôt et ainsi que des traitement thermiques qu'il a subi au cours de sa préparation.

### 1.4.4 Propriétés optiques du silicium polycristallin

La réflectivité  $R$ , du c-Si est pratiquement constante dans l'infrarouge et augmente dans le domaine du visible et de l'ultra-violet, faisant apparaître deux pic  $E_1$  ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) et  $E_2$  ( $\lambda = 275\text{nm}$ ); ces deux pics sont dû aux transition interbande. Une diminution de la qualité cristalline s'accompagne d'une atténuation des deux pics, jusqu'à la disparition dans le cas de l'amorphe, et d'une baisse de la réflectivité, surtout dans le domaine de l'ultra-violet [1].

### 1.4.5 Propriétés thermiques

Tout les propriétés thermiques du silicium polycristallin sont analogue a celle du silicium monocristallin.

## 1.5 Silicium liquide

Dans des conditions normales de pression et de température, le silicium cristallise dans une structure diamant caractérisée par un nombre de coordination  $N_c$  de 4. Cette structure tétraédrique est déterminée par les liaisons covalentes et directionnelles entre les atomes de silicium.

Si l'on soumet un cristal de silicium à une pression croissante, il subit une série de transition de phases, tout d'abord vers la structure de l'étain ( $N_c = 6$ ) ensuite vers une structure hexagonale simple ( $N_c = 8$ ) [1].

A la fusion, le silicium passe de la structure tétraédrique d'un semi-conducteur à une structure liquide complètement dissemblable de celle des autres métaux liquides caractérisés par un nombre de coordination compris entre 12 et 14 [28].

En effet, la densité de silicium liquide (l-Si) est 10 % plus grande que celle de c-Si, alors que le nombre de coordination est compris entre 6 et 7 [28]. Ce dernier indique une persistance du caractère du covalent de la liaison Si-Si dans le silicium liquide. La distance entre deux proches voisins est de 0,25nm, valeur légèrement supérieure à celle du c - Si, la déviation de l'angle de liaison est  $13^\circ$ , à comparer à  $10^\circ$  dans le silicium a-Si.

Tout essai de modélisation du recuit laser nécessite la connaissance de l'énergie déposée et de l'énergie absorbée à la surface du matériau irradié. Il est donc indispensable de mesurer préalablement la réflectivité et le coefficient d'absorption du matériau.

Lampert étudié la réflectivité du silicium au voisinage du point de fusion à l'aide d'un laser continu He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm). Elle a constaté que la réflectivité du silicium au point de fusion est égale à 72 % [1].

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue sur les propriétés structurale, optiques et thermiques du silicium dans ces quatre phases allotropiques : la phase monocristalline cubique diamant, la phase amorphe, la phase polycristalline ainsi que la phase liquide.

L'étude du silicium amorphe pur a montré qu'il appartient à la classe des matériaux tétraédriques et que son réseau comporte une grande densité de liaisons atomiques déformées ou brisées qui font apparaître à l'intérieur du gap des états électroniques permis contribuant à l'absorption et au processus de conduction; de plus, les contraintes associées à ces défauts cristallographiques entraînent une augmentation de l'énergie libre du matériau amorphe par

rapport au solide monocristallin le rendant ainsi métastable. Cette métastabilité du silicium amorphe explique le fait que sa température de fusion soit inférieure à celle du silicium monocristallin. L'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe pur permet la passivation des liaisons pendantes.

Dans le silicium polycristallin, La taille des grains, et la qualité des joints de grains dépendent de façon très sensible des conditions de dépôt et ainsi que des traitement thermiques qu'il a subi au cours de sa préparation.

*CHAPITRE 2*

*METHODES D'ELABORATION ET  
LE RECUIT LASER DES FILMS  
DE SILICIUM AMORPHE*

## 2.1 Introduction

La cristallisation, transition d'une phase amorphe ou désordonnée vers une phase mono ou polycristalline, nécessite la mobilité des atomes, ce qui est généralement obtenu par élévation de la température du matériau. Cet échauffement peut être réalisé par un traitement thermique qui est soit non localisé, en plaçant l'échantillon dans un four classique ou rapide, soit localisé en irradiant brièvement la surface du matériau à traiter par un faisceau d'ions, d'électrons ou de photons.

Ce chapitre à pour but de décrit dans une première partie les principes fondamentaux de dépôt chimique en phase vapeur, et ses déclinaisons, puis une attention particulière sera porter au cas de dépôt chimique à pression réduite, qui est notamment le procédé utilisé pour élaborer des couches minces de silicium amorphe. Ensuite dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter les méthodes de cristallisation des couches minces. Nous décrirons brièvement les méthodes de cristallisation en phase solide, et nous détaillerons pour ce qui concerne la cristallisation induite par laser à excimère (ELC) qui est la technique utilisée pour cristalliser nos échantillons.

## 2.2 Méthodes d'élaboration du silicium en couches minces

L'intérêt croissant suscité par les matériaux amorphes en couches minces, tant pour les cellules solaires que pour la microélectronique, a stimulé la recherche de nouveaux procédés de dépôts. Parmi ceux-ci nous pouvons citer : l'évaporation thermique d'une cible du silicium, la pulvérisation cathodique d'une cible de silicium dans un plasma et la décomposition chimique en phase gazeuse ou procédé CVD (chemical vapour deposition) d'un composé gazeux en général le silane ( $\text{SiH}_4$ ).

Le procédé CVD possède de nombreux avantages par rapport aux méthodes physiques : le recouvrement de marche est, en général ; conforme ; l'absence de particules chargées et énergétiques (en dehors du procédé plasma CVD) évite la création de défauts dans les semi-conducteur ; enfin, la capacité des réacteurs CVD (nombre de plaques traitées par heure) et notamment celle des réacteurs "basse pression" est notamment supérieure à celle des dispositifs d'évaporation sous vide ou de pulvérisation cathodique, ce qui entraîne une diminution des coûts de production.

La présente étude est portée sur les dépôts chimiques en phase gazeuse et ses déclinaisons. Nous commencerons par décrire les principes fondamentaux de la CVD, et ses

réacteurs. Par la suite, une attention particulière sera portée au cas de procédé « LPCVD » qui est notamment la technique utilisée dans ce travail pour déposer les couches minces de silicium amorphe.

## 2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

### 2.2.1.1 Définition

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical vapour Deposition) est un procédé par lequel un film solide (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs) est synthétisé par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse [29]. Dans la pratique, le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à introduit dans une enceinte de dépôt un mélange de composés gazeuse, précurseurs du matériau à déposer qui vont réagir sur un substrat. Le résultat de ces réactions chimiques est le dépôt d'une phase solide à la surface du substrat et la production de résidus gazeux, qui sont évacués hors de l'enceinte.

### 2.2.1.2 Les différentes étapes d'un processus CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur de films minces fait appel nécessairement à des processus de transport de matière couplés à des réactions de surface présentées ci-dessous.

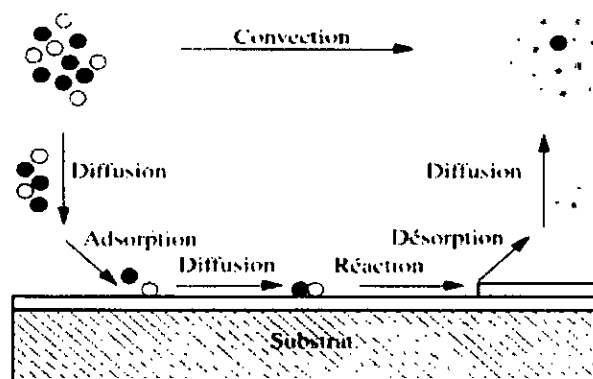


Fig. 2.1 : Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt CVD [30].

Le processus de déposition peut être décomposé en cinq étapes [31] :

1. Transport des réactifs vers la zone réactionnelle.
2. Réactions en phase gazeuse conduisant à la formation d'espèces réactives et de produits secondaires.
3. Transport des espèces réactives vers la surface en croissance.

4. Réactions de surfaces (adsorption, diffusion en surface vers les sites de croissance, incorporation des constituants dans le film en croissance, désorption des produits résiduels de réactions de surface).

5. Transport des produits résiduels vers la sortie du réacteur.

Les étapes du processus CVD décrites ci-dessus peuvent être regroupées en trois séquences majeures :

- l'introduction des précurseurs dans le réacteur,
- le transport des précurseurs vers la surface du substrat,
- les réactions de surface des réactifs.

### 2.2.1.3 Réacteurs CVD

Il est courant de distinguer deux catégories de réacteurs: les réacteurs isothermes dits « murs chauds » (hot-wall) où l'ensemble de l'enceinte est chauffé et les réacteurs à parois refroidies dits « murs froids » (cold-wall) où seul le substrat est chauffé. L'avantage des réacteurs à murs chauds est leur grande productivité puisqu'il est possible de traiter un nombre important de pièces (cas des réacteurs multiplaques utilisés en micro-électronique) ou de grande taille. Leur inconvénient est la formation de dépôt sur les parois, ce qui conduit à un appauvrissement du mélange gazeux en gaz actifs et, par suite, à une inhomogénéité en concentration des gaz actifs le long de la décharge [32].

Les réacteurs à murs froids sont les plus répandus car ils présentent trois avantages majeurs :

- la formation de dépôt sur les parois est peu probable.
- faible consommation des précurseurs (une économie de précurseur)
- la vitesse de croissance est plus importante.

### 2.2.2 La CVD et ses déclinaisons

Il existe différents types de dépôt CVD selon le mode d'activation [33]. Lorsque la réaction est activée thermiquement à pression atmosphérique ou à basse pression, on parle respectivement d'APCVD pour Atmospheric Pressure CVD et de LPCVD pour Low Pressure CVD. La technique de MOCVD (Métal organic CVD) utilise des précurseurs organométalliques qui se dissocient à plus basse température et permettent de réaliser des dépôts à des températures largement inférieures à la CVD conventionnelle. Lorsque la



réaction est activée thermiquement mais assistée d'une autre source d'énergie, il s'agit de PACVD (Plasma assisted CVD) et PECVD (Plasma Enhanced CVD) pour les procédés assistés plasma. C'est la gamme de température utilisée qui permet de les distinguer. Lorsque l'énergie thermique est assistée par un laser, on parle de LACVD (Laser Assisted CVD).

### 2.2.2.1 La CVD à pression atmosphérique APCVD

Cette technique a été utilisée à l'origine pour des dépôts CVD de semi-conducteurs, surtout à des températures très élevées autour de 1000°C. Plus que pour le dépôt du silicium polycristallin ou amorphe, cette méthode était employée pour la croissance épitaxiale des couches de silicium, ce qui est possible même à des températures autour de 600°C. Dans le domaine de fabrication de couches amorphes à environ 600°C, les vitesses atteignent environ 5–10 Å/s. Pour déposer directement du matériau polycristallin, la température doit être au-dessus de 680°C, ce qui n'est plus compatible avec des substrats de verre.

Dans l'industrie, l'APCVD a été largement remplacée par les dépôts à basse pression, car, dans ce cas, les espèces réactives diffusent plus rapidement, l'uniformité des dépôts s'en trouve améliorée. À des très hautes températures on profite d'ailleurs aussi d'une meilleure diffusion des espèces réactives dans le gaz à des pressions plus basses, ce qui accélère la croissance des couches [17].

### 2.2.2.2 Dépôt de silicium par LPCVD

Le procédé de dépôt par LPCVD appartient à la catégorie des procédés CVD thermique, la réduction de la pression totale dans les réacteurs CVD a au moins de trois conséquences. La première conséquence est une augmentation de la capacité des réacteurs, ce qui entraîne une réduction importante des coûts de fabrication. La deuxième conséquence se traduit par une meilleure qualité des matériaux élaborés à basse pression. L'uniformité de l'épaisseur obtenue est égale ou inférieure à 5 % alors qu'elle n'est que de 7 à 8 % dans un réacteur APCVD. La troisième conséquence est une économie en gaz réactif et en gaz inerte car les débits de gaz utilisés en LPCVD sont plus faibles qu'en APCVD [1].

#### 2.2.2.2.1 Mécanismes réactionnels

Les précurseurs du silicium les plus utilisés sont le silane  $\text{SiH}_4$  et à un degré moindre le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Nous nous limitons ici à l'étude du dépôt de silicium à partir de silane car c'est le précurseur utilisé pour la formation des couches minces de silicium amorphe. La réaction conduisant au dépôt de silicium est la réaction de dissociation du silane dont l'équation bilan est la suivante [34]:



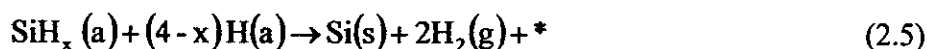
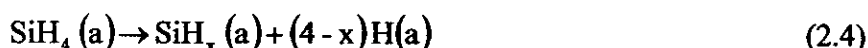
Bien que cette équation bilan soit très simple, les mécanismes réactionnels qu'elle implique sont très compliqués. Du fait de l'importance industrielle du dépôt de silicium par CVD, un grand nombre de travaux, expérimentaux et de simulation, ont été réalisés pour les étudier. Les résultats ne sont pas très concluants et même parfois contradictoires d'une publication à l'autre. Des mécanismes de plus en plus complexes ont été proposés pouvant même comporter jusqu'à plusieurs dizaines de chemins réactionnels différents. Les présenter ici en détail serait hors de propos, cependant, il est intéressant pour nous d'avoir un aperçu de quelques tendances généralement admises.

Un des principaux points de désaccord entre les différentes études portées sur la contribution au dépôt d'un intermédiaire réactionnel, le sylilène. Il est produit par une première réaction de dissociation du silane en phase homogène:



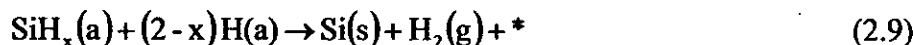
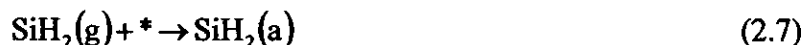
Le sylilène est un biradical, une espèce très réactive et très instable. La contribution du sylilène au dépôt est donc le résultat de la compétition entre le fait qu'il est beaucoup plus réactif que le silane et le fait que sa concentration en phase gazeuse est probablement extrêmement faible.

Il est généralement admis qu'à basse pression, la probabilité de collision en phase gazeuse entre les molécules est faible et que, par conséquent, le mécanisme réactionnel probable n'inclut pas de dissociation préliminaire en phase homogène. Dans ce cas, le mécanisme du dépôt le plus généralement présenté implique une adsorption directe de la molécule de silane à la surface du substrat et une dissociation par élimination de ses atomes d'hydrogène:



\* désigne un site d'adsorption, (g) que la molécule est en phase gazeuse, (a) qu'elle est adsorbée à la surface du substrat et (s) que la phase est solide.

A haute pression, le sylilène serait produit en quantité plus importante et contribuerait de façon significative au dépôt. Dans ce cas, le mécanisme proposé est le suivant:



Les deux mécanismes sont catalysés par des sites d'adsorption à la surface du substrat. En d'autres termes, les sites nécessaires à l'adsorption de silane sont régénérés à la fin de la réaction. A la surface du silicium en croissance, les sites proposés sont des liaisons pendantes, générées par la désorption d'hydrogène.

#### 2.2.2.2 Influence des conditions de dépôt sur la microstructure des films

Pour déterminer les conditions de pression et de température favorables à la formation des couches minces de silicium par LPCVD, nous présentons des travaux sur l'influence des conditions expérimentales sur la structure des films de polysilicium.

Dans le cas général, la structure d'un film élaboré par CVD dépend du rapport des vitesses de dépôt ( $V_{\text{dép}}$ ) et de cristallisation ( $V_{\text{crist}}$ ). En effet, si  $V_{\text{dép}}$  est supérieur à  $V_{\text{crist}}$ , la couche déposée sera majoritairement amorphe. Cela se produit dans le cas d'un dépôt avec un fort apport de matière (forte pression partielle du précurseur) et une faible température. De façon imagée, on peut dire que les atomes provenant de la phase gazeuse avant d'avoir eu le temps de s'arranger sous forme cristalline. Au contraire, si  $V_{\text{crist}}$  est supérieure à la  $V_{\text{dép}}$ , la couche déposée sera majoritairement cristalline, ce qui se produit quand l'apport de matière est faible et la température élevée. Ainsi, la structure de la couche déposée dépend du couple pression/température auquel est fait le dépôt, et un changement de structure peut être obtenu en faisant varier l'un de ces deux paramètres.

La vitesse de croissance (dépôt) en fonction de l'inverse de la température de dépôt est donnée par la relation suivante [35]:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.10)$$

Où  $V_0$  est une constante dépendant des conditions expérimentales,  $E_a$  (eV) est l'énergie d'activation (Avec  $E_a(\text{SiH}_4) \approx 1,5$  eV et  $E_a(\text{Si}_2\text{H}_6) \approx 2.25$  eV),  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup>), et  $T$  (K) la température du substrat.

Le polysilicium est généralement déposé à des températures variant entre 560 °C et 650 °C et des pressions comprises entre 0,01 et 1 Torr. Dans ces domaines de température et de pression, la structure du film de silicium varie fortement avec les conditions expérimentales car la température de transition amorphe/cristallin du silicium déposé par LPCVD est autour de 580 °C

La figure 2.2 présente l'évolution de la proportion de silicium cristallin en fonction de la température de dépôt. Plus la température de dépôt est élevée, plus la proportion de silicium cristallin est importante. La couche est entièrement cristalline pour des température de dépôt supérieures à ~ 580 °C.

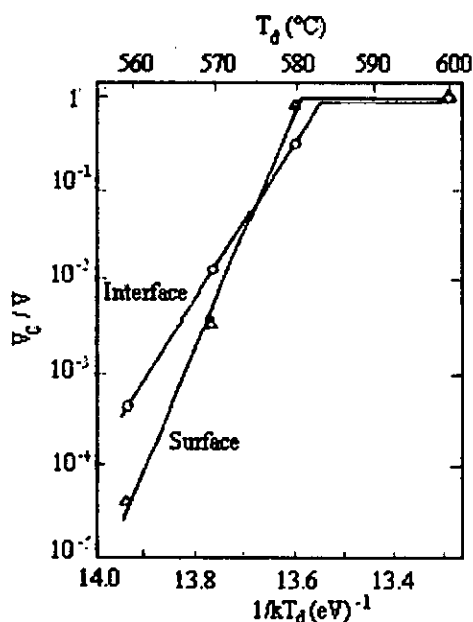


Fig.2.2 : Influence de la température de dépôt sur la proportion de silicium cristallin dans la couche de silicium déposée dans les conditions de pression et de température classiques des dépôts LPCVD [34]

La figure 2.3 présente une synthèse des travaux décrits dans la littérature sur l'influence de la température et de la pression partielle de silane sur la structure du silicium déposé. La phase amorphe est obtenue pour des basses températures de dépôt et de hautes pressions partielles de  $\text{SiH}_4$ .

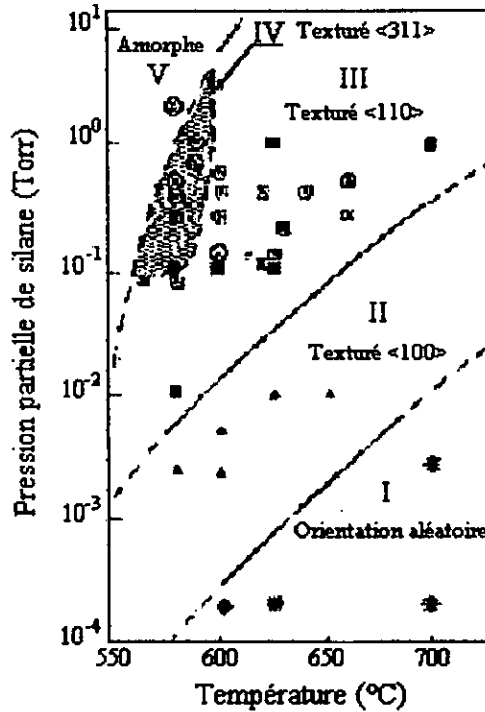


Fig.2.3 : Structure du silicium déposé par CVD en fonction de la température de dépôt et de la pression partielle de silane [34]

### 2.2.2.2.3 Réacteur LPCVD

Le four représenté à la figure 2.4 est dédié aux dépôts de couche de silicium polycristallin (ou poly-Si) et de silicium amorphe par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition).

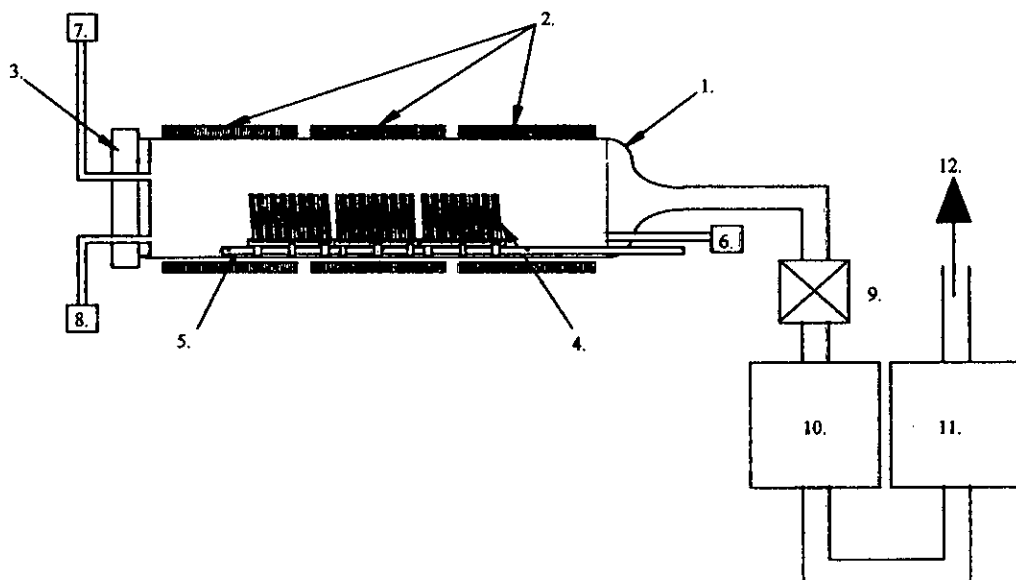


Fig.2.4 : Description schématique d'un réacteur à paroi chaude LPCVD

1. Tube en quartz.
2. Corps de chauffe (3 zones).
3. Porte étanche.
4. 3 nacelles en quartz de 25 plaques de 100 mm ou 150 mm.
5. Sonde avec 3 thermocouples.
6. Injection de gaz réactif ( $\text{SiH}_4$  ou  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) par l'arrière ou d'azote ( $\text{N}_2$ ) pour la purge.
7. Injection de gaz réactif ( $\text{SiH}_4$  ou  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) par l'avant ou d'azote ( $\text{N}_2$ ) pour la purge
8. Manomètre (jauge Baratron).
9. Vanne de régulation de pression.
10. Pompe Roots et pompe primaire sèche.
11. Nettoyeur de gaz (scrubber).
12. Evacuation.



#### 2.2.2.2.4 Conclusion : conditions de dépôt des films de a-Si

La microstructure des couches minces de silicium élaborées par LPCVD dépend fortement de la température et de la pression.

Il a été montré que pour toutes les techniques CVD, il existe une température de transition au-dessous de laquelle les films de silicium sont amorphes. Différents auteurs [36] ont étudié l'effet de la température de dépôt sur la structure des films de silicium non dopés déposés à basse pression. En ce qui concerne la technique LPCVD, à  $T \leq 580$  °C et à hautes pressions partielles de silane les couches obtenues sont déposées à l'état amorphe, tandis que pour  $T \geq 580$  °C, les couches sont déposées à l'état polycristallins (poly-Si direct). Dans cette dernière gamme de température, toutes les propriétés de poly-Si formé dépendent fortement de la pression de dépôt [37].

Dans cette étude, nous souhaitons obtenir des couches de silicium amorphe. D'après les résultats présentés ci-dessus, les conditions favorables sont donc:

- Une température de dépôt inférieur à la température de transition amorphe/cristallin.
- Une pression partielle de silane supérieur à la pression de transition amorphe/cristallin.

D'une manière particulier, pour être sûr de vérifier ces deux conditions, la température et la pression explorées pour les dépôt de a-Si dans notre cas ont été.

- Une température de dépôt à environ de  $T \sim 480$  °C.
- Une pression partielle de silane égale  $P \sim 1$  torr.

### 2.2.2.3 OMCVD

L'OMCVD est une variante de la CVD thermique, car les précurseurs employés sont des organométalliques, qui se dissocient à plus basse température et permettent de réaliser des dépôts à des températures largement inférieures à la CVD conventionnelle.

### 2.2.2.4 La CVD assisté par plasma PECVD

Pour certaines applications, les températures de dépôt doivent rester les plus bas possibles afin de ne pas détériorer le substrat. D'autres nécessitent des vitesses de croissance de dépôt élevée afin d'atteindre rapidement l'épaisseur nécessaire. Pour accélérer la réaction et limiter la température, il faut donc apporter de l'énergie au système sous une autre forme que thermique. La technique la plus développée repose sur l'utilisation d'un plasma (radicaux, ions et électrons), source d'espèces très réactives pouvant augmenter les vitesses de dépôt tout en conservant les propriétés des films obtenues par CVD classique. Le gaz réactif est ionisé par formation d'un plasma généré par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13,56 MHz généralement. Cette méthode est de loin la plus utilisée pour la déposition des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Pour ce qui concerne le dépôt de silicium, le plasma est produit par la dissociation de silane ( $\text{SiH}_4$ ) pur ou dilué dans un gaz inerte (Ar, He, ...) ou réactif ( $\text{H}_2$ ) [38].

L'assistance de la CVD par un plasma offre ainsi la possibilité de:

- Déposer à une température nettement plus faible qu'en CVD thermique,
- Faire varier la composition dans un domaine beaucoup plus large et de modifier sélectivement les propriétés des films en changeant les conditions de dépôt,
- Synthétiser de nouveaux matériaux ou des phases métastables telles que le diamant (impossible en CVD thermique).

L'inconvénient de cette méthode est:

- Le bombardement ionique, qui dans certain cas peut atteindre 20 eV et plus, peut endommager le substrat ou créer des défauts dans les couches.
- L'utilisation, dans la plupart, des cas d'un vide plus ou moins poussé.
- La surface de dépôt est limitée par la taille du réacteur

### 2.2.2.5 La PACVD

La PACVD (photo-assisted CVD) est basé sur l'emploi de la lumière comme vecteur d'énergie. Les réactions sont initiées par les photons de longueur d'onde connue produits par exemple par laser [33].

Ces techniques présentent certains avantages:

- Permettre la réalisation de dépôt dans des zones localisées (en focalisant le laser)
- Réaliser des dépôts à faible température
- Utiliser de faibles énergies (<5 eV) ce qui évite d'endommager le film.
- En revanche, leur mise en oeuvre n'est pas aisée (nécessité du laser) et limitée quand il s'agit de traiter de grandes surfaces.

## 2.3 Méthodes de cristallisation du silicium en couches minces

On peut déposer le silicium directement cristallisé ou amorphe. Un objectif important des études sur le matériau polycristallin est d'arriver au matériau possédant les meilleures propriétés électriques, c'est-à-dire les caractéristiques se rapprochant le plus de celles du matériau monocristallin. Il a été montré que le Si-poly obtenu par cristallisation en phase solide du silicium amorphe présente des grains de taille nettement supérieure à celle du Si-poly obtenu directement par dépôt [17]. Des travaux effectués au laboratoire GMV montrent également que le silicium déposé amorphe puis cristallisé à des meilleures propriétés que le Si-poly direct « as-deposited » [39].

Afin de fabriquer le silicium polycristallin de qualité électronique il est nécessaire d'utiliser des méthodes de cristallisation. Deux approches communes pour cristalliser le silicium, l'une est la cristallisation en phase solide et l'autre est la cristallisation induite par laser c'est-à-dire après un passage d'une phase liquide (recuit laser).

### 2.3.1 La Cristallisation en phase solide

#### 2.3.1.1 Le recuit thermique conventionnel

Est la technique la plus simple et la plus répandue, qui consiste à recuire les films du silicium dans un four à des températures au dessus de 500°C [40]. Le recuit est habituellement fait en présence des gaz inertes comme N<sub>2</sub> ou Argon ou dans le vide, pendant une durée allant de plusieurs minutes à quelques heures suivant la température et le type de silicium à recuire. Le silicium et le substrat sont portés à la même température. Le chauffage est assuré par des



résistances chauffantes placées autour d'une enceinte. L'avantage de cette technique est le pouvoir de traiter uniformément un grand nombre de plaques en même temps. Les temps de nucléation et de croissance des grains sont généralement élevés et la densité de défauts cristallin assez importante du fait de la faible température utilisée.

Les travaux mènent à cette technique montrent que la qualité final du silicium polycristallin varie avec plusieurs paramètres par exemple:

- Le type de précurseur utilisé pour la déposition des couches (silane, disilane....). Il est trouvé que pour les matériaux déposés par décomposition du silane la taille de grain ne dépasse pas en générale  $1\mu\text{m}$  et  $2\mu\text{m}$  pour celle obtenue par décomposition de disilane.
- La température et la durée de cristallisation.

Malheureusement le recuit thermique conventionnel employe un recuit à basse température ce qui exige une durée de cristallisation très longue et pour diminuer cette dernière d'autres méthodes sont utilisées.

### 2.3.1.2 Le recuit thermique rapide RTA

Cette méthode est utilisée pour diminuer considérablement la durée de cristallisation des couches [41]. Le principe consiste à chauffer la couche de silicium à l'aide d'une ou plusieurs lampes d'halogène émettant dans la gamme d'ondes absorbées par le silicium, et cela pendant une durée de l'ordre de la minute [42,43]. De cette façon, le silicium est porté à une température supérieure ( $700-800^{\circ}\text{C}$ ) à celles employées en recuit conventionnel. En plus de la grande vitesse de la cristallisation, un recuit à une température autour de  $800^{\circ}\text{C}$  permet aussi de guérir des défauts cristallins dans les grains du Si-poly.

Le recuit conventionnel à des températures voisines de  $600^{\circ}\text{C}$  aboutit à des grands grains défectueux. Le recuit RTA à plus haute température aboutit à des grains beaucoup moins défectueux mais plus petits du fait du grand nombre de germes créés [17]. Des techniques associant les deux recuits ont été mises au point afin de bénéficier des avantages des deux méthodes.

### 2.3.1.3 Le recuit induit par métal MIC

L'introduction des impuretés métalliques dans les films de silicium amorphe mènent à la réduction de la température de cristallisation ( $T_c$ ) des films a-Si, avec ( $T_c$ ) diminuer généralement avec l'augmentation de la concentration de métal jusqu'à 20 % [44]. Ce phénomène désigné souvent sous le nom de la cristallisation induit par métal: en anglais

Metal-Induced Crystallization (MIC). Les diverses impuretés métalliques comme l'Au, Cu, Fe, In, Ni, Rh, Sn, Pd et W ont été étudiés. Le métal (x) est introduit dans les couches de Silicium amorphe, soit par l'implantation ionique, ou pendant la croissance sous forme d'alliages Si-X, ou en déposant une couche mince de métal sur la couche a-Si, et en recuisant le film plus tard [41].

Une telle accélération de la cristallisation est due à l'interaction des électrons libres du métal avec les liaisons covalentes de Si proche de l'interface de la croissance. Pour des métaux formant des siliciures avec le silicium (Ni, Co, Cu etc.), il est nécessaire que leur siliciures aient la même structure de réseau que le silicium et une constante de réseau similaire. Récemment on a trouvé, qu'un dépôt sélectif de palladium ou de nickel induit une cristallisation du silicium à partir de la couche métallique. Ce phénomène a été nommé MILC (metal-induced lateral crystallization) [45].

### 2.3.2 Cristallisation de silicium amorphe par laser à excimère ELC

Actuellement la méthode la plus employée pour préparer le poly-Si sur les substrats de forme divers est la cristallisation par laser. La cristallisation par laser est un processus beaucoup plus rapide que le SPC et MIC et produit le Si-poly de grand grain avec une basse densité de défaut. Le principe de base de la cristallisation par laser est la transformation de silicium de la phase amorphe à cristallin en fondant le silicium dans un temps très court. Le Poly-Si avec des grands grains résultats de la solidification suivante [46].

La cristallisation par laser du silicium amorphe a été un sujet de recherche intense pour un temps considérable. Un sujet largement discuté était, par exemple, l'aspect et les mécanismes de la cristallisation explosive [47]. La cristallisation par laser de Silicium amorphe peut être exécutée en employer une variété des lasers. Cependant, la cristallisation par laser excimère (ELC) est la méthode la plus employée à l'heure actuelle [46]. L'avantage principal des lasers à excimères est l'absorption forte de la lumière UV dans le silicium.

Le laser utilisé dans notre étude est un laser à excimère (XeCl) VEL (Very Large Excimer Laser) de la société SOPRA (spécialiste de la fabrication de ce type de source, et d'appareils optiques de mesure de haute technologie comme les ellipsomètres spectroscopiques).

### 2.3.2.1 Généralités

#### 2.3.2.1.1 Les lasers à excimères

Les lasers généralement utilisés pour procéder aux recuits thermiques sont des lasers à excimères. Ces lasers émettent dans le domaine ultraviolet.

Les lasers à excimères sont apparus en 1975. Le terme "excimer" est la contradiction de "excited dimer" [48], qui désigne une molécule formée de deux atomes identiques qui n'existe que dans l'état excité, comme par exemple  $\text{Xe}_2$ . Par extension, ce terme s'applique aussi aux molécules diatomiques composées exciplèxes ("excited complexe") formées de l'association d'un atome de gaz rare et d'un atome d'halogène, comme  $\text{XeCl}$ .

Un état électronique d'une molécule diatomique peut se décrire par sa courbe de potentiel qui représente l'énergie potentielle de l'ensemble en fonction de la distance interatomique figure 2.5.

Les états moléculaires liés excités ( $\text{XeCl}^*$ , par exemple) sont formés dans un plasma créé par une décharge électrique pulsée dans un mélange composé du gaz rare (<10 %) et de l'halogène (0,2 %) qui sont à l'origine de l'excimère et d'un gaz tampon (90 %). La transition laser correspond à la désexcitation de ces états liés par émission de photons, vers l'état fondamental dissociatif de durée de vie extrêmement brève.

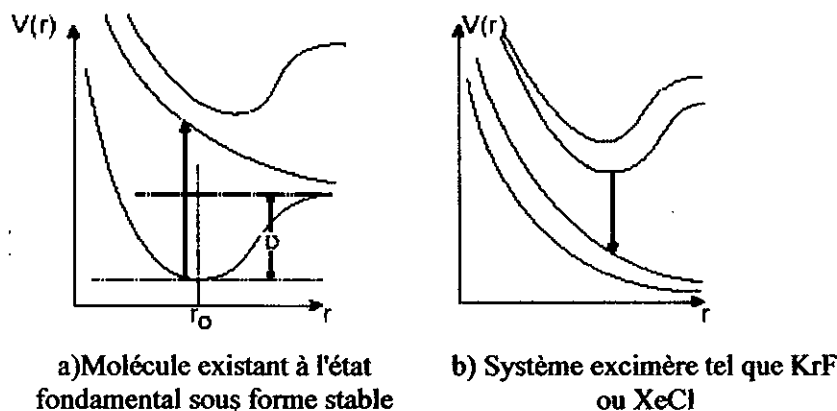


Fig.2.5 : Diagramme d'énergie potentiel  $V$  en fonction de la distance internucléaire  $r$  pour divers états électroniques d'une molécule diatomique [49]

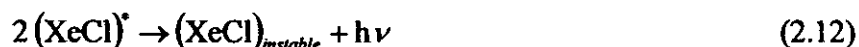
L'intérêt essentiel de ces lasers à excimères est l'énergie considérable par impulsion qu'il peuvent fournir dans l'ultraviolet, typiquement de 0,1 à 1J par impulsion, exceptionnellement près de 20 J par impulsion, à des puissances moyennes pouvant atteindre le kW. C'est pourquoi de nombreuses applications utilisent ces lasers.

Pour décrire la cinétique d'un laser XeCl, on peut être amené à prendre en compte près de 200 réactions. Les principales étapes mises en jeu sont les suivantes [49]:

Les atomes excités  $Xe^*$  et  $Cl^*$  sont créés par la décharge électrique (tension de l'ordre de la dizaine de kW, durée de quelques ns).



A la suite de collisions, ils forment la molécule excitée:  $(XeCl)^*$  qui se désexcite vers son état fondamental instable en émettant un photon de façon spontanée ou induite:



L'état fondamental de la molécule  $(XeCl)$  est dissociatif: dès qu'il est formé, les atomes se séparent.



L'état fondamental est donc dépeuplé très efficacement. On a ainsi inversion de population. Les pressions de chlorure d'hydrogène et de xénon sont limitées à une dizaine et une certaine de millibars, respectivement. Le gaz tampon, hélium ou néon, a pour rôle de favoriser la réaction.

Le Tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques des lasers à excimères utilisée dans le traitement thermique des matériaux

Tableau 2.1: Caractéristiques des lasers d'halogénures de gaz rares [50]

Halogénures de gaz rares	Longueur d'onde (nm)	Durée de l'impulsion (ns)	Energie de l'impulsion (mJ)	Durée de vie (*)
F <sub>2</sub>	157	6-18	10-60	4.10 <sup>4</sup>
ArF	193	10-25	10-500	6.10 <sup>5</sup>
KrCl	222	5-20	20-200	5.10 <sup>5</sup>
KrF	248	12-60	100-2000	2.10 <sup>6</sup>
XeCl	308	10-250	10-2000	2.10 <sup>7</sup>
XeF	351	10-35	10-40	3.10 <sup>6</sup>

### 2.3.2.1.2 Caractéristique des lasers employés à SOPRA

Tout l'intérêt de l'outil laser réside dans sa très grande simplicité d'utilisation quel que soit le matériau irradié. Les caractéristiques essentielles d'un laser sont:

- Sa longueur d'onde  $\lambda$
- La distribution temporelle de l'intensité du laser  $I_0(t)$ , et sa durée d'impulsion  $\tau$  définie comme la largeur à mi-hauteur de  $I_0(t)$ .
- Sa cohérence spatiale et temporelle
- La divergence du faisceau et la distribution spatiale de l'intensité à l'instant  $t$ .

Les lasers de la gamme SOPRA et le laser de l'IEF diffèrent sur deux points essentiels:

1- *Leur énergie*: les lasers VEL peuvent délivrer une très forte énergie à chaque tir et permettent ainsi de traiter une zone de plusieurs  $\text{cm}^2$ , en seul tir laser. Le laser Lambda Physik utilisé à l'IEF peut traiter, quant à lui, des surfaces de quelques  $\text{mm}^2$ .

2- *Leur durée d'impulsion*: la figure 2.6 compare les formes temporelles des lasers de type VEL et Lambda Physik. La durée d'impulsion a des conséquences importantes sur le traitement laser. Toute la dynamique thermique de l'irradiation laser, telle que les profondeurs de diffusion thermique, les taux de montée et descente en température, les vitesses de fusion et de solidification des fronts de fusion, dépend de ce paramètre.

Tableau 2.2 : Caractéristique d'un laser excimère XeCl de Lambda Physik et SOPRA [49]

Type de laser	Lambda Physik	SOPRA	
	Compex 102	VEL 15	VEL 1510
	Excimère XeCl	Excimère XeCl	
Longueur d'onde $\lambda$ (en nm)	308	308	
Energie par impulsion (en J)	0.2	15	
Durée d'impulsion (à mi-hauteur) (en ns)	28	200 ± 20	
Fréquence de tir (en Hz)	25	0.16	20
Dimension du faisceau (en $\text{mm}^2$ )	10×25	70×100	
Surface traitée	Quelques $\text{mm}^2$	Quelques $\text{cm}^2$	

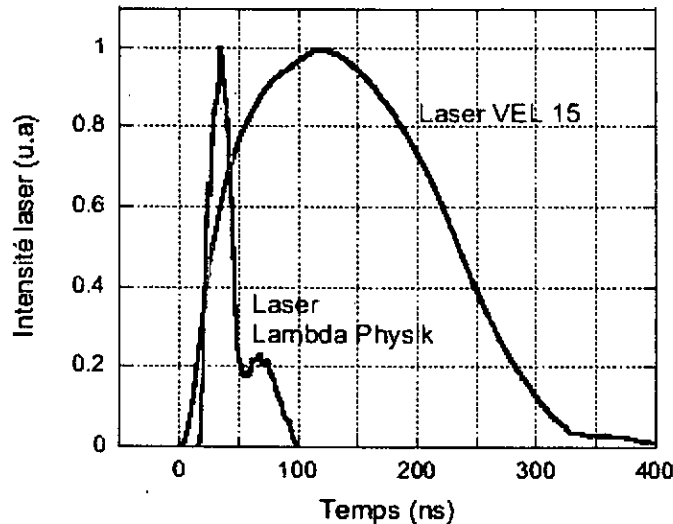


Fig 2.6 : Caractéristiques temporelles typiques des impulsions des lasers de type VEL et lambda Physik [49]

### 2.3.2.2 Etude générale de l'interaction laser-matière

Le recuit laser a été étudié dès années 80. De nombreux auteurs ont simulé la fusion induite par laser du silicium [51], mais se sont limités au cas, déjà difficile, d'un modèle à une dimension ne prenant en compte qu'un seul matériau. De plus, malgré les travaux théoriques, les modèles de transfert d'énergie des porteurs de charge au réseau restent controversés.

Le couplage de l'énergie fournie par le laser peut être décrit soit par un modèle thermique macroscopique, soit par un modèle microscopique.

#### 2.3.2.2.1 Modèle microscopique

L'absorption optique et la conversion thermique sont les conséquences d'interaction entre les photons incidents et les différentes particules ou quasi-particules présentes dans le solide (électrons, trous, phonons...). La probabilité d'existence de chacune de ces interactions détermine le mécanisme de transfert de l'énergie lumineuse incidente au réseau sous forme de chaleur.

#### 2.3.2.2.2 Modèle macroscopique

Ce modèle repose sur la résolution de l'équation fondamentale de la chaleur à laquelle on incorpore un terme source  $S$  qui tient compte de l'énergie apportée par l'irradiation laser [1]. Considérons le cas de l'interaction d'un faisceau laser de densité d'énergie uniforme avec un matériau homogène et semi-infini (cas à une dimension).

La figure 2.7 schématise l'interaction laser-matière dans son principe. Le faisceau laser, supposé uniforme, se propage selon l'axe z perpendiculaire à la surface du matériau qui définit le plan (x, y).

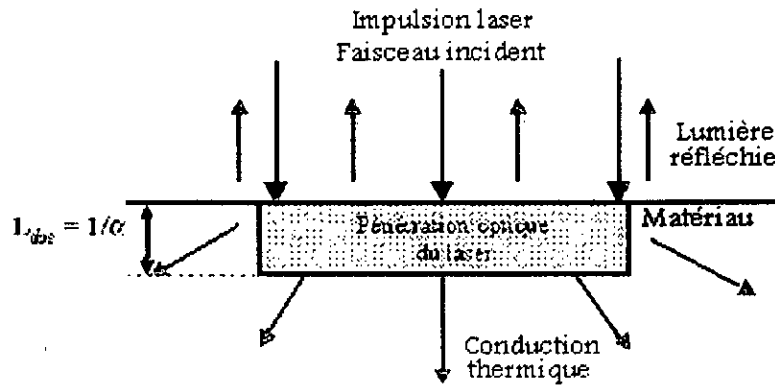


Fig 2.7 : Représentation schématique de l'interaction laser-matériau [49]

La diffusion de la chaleur est régie par l'équation suivante:

$$\frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = \nabla(D\nabla T(x, y, z, t)) + \frac{S_{laser}(x, y, z, t)}{C_p(T)} \quad (2.14)$$

Où  $T$  est la température en un point  $(x, y, z)$ , à un instant  $t$ ,  $D = \kappa / C_p$  est la diffusivité thermique du matériau (en  $m^2 s^{-1}$ ),  $C_p$  sa capacité calorifique (en  $J K^{-1} m^{-3}$ ),  $\kappa$  sa conductivité thermique (en  $W K^{-1} m^{-1}$ ),  $S_{laser}(x, y, z)$  est le terme de source de chaleur induite par l'interaction laser-matière, définie par:

$$S_{laser}(x, y, z, t) = I_0(x, y, t)(1 - R)f(z) \quad (2.15)$$

Où  $I_0(x, y)$  est l'intensité laser à la surface du matériau ( $z=0$ ),  $R$  le coefficient de réflexion du matériau à la longueur d'onde donnée, et  $\alpha$  le coefficient d'absorption du matériau (en  $cm^{-1}$ ). La fonction  $f(z)$  décrit la variation de l'intensité laser dans le matériau en tenant compte de son absorption selon  $z$  :

$$f(z) = \alpha e^{-\alpha z} \quad (2.16)$$

L'équation de diffusion de la chaleur n'admet de solution analytique que dans certains cas particuliers et si l'on peut faire les hypothèses simplificatrices suivantes [1]:

- le matériau est plan, uniforme et homogène

- les paramètres physiques (diffusivité thermique, chaleur spécifique et densité) et optiques (réflectivité de la surface et coefficient d'absorption) du matériau sont indépendants de la température
- le changement de la phase n'est pas pris en compte

### 2.3.2.2.3 Longueurs caractéristiques de l'interaction laser

Deux longueurs fondamentales caractérisent le phénomène d'échauffement induit par l'irradiation laser:

- 1- la longueur de pénétration optique (ou encore longueur d'absorption optique):  $l_{abs} = 1/\alpha$
- 2- la longueur de diffusion thermique de la chaleur:  $l_{diff} = (2D\tau)^{1/2}$  ou  $\tau$  est la durée de l'impulsion laser.

La longueur de pénétration optique  $l_{abs}$  dépend fortement de la longueur d'onde du laser, la longueur de diffusion thermique  $l_{diff}$  dépend des propriétés du matériau et augmente avec la durée de l'impulsion laser.

Ces longueurs caractéristiques jouent donc un rôle essentiel dans le couplage laser matière et l'élévation de la température du matériau. En effet, c'est la plus longue des deux longueurs caractéristiques  $l_{abs}$  et  $l_{diff}$  qui détermine, au premier ordre, l'épaisseur de matériau dans laquelle l'élévation de la température induite par le laser est importante.

On peut distinguer deux régimes de traitement laser :

- 1- un régime de forte absorption, lorsque  $l_{abs} \ll l_{diff}$
- 2- un régime de faible absorption, lorsque  $l_{abs} \gg l_{diff}$

A ces deux longueurs caractéristiques, il faut en ajouter une troisième: la dimension caractéristique  $2\omega$  de la zone traitée par le laser. Si la tache laser est circulaire, par exemple,  $\omega$  est le rayon de cette tache.

Dans le cas d'un faisceau laser uniforme et d'un matériau homogène, on peut considérer qu'un modèle thermique unidimensionnel suffit à décrire le processus d'échauffement induit par laser, pourvu que  $2\omega$  soit largement plus grand que  $l_{abs}$  et  $l_{diff}$ : la diffusion de la chaleur se fait essentiellement selon la normale à la surface du matériau. Dans le cas où  $l_{abs}$  et  $l_{diff}$  est de l'ordre de ou supérieur à  $2\omega$ , un modèle à 2 ou 3 dimension s'impose puisque la diffusion de la chaleur se fait dans toutes les directions: c'est le cas d'un "point chaud" provoqué, par



exemple, par la focalisation d'un faisceau laser. Nous verrons que la dimension  $2\omega$  est toujours très supérieur aux longueurs  $l_{\text{abs}}$  et  $l_{\text{diff}}$  à la longueur d'onde de 308 nm.

### **Régime de forte absorption**

Dans le cas où  $l_{\text{abs}} \ll l_{\text{diff}}$ , la source de chaleur  $S(z,t)$  devient une source surfacique de chaleur. Le chauffage du matériau se fait alors essentiellement par diffusion thermique: c'est le régime de forte absorption ou de diffusion élevée. En supposant que les paramètres thermiques et optiques entrant en jeu lors de l'irradiation laser sont fixes, et que le matériau irradié est infini, une résolution analytique de l'équation de la chaleur est possible dans le cas à une dimension.

La température vérifie alors l'équation de la chaleur à une dimension suivant  $z$  tel que:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{S_{\text{laser}}(z,t)}{C_p(T)} \quad (2.17)$$

### **Régime de faible absorption**

A l'inverse, le régime de faible absorption se manifeste lorsque  $l_{\text{abs}} \gg l_{\text{diff}}$ . Dans ce cas, la diffusion thermique est un phénomène négligeable. L'élévation de la température de la cible a lieu uniquement sur la profondeur d'absorption  $l_{\text{abs}}$ . Pour le régime de faible absorption, la vitesse d'échauffement est indépendante de la durée de l'impulsion et décroît exponentiellement avec la profondeur. Ce régime de faible absorption est plutôt rencontré pour des irradiations fonctionnant dans le rouge ou le proche d'infrarouge, comme par exemple les lasers Nd:YAG

#### **2.3.2.3 Le traitement laser**

La source VEL de forte puissance délivre, à la longueur d'onde de 308 nm, un faisceau laser de très grande surface ( $\sim 20 \text{ cm}^2$ ) capable de fournir une densité d'énergie (ou fluence) maximale par impulsion de  $1 \text{ J/cm}^2$ , avec une uniformité spéciale égale ou supérieure à 1.5 % [4].

La durée des impulsions, de l'ordre de 200 ns, notablement plus longue que celles des lasers à excimères standards ( $\sim 20 \text{ ns}$ ), joue un rôle important sur la dynamique de fusion solidification. Elle favorise en effet une diminution de la vitesse de recristallisation de la zone fondue ce qui peut avoir des conséquences favorables sur la morphologie et la taille des grains de Si formés (des grains plus gros) [3]

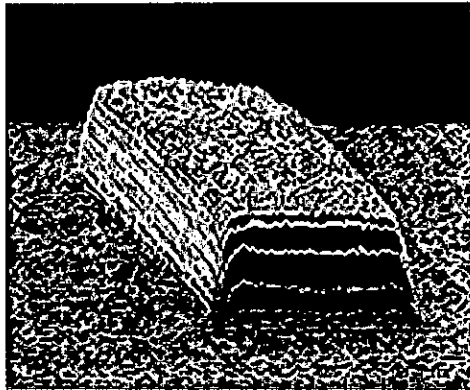


Fig 2.8 : Grande surface (20 cm<sup>2</sup>) et impact très uniforme de laser VEL de distribution d'énergie (meilleur que de 1.5 %) [4]

#### 2.3.2.4 Les trois régimes de cristallisation

L'utilisation d'un laser à excimère permet une fusion superficielle, localisée sur une épaisseur très faible de la couche de silicium [52]. Sachant que l'énergie laser est déposée superficiellement, le silicium peut être porté à haute température tandis que le substrat reste à une température relativement basse [53].

Les travaux les plus récents ont permis de montrer que l'on peut contrôler la taille et l'homogénéité des grains de polysilicium en optimisant la densité d'énergie par impulsion et le nombre d'impact choisi [3, 53]. A partir des caractéristiques microstructurales du procédé induit par la cristallisation, utilisant un laser à excimère XeCl standard de 30 ns, Im et al. [54] ont identifié en 1993 trois régimes principaux en fonction de la densité d'énergie de l'impulsion laser ( $E$ ) : le régime des faibles et moyennes fluences (région A), le régime SLG (région SLG) et le régime des hautes fluences (région B) (Figure 2.9). Ils ont proposé un modèle de recristallisation en phase liquide pour expliquer les différents phénomènes.

La figure 2.9 représente schématiquement l'évolution de la taille des grains du polysilicium en fonction de la fluence délivrée par la source VEL. Elle présente une montée exponentielle nommée "Super Lateral Growth" (SLG), qui culmine aux alentours de 630 mJ/cm<sup>2</sup>. Elle chute ensuite brutalement vers 635-650 mJ/cm<sup>2</sup>. L'obtention au SLG des grains de grande dimension correspond à une fenêtre d'énergie très étroite, donc difficilement exploitable au niveau industriel [55].

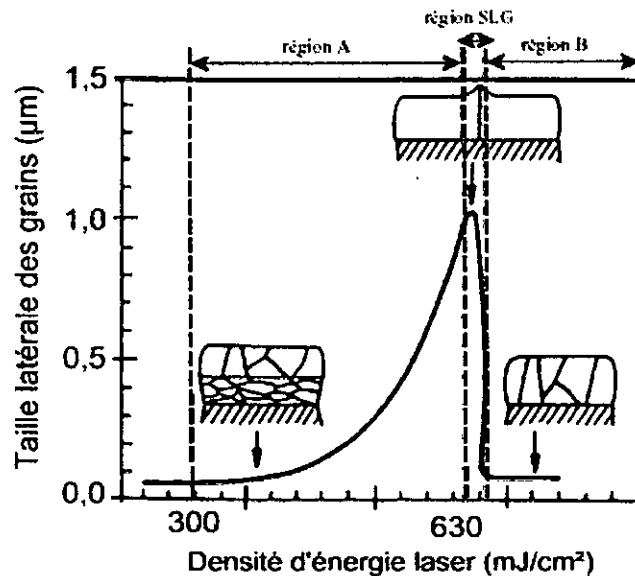
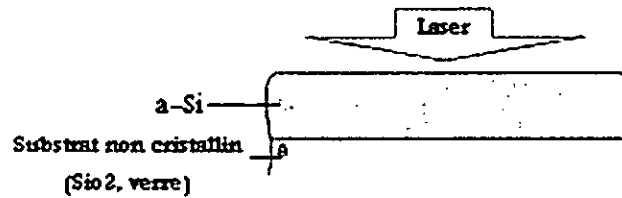


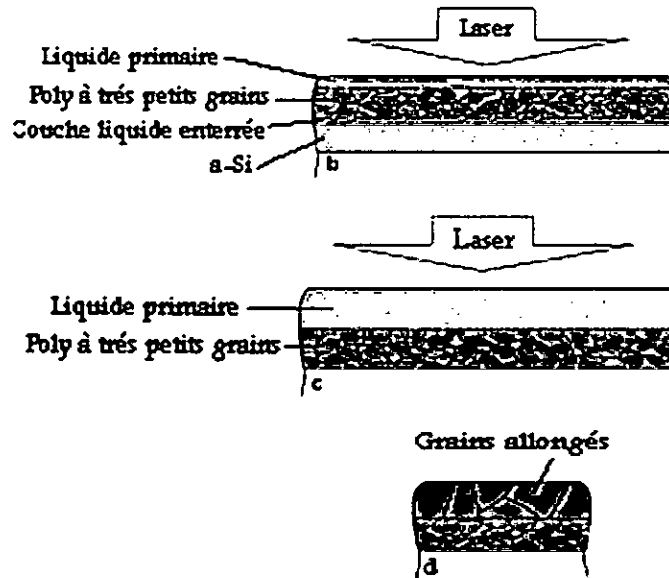
Fig 2.9 : Evolution théorique de la taille des grains en fonction de la fluence laser.

Une représentation des transformations de phase ayant lieu au cours de l'irradiation laser, pour les différents régimes de fluence laser, est montrée dans la figure 2.10. A chaque gamme de densité d'énergie, on peut noter :

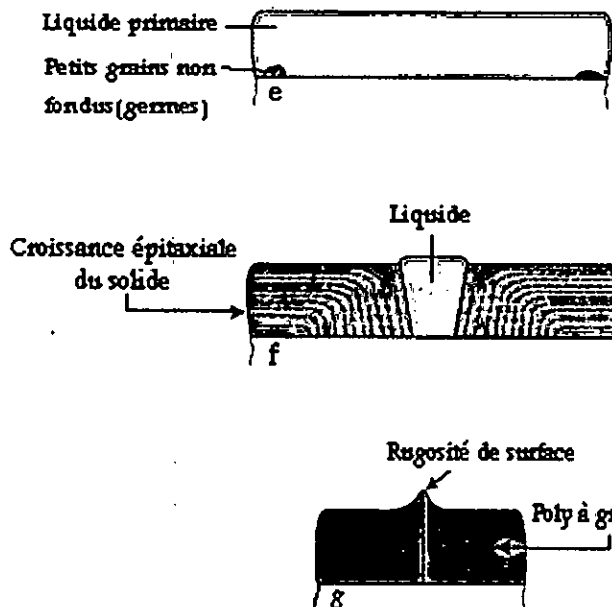
$$E_L = 300 \text{ mJ/cm}^2$$



$$300 \text{ mJ/cm}^2 < E < 630 \text{ mJ/cm}^2$$



$$E \sim 630 \text{ mJ/cm}^2$$



$$E > 630 \text{ mJ/cm}^2$$

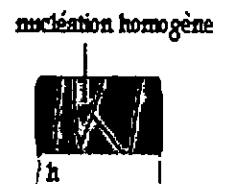


Fig. 2.10 : Représentation schématique des transformations de phase ayant lieu au cours de l'irradiation par laser pulsé d'un film mince de a-Si

**Si  $E < 300 \text{ mJ/cm}^2$** 

En dessous de  $300 \text{ mJ/cm}^2$ , la fluence du laser n'est pas suffisante pour modifier l'état de la couche Si-a. Cette fluence représente le seuil de fusion du film en dessous duquel le silicium reste à l'état amorphe (Figure 2.10-a).

**2.3.2.4.1 Régime de fusion partielle****Si  $300 \text{ mJ/cm}^2 < E < 630 \text{ mJ/cm}^2$** 

A des faibles et moyennes densités d'énergie, correspondant à une variation de la fluence entre  $300 \text{ mJ/cm}^2$  et  $630 \text{ mJ/cm}^2$ , le silicium est cristallisé.

Sous l'effet d'une brève impulsion laser, l'accumulation d'énergie en surface de l'échantillon fond une couche mince de Si-a avant que cette dernière ne cristallise. Puisque la température de fusion du silicium amorphe ( $T_f(\text{Si-a}) = 1420^\circ\text{K}$ ) est inférieure à la température de fusion du silicium mono et polycristallin ( $T_f(\text{Si-poly}) = 1683^\circ\text{K}$ ), le liquide formé est surfondu, ce qui favorise la nucléation rapide de cristallites en son sein [55]. Des cristallites de Si-poly peuvent coexister avec le Si-a fondu. La nucléation et la croissance de ces cristallites libèrent une chaleur latente de changement d'état du cristal ( $L_c$ ) dans le liquide, ce qui entraîne l'échauffement de ce dernier au-dessus de  $T_f(\text{Si-a})$ . Donc le Si-a contigu au liquide est amené à fusion, et cette nouvelle transformation absorbe la chaleur latente de liquéfaction du matériau amorphe ( $L_a$ ), ce qui empêche le liquide de se réchauffer vers  $T_f(\text{Si-poly})$ . La fine couche de liquide nouvellement formée sous les cristallites reste donc en surfusion importante, ce qui entraîne la rapide nucléation de nouvelles cristallites etc... Comme  $L_c > L_a$ , la fusion du Si-a sur une fine couche (couche liquide enterrée) traversant progressivement toute l'épaisseur du film est auto-entretenu (Figure 2.10-b). Ce phénomène est appelé cristallisation explosive [56, 57].

Pendant et après cette cristallisation explosive, l'énergie continue à s'accumuler à la surface du silicium et entretient un nouveau front de fusion qui se déplacera moins vite. Cette cristallisation est étroitement liée au gradient de température et à la vitesse de refroidissement du silicium. Plus la densité d'énergie est élevée, plus l'épaisseur de Si-poly fondu est importante, ce qui favorise la croissance des grains.

On observe dans la figure 2.10-c que la couche liquide enterrée a traversé toute l'épaisseur du film de Si-a qui s'est transformé en Si-poly à petits grains; en même temps, le liquide primaire a progressé, en fondant le Si-poly à très petits grains.

Si l'apport énergétique du laser est insuffisant pour permettre la fusion totale du Si-poly à très petit grains, la solidification s'effectue sans nucléation, à partir des cristallites du Si-poly à très petits grains, par "épitaxie" liquide, à la profondeur maximale atteinte par la phase liquide. On obtient un matériau stratifié, avec des grains allongés dans la zone superficielle (Figure 2.10-d).

Ce mécanisme est valable jusqu'à une fluence d'environ  $630 \text{ mJ/cm}^2$ . A cette fluence, le Si-poly, à très petits grains, synthétisé par la cristallisation explosive est presque entièrement fondu, avec cependant quelques grains épars subsistant à l'interface. Ces petits grains vont servir de germe pour la croissance (non nucléée) de la phase solide (Figure 2.10-e), qui s'effectue latéralement, par consommation du liquide, jusqu'au contact avec la cristallite adjacente (Figure 2.10-f). La croissance des grains dépend alors de la densité de microcristaux qui n'ont pas été fondus. Plus leur densité est faible, plus les grains ont la place pour croître. En surface, on assiste à une augmentation exponentielle du diamètre des grains (Figure 2.10).

#### 2.3.2.4.2 Régime de fusion proche complète

*Si  $E \sim 630 \text{ mJ/cm}^2$*

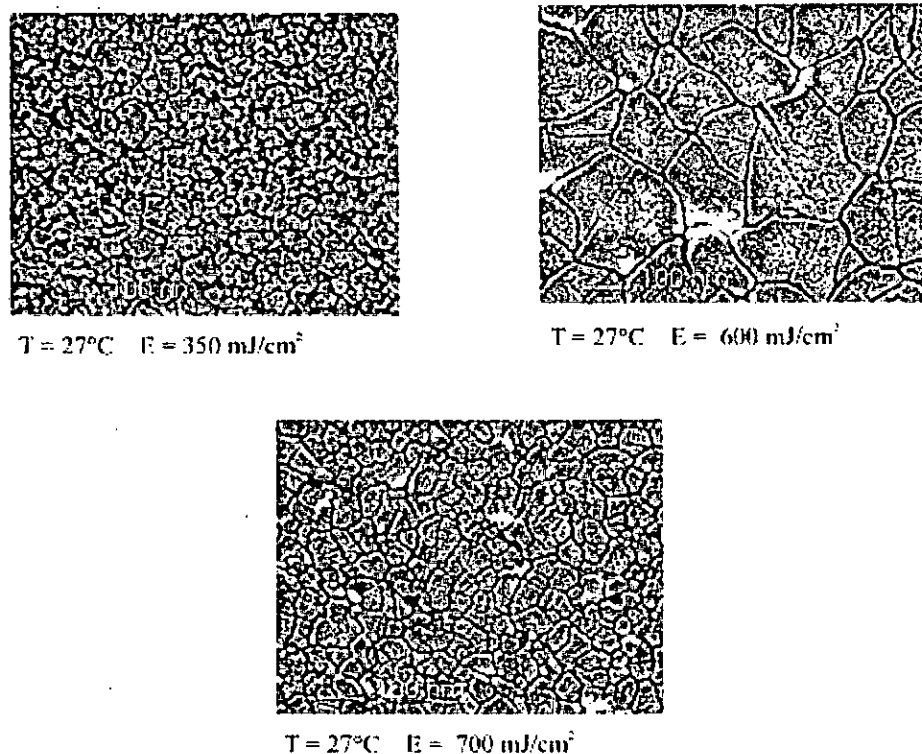
En augmentant encore la fluence (autour de  $630 \text{ mJ/cm}^2$ ), les germes deviennent trop espacés : le liquide présent entre les grains subit une cristallisation homogène en volume. Le matériau est biphasé (Figure 2.10-g), il présente de très gros grains entourés par de très petits grains (région SLG).

#### 2.3.2.4.3 Régime de fusion complète

*Si  $E > 630 \text{ mJ/cm}^2$*

En augmentant la densité d'énergie en dessus de  $635\text{-}650 \text{ mJ/cm}^2$  (région B), tous les germes sont entièrement fondus et la nucléation de la phase solide s'effectue dans le liquide, probablement de manière homogène (Figure 2.10-h). A la surface de l'échantillon, on observe une structure à très petits grains.

La Figure 2.11 montre des images par MEB des films de silicium (80 nm) cristallisée par laser excimère XeCl (308nm, 200ns) de SOPRA (Model VEL), à des diverses densités d'énergie comportées entre  $350$  et  $700 \text{ mJ/cm}^2$  et à température ambiante.



*Fig 2.11 : Images par MEB des films de poly-Silicium produits par cristallisation laser excimère (VEL) [2].*

### 2.3.2.5 Effet de la durée d'impulsion

Plusieurs groupes de recherche ont été étudiés, le processus de cristallisation de silicium amorphe par recuit laser, utilisant diverses combinaisons des durées d'impulsions de laser (20 à 200 ns), et d'épaisseurs de la couche de silicium ainsi que de la température de substrat. Suivant les données du tableau 2.3 un changement de la valeur de ces paramètres, et particulièrement la durée d'impulsion, entraîne des modifications sur les valeurs de  $E_{SM}$  et  $E_{SLG}$

A partir des résultats de tableau 2.3 les valeurs de  $E_{SM}$  et  $E_{SLG}$  augmente avec l'augmentation de la durée d'impulsion et de l'épaisseur de la couche de silicium, on observe également que l'influence de l'épaisseur de la couche d'Oxyde ( $\text{SiO}_2$ ) est pratiquement négligeable (voir le résultat de Marmorstein et al). Nous intéressent ici seulement aux effets de la durée d'impulsion.

Tableau 2.3 : Fluences de laser correspondant au seuil de fusion ( $E_{SM}$ ) et au régime SLG ( $E_{SLG}$ ) dans différents films a-Si/ verre cristallisé par laser excimère [58].

Référence	Excimère (ns)	a-Si/SiO <sub>2</sub> (nm)	$E_{SM}$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	$E_{SLG}$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	T <sub>s</sub> (°C)
Fogarassy et al	20 (ArF)	200/500	100	360	27
Suga et al	20 (XeCl)	50/200	150	285	27
Marmorstein et al	25 (XeCl)	50/100		315	400
		50/200		320	
		50/400		325	
Hatano et al	25 (KrF)	50/quartz	155	260	27
Sameshima et al	30 (XeCl)	30/quartz		240	27
Brotherton et al	30 (KrF)	40/400	150	230	27
		80/400	180	350	
		145/400	215	500	
Im et al	30 (XeCl)	100/100	160	380	27
		100/100	120	280	550
Pribat et al	30 (XeCl)	80/300		410	27
Toet et al	35 (XeCl)	30/500		210	27
		50/500		260	
		90/500		360	
Plais et al	160 (XeCl)	50/200	240	400	27
Fogarassy et al	200 (XeCl)	40/300	320	550	27
		80/300	350	600	27
		80/300	250	450	400



La figure 2.12 montre la cinétique de fusion-solidification dans un film a-Si de 100 nm sur SiO<sub>2</sub> (500nm) et substrats de verre, irradiée par un laser XeCl à température ambiante, avec des impulsions de durée de 20 et de 200 ns, respectivement. Les calculs ont été exécutés pour des densités d'énergie de laser comportées entre  $E_{SM}$  et  $E_{CM}$  du film de silicium. On observe que  $E_{SM}$  augmente de 100 à 350 mJ/cm<sup>2</sup> pour des durées d'impulsion de 20 à 200 ns respectivement [4].

Pour  $E > E_{SM}$ , plus la fluence laser augmente plus l'épaisseur fondue augmente. Pour une durée d'impulsion courte (20 ns) la fusion complète est obtenue pour une fluence de 350 mJ/cm<sup>2</sup>, et 600 mJ/cm<sup>2</sup> pour des durées d'impulsion de 200 ns. Il est intéressant de noter que le processus d'irradiation avec un laser de 200 ns est 5 fois plus longtemps qu'avec un laser de 20 ns. Ceci permet une réduction de la vitesse moyenne de solidification de la couche de silicium liquide, de ce fait expliquer l'agrandissement observé de la taille de grain du polysilicium avec le laser de VEL [4].

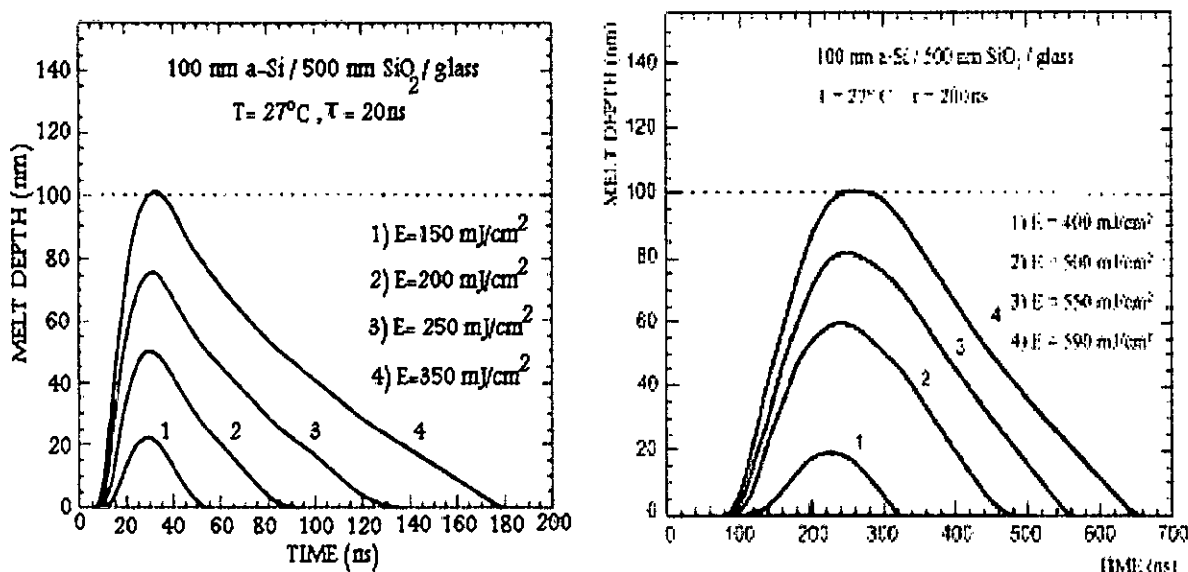


Fig.2.12 : Cinétique du processus de fusion-solidification dans a-Si (100 nm)/ SiO<sub>2</sub> (500 nm)/verre recuit par laser à excimère de 20 ns (à gauche) et de 200 ns (à droite) [4].

## 2.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les méthodes d'élaboration des couches minces par CVD. Puis nous sommes passés au cas particulier du dépôt de silicium en chimie silane. A partir d'une étude bibliographique, nous avons déterminé les

conditions expérimentales favorables à la formation des couches minces de silicium amorphe par LPCVD.

En ce qui concerne la technique LPCVD, nous avons montré l'existence d'une température de transition amorphe/cristallin, à  $T \leq 580$  °C et à hautes pressions partielles de silane les couches obtenues sont déposées à l'état amorphe, tandis que pour  $T \geq 580$  °C, les couches sont déposées à l'état polycristallin (poly-Si direct).

Nous avons décrit dans la deuxième partie de ce chapitre, les méthodes de cristallisation en phase solide (SPC, RTA, MIC), et le phénomène de l'interaction laser-matière, nous avons montré que ce phénomène peut être traité de façon macroscopique par un modèle purement thermique qui se fonde sur la résolution de l'équation de propagation de la chaleur. Nous avons présenté les modifications structurales apportées à une couche mince de silicium amorphe sous l'impact d'un faisceau laser pulsé, nous avons montré l'existence de trois régimes de cristallisation selon la densité d'énergie du laser XeCl.

1- Régime de faible densité d'énergie (régime de fusion partielle, en anglais partial melting regime), correspond aux fluences qui mènent à une fonte partielle du film de silicium. Ce régime est caractérisé par une augmentation de la taille de grain avec la fluence laser, la cristallisation dans cette gamme est effectuée par un processus appelé "cristallisation explosive".

2- Régime de haute densité d'énergie (régime de fusion complète, en anglais complete melting regime) correspond aux fluences qui mènent à une fonte complète de la couche de silicium. Dans cette situation, la formation du poly-silicium à petit grain est presque indépendante de la densité d'énergie de laser et liée à un processus de nucléation homogène de la fonte surfondue.

3- Le troisième régime, se produisant entre les deux précédentes, est identifié pour des fluences laser correspondant à une fusion proche complète. Dans ce régime, des grains gros de silicium sont produits par un phénomène appelé SLG (Super Lateral Growth).

Nous avons montré que la durée des impulsions, de l'ordre de 200 ns, permet une réduction de la vitesse moyenne de solidification, ce qui peut avoir des conséquences favorables sur la taille des grains de Si formés (des grains plus gros)

*CHAPITRE 3*

*TECHNIQUES DE  
CARACTERISATION DES  
COUCHES MINCES*

### 3.1 Introduction

La microélectronique s'est dotée de nombreux moyens d'analyse des semi-conducteurs mais seuls certains sont adaptables à la caractérisation des couches minces surtout lorsqu'elles ont subi des traitements localisés en surface et en volume.

L'irradiation d'un film mince de silicium amorphe par un faisceau laser de puissance peut dans certaines conditions, entraîner une transition de phase d'un état amorphe vers un état polycristallin ou monocristallin. Pour caractériser le changement de la nature de la couche (sa morphologie, sa structure cristalline, l'homogénéité de sa structure et sa composition chimique) divers techniques d'analyse sont utilisées.

Dans les paragraphes suivantes, nous détaillerons les principales techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation des types d'échantillons qui nous intéressent.

### 3.2 Diffraction de rayon X (DRX)

#### 3.2.1 Introduction

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet de déterminer la nature du corps étudié et sa structure. Il existe deux types de méthodes de diffraction des rayons X : les méthodes des poudres (pour les matériaux polycristallins) et les méthodes sur monocristal [59]. Nous avons retenu la méthode des poudres avec un montage de Bragg-Brentano qui nous permet de déterminer les distances interréticulaires. Car c'est la méthode la plus répandue et la plus facile à mettre en oeuvre. Cette expérience convient à la majorité des matériaux cristallisés.

Cette technique nous a permis, en particulier, de confirmer l'obtention du silicium polycristallin et également d'étudier l'évolution de la taille des grains de polysilicium cristallisée par traitement laser XeCl.

#### 3.2.2 Principe : Loi de Bragg

La diffraction de rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) (Figure 3.1). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles

irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée [60].

$$2 d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Avec :

$d_{(hkl)}$  : Représente la distance entre les plans interréticulaire (hkl) du réseau cristallin.

$n$  : Ordre de la diffraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X.

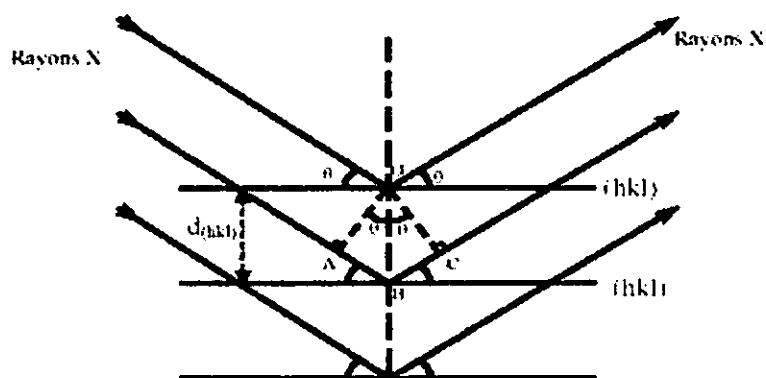


Fig.3.1 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl),  $\theta$  angle de Bragg.

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances interréticulaires  $d(hkl)$  caractéristiques du matériau. Puis, nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon, en comparant avec des bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials).

### 3.2.3 Méthode des poudres de type de Bragg-Brentano

Il existe deux montages de diffraction de rayons X pour les poudres ou bien les solides polycristallins : la méthode des poudres de type Bragg-Brentano et la chambre de Debye-Scherrer. Nous avons, dans notre travail, utilisé la méthode des poudres de type de Bragg-Brentano qui est le montage le plus couramment utilisé.

Un diffractomètre de poudre de type Bragg-Brentano (Figure 3.2) dont la précision des mesures de l'intensité des photons est meilleure que dans une chambre de Debye-Scherrer

[59]. Le dispositif comprend le tube à rayons X monochromatiques, l'échantillon et le détecteur de rayons X. Il comporte également un cercle goniométrique horizontal, sur lequel se déplace le détecteur de photons X et un cercle de focalisation, sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

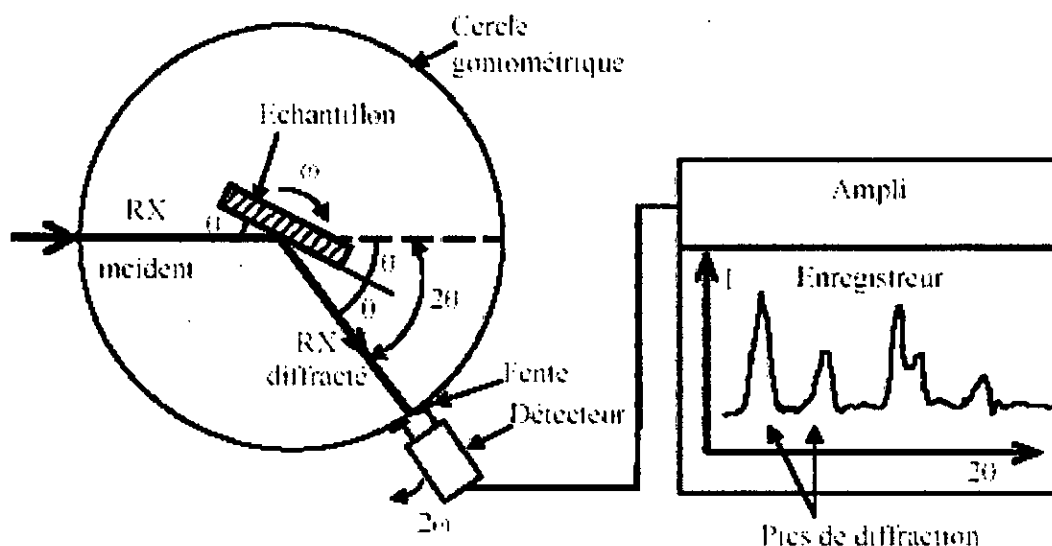


Fig.3.2 : Principe d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano

Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Si le détecteur situé au bord du cercle se déplace à la vitesse double ( $2\omega$ ) de celle de l'échantillon situé au centre du cercle goniométrique, alors les conditions de focalisation seront réalisées.

Les rayons diffractés sont transformés par l'électronique en signaux mesurables. Sur un diffractogramme X, l'information est donnée par des raies caractéristiques du composé recherché ; leur position en angle  $2\theta$  et leur intensité figurent également sur le diagramme en nombre de photons.

### 3.2.4 Protocole

Dans ce travail, les mesures de diffraction X sont effectuées avec un diffractomètre de poudre de type D8 Advance Bruker, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ). Dans la configuration que nous avons utilisée, les rayons X ont été produits à partir d'une anticathode en Cu dont la raie d'émission utilisée  $K_{\alpha}$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ , avec les valeurs de tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X, sont choisies à 40 KV et 40 mA respectivement.

Les spectres DRX présentés dans ce travail ont été réalisés avec les conditions d'enregistrement suivantes :

- pas :  $0,02^\circ$ ,
- une vitesse de rotation de  $0,02^\circ.s^{-1}$ .
- $2\theta$  variant de  $20^\circ$  à  $75^\circ$ .

### 3.3 Spectroscopie Raman (SR)

#### *Pourquoi la spectroscopie Raman ?*

La spectroscopie Raman présente les avantages d'être rapide, non destructive (peu ou pas de préparation des échantillons) et sans contact. En outre, tous les états de la matière même amorphe ou mal cristallisée- lui sont accessibles.

#### 3.3.1 Effet Raman

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière connu depuis 1928. Lorsqu'on éclaire un milieu (gaz, liquide, solide) par un faisceau de lumière monochromatique, la radiation excitatrice peut transmise, réfléchi, absorbée (et transformée en chaleur) ou diffusée par le milieu. En cas de diffusion, il peut y avoir une diffusion élastique (simple changement de direction de propagation, ou diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une fraction beaucoup moins importante du faisceau incident, la diffusion peut être inélastique. Elle correspond alors à un échange d'énergie. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman [61]. En fait, cette technique ne commença à se développer qu'avec l'essor des lasers dans les années 1960, et avec la disponibilité de détecteurs CCD à haute sensibilité dans les années 1990 [62].

#### 3.3.2 Explication du point de vue énergétique

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait suite à l'excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il diffuse ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat (caméra CCD,...). Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (figure 3.3). Le second correspond à la diffusion Raman. En effet, des photons, peu nombreux, entrent en collision avec les molécules. Celles ci absorbent ou cèdent de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi respectivement les

radiations Stokes ou anti-Stokes (figure 3.4). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Cependant, dans quasiment tous les cas, les raies de rotations ne peuvent être séparées et le spectre Raman se réduit pratiquement aux raies de vibration pure. Il existe en général, plusieurs modes de vibration possibles de la molécule et les raies Raman fournissent directement les fréquences fondamentales correspondantes [63].

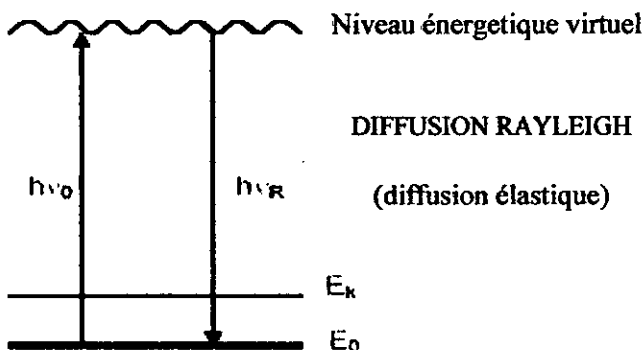


Fig.3.3 : Description énergétique de la diffusion Rayleigh. Le faisceau diffusé possède la même énergie  $h\nu_0$  que le faisceau incident

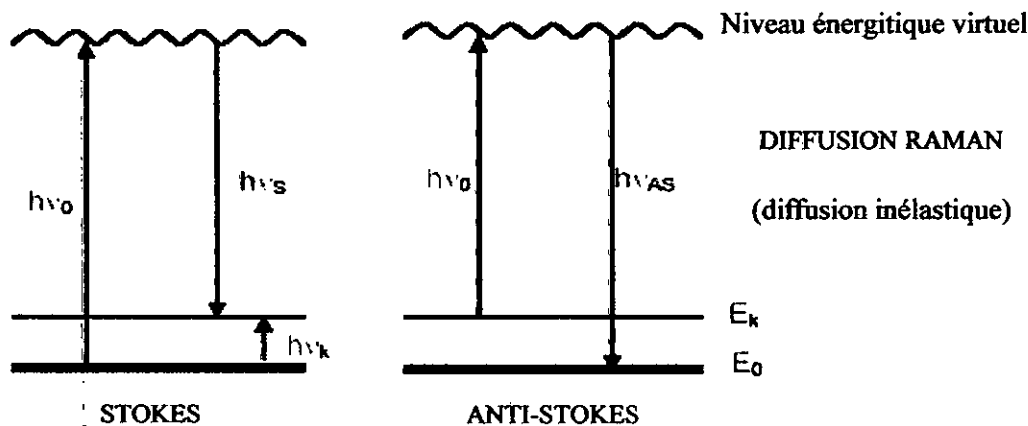


Fig.3.4 : Description énergétique de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes

La diffusion Rayleigh, pour laquelle les états vibrationnels initial et final sont identiques. Il s'agit du processus élastique : la lumière est diffusée sans changement de fréquence.  $h\nu_0 = h\nu_R$

La diffusion Raman Stokes : l'état vibrationnel final possède une énergie supérieure à celle de l'état initial. Le système a gagné un quantum d'énergie vibrationnelle : il y a eu



création d'un phonon. Cette énergie a été cédée par la lumière incidente, qui est diffusée avec une fréquence inférieure c'est-à-dire  $h\nu_S = h\nu_0 - h\nu_K$ .

La diffusion Raman anti-Stokes : l'état vibrationnel final possède une énergie inférieure à celle de l'état initial. Le système a perdu un quantum d'énergie vibrationnelle : Il y a eu perte d'un phonon. Cette énergie a été gagnée par la lumière qui est diffusée avec une fréquence supérieure c'est-à-dire  $h\nu_{AS} = h\nu_0 + h\nu_K$ .

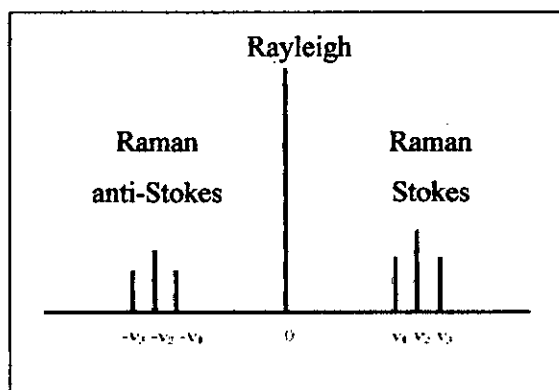


Fig.3.5 : Schématisation d'un spectre Raman. La raie centrale représente la diffusion Rayleigh, les raies à gauche et à droite, les branches anti-Stokes et Stokes respectivement.

Expérimentalement, du fait de la symétrie entre Stokes et anti-Stokes, seules les raies Stokes est étudié dans la majorité des cas.

### 3.3.3 Structure d'un spectromètre Raman

La spectroscopie Raman, est une technique qui a besoin d'une source de lumière monochromatique. Depuis la naissance des premiers lasers, dans les années soixante, cette technique s'est beaucoup développée et le nombre d'études basées sur elle n'a cessé de se multiplier.

Un dispositif Raman est donc composé des éléments suivants comme le montre schématiquement sur la Figure 3.6 :

- la source laser focalisée sur l'échantillon.
- une optique collective de la lumière diffusée.
- l'analyseur spectral (spectromètre) couplé à cette optique.
- un détecteur très sensible au rayonnement (CCD : Charged Coupled Device)
- le tout complété par une électronique d'acquisition et de traitement des données.

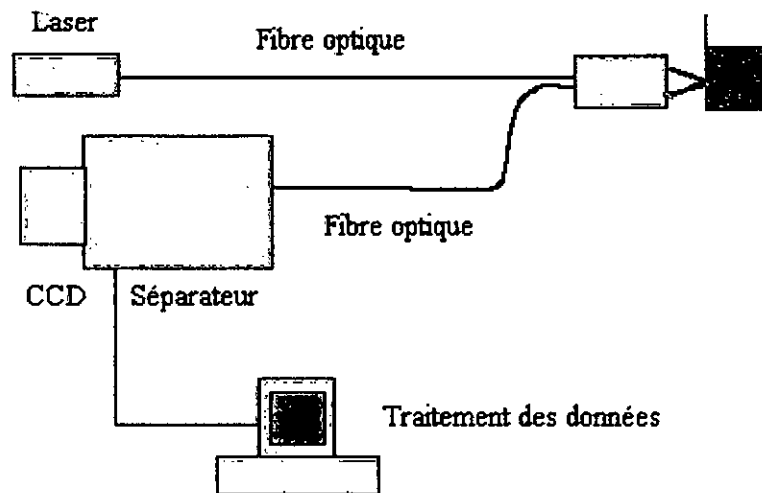


Fig.3.6 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman [64].

Les spectromètres utilisés en Raman sont de deux types très différents. Le premier est un dispositif à réseau de diffraction qui donne lieu à la spectroscopie Raman dispersive. Le deuxième est basé sur un interféromètre Michelson et correspond à la spectroscopie Raman à Transformée de Fourier (FT-Raman). Dans nos travaux présentés au chapitre 4, nous avons utilisé la spectroscopie Raman dispersive.

### 3.3.4 Spectres de vibration Raman dans le silicium

Les modes de vibration dans un cristal sont régies par les règles de sélection qui font que seuls les phonons du centre de zone ( $k = 0$ ) contribuent à l'apparition de structures discrètes dans les spectres limités au premier ordre. Au contraire, tous les modes de vibration dans un solide amorphe peuvent devenir actifs à cause de la destruction de la symétrie translationnelle qui conduit à la relaxation de la loi de conservation des moments. Dans la limite où tous les phonons deviennent actifs, les spectres Raman représentent la densité d'états vibratoires (VDOS : Vibrational Density of States) à un phonon :  $g(\omega)$ . C'est ce phénomène qui est clairement observé sur la figure 3.7.

La figure 3.7a présente une simulation des domaines de variation de la fonction  $g(\omega)$  du c-Si. Cette fonction se distingue par quatre pics fins centrés autour de 160, 320, 400, 480  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux modes de vibration TA (Transverse Acoustic), LA (Longitudinal Acoustic), LO (Longitudinal Optic) et TO (Transverse Optic), respectivement.

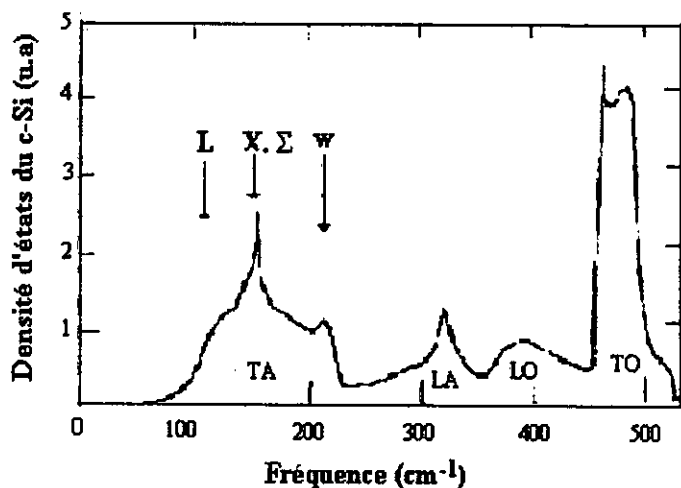


Fig.3.7a : Simulation de la densité d'états vibratoires (VDOS) du c-Si montrant les quatre pics et leurs fréquences caractéristiques

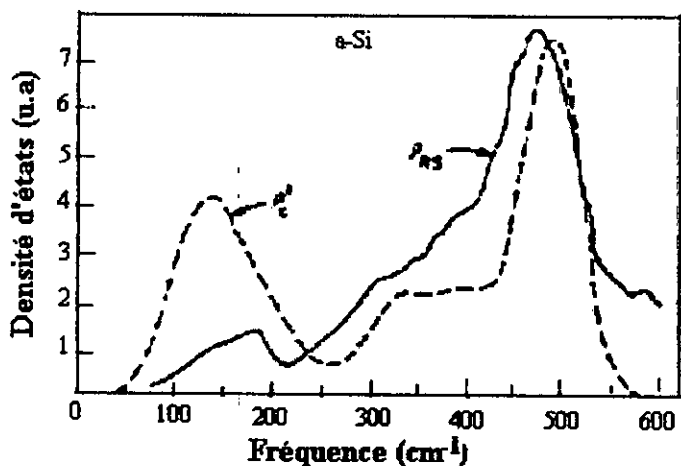


Fig.3.7b : comparaison entre le spectre de diffusion Raman et celui de la densité d'états à un phonon du a-Si déduit à partir de la VDOS élargie du c-Si

La figure 3.7b montre une comparaison entre le spectre Raman et la VDOS à un phonon calculé du a-Si pur. Nous observons tout d'abord que les formes des deux courbes sont identiques; ce qui prouve que le spectre Raman du a-Si pur représente parfaitement sa densité d'états de vibration à un phonon. Nous constatons de plus que le spectre Raman du a-Si pur a une allure qui épouse celle de la VDOS du c-Si et qu'il peut être séparé en trois bandes spectrales. La bande TA centrée autour de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , la bande LA-LO située entre  $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$  et la bande TO dans la région  $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ . Nous observons que le pic à  $220 \text{ cm}^{-1}$  de la bande TA du c-Si est absent dans le spectre Raman du a-Si pur, aussi le pic à  $480 \text{ cm}^{-1}$  est moins intense dans le spectre de a-Si pur.

La figure 3.8 montre les spectres Raman correspondant à une couche de a-Si déposé par LPCVD à  $570^\circ\text{C}$  avant recuit, donc amorphe (courbe du bas) et après un recuit thermique à  $900^\circ\text{C}$ , donc monocristalline (courbe du haut) ainsi que le spectre Raman d'un film de

silicium déposé par LPCVD à 590-600 (courbe du milieu). Il apparaît clairement que ce dernier peut être considéré comme un mélange de matériau amorphe et monocristallin car le pic Raman correspondant ressemble à une superposition du pic de l'amorphe et de celui du cristal.

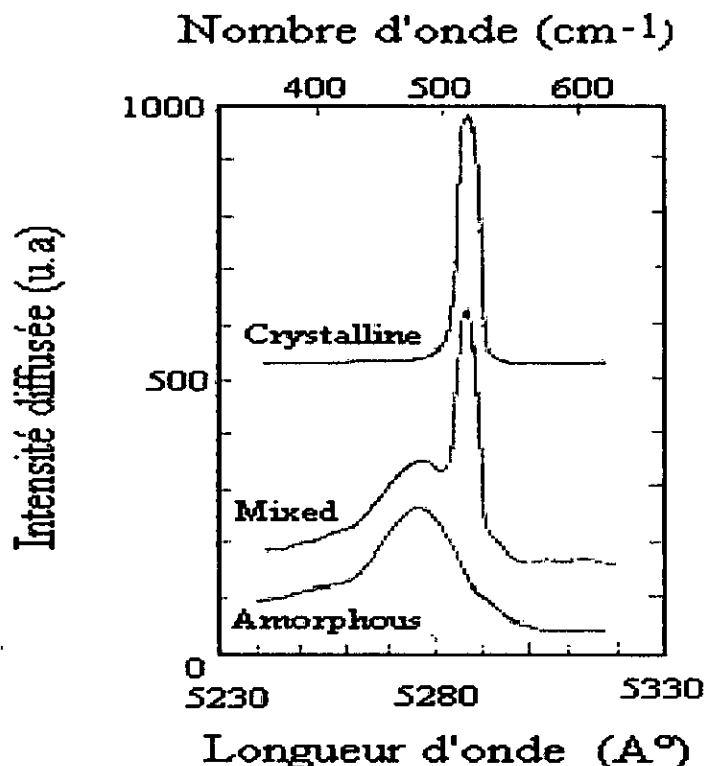


Fig.3.8 : Spectres Raman d'un film de silicium déposé à 570°C par LPCVD avant, donc amorphe (courbe du bas), et après recuit à 900°C, donc cristallin (courbe de haut). La courbe du milieu correspond au spectre d'une couche de silicium déposée à 590-600°C, donc polycristallin

### 3.3.5 Informations obtenues par diffusion Raman

Dans les solides cristallins, on distingue les vibrations spécifiques des liaisons chimiques (modes d'élongation et de déformation) des vibrations collectives du réseau (modes optiques et acoustiques).

Dans une description moléculaire, la liaison chimique peut être considérée comme un ressort d'une certaine raideur reliant deux atomes. La position de la raie Raman est caractéristique de la mécanique vibratoire (masse des atomes et force de la liaison), tandis que son intensité est proportionnelle à la modification de la répartition des électrons entre les atomes pendant la vibration. Les informations obtenues par spectroscopie Raman sur la structure des matériaux sont récapitulées dans le tableau 3.1 [65].

Tableau. 3.1 : Informations obtenues par spectroscopie Raman.

Paramètre de la raie	Attribution
Position	1. Nature de la liaison chimique. 2. Etat de contrainte de la liaison chimique (à température fixée). Etat de tension → déplacement de la raie vers les basses énergies. Etat de compression → déplacement vers les hautes énergies. (sauf en cas d'instabilité structurale)
Intensité	1. Quantité de liaisons sondées (concentration d'une espèce dans le volume sondé) 2. Section efficace de diffusion de la liaison (problèmes pour l'étude quantitative des concentrations).
Largeur	1. Qualité cristalline phase amorphe et/ou densité de défauts élevée (lacunes...) → largeur importante phase cristalline → pic (généralement) étroit.

### 3.3.6 Les avantages de la spectroscopie Raman

- Les caractéristiques de la spectroscopie Raman [66, 67].
  - Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
  - Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures in situ.
  - Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).
    - La spectroscopie Raman présente toutefois un certain nombre d'avantages :
      - l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate

- la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant)
- l'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible
- les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.
  - Ces avantages sont toutefois contrebalancés par quelques phénomènes tels que:
    - la fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant la longueur d'onde)
    - la décomposition des échantillons par échauffement

### 3.3.7 Protocole

La spectroscopie Raman, a été utilisée dans de ce travail, pour caractériser le changement de phase c'est-à-dire le passage d'un état amorphe (avant le recuit) à un état polycristallin (après le recuit), et plus particulièrement à la caractérisation des contraintes existant dans les couches de silicium polycristallin.

Les études de spectroscopie Raman réalisées sur nos échantillons ont été effectuées au laboratoire InESS à l'université de Strasbourg. L'appareil utilisé pour la mesure des spectres Raman est un spectromètre Raman de type Renishaw spectra-physics modèle 164. Les spectres ont été obtenus en utilisant les raies principales 514,5 nm, 488 nm, 458 nm d'un laser d'Argon. La résolution du spectromètre est fixe à  $5 \text{ cm}^{-1}$ . L'enregistrement a été effectuée dans les régions spectrales suivant: entre 0 et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon amorphe et entre 450 et  $550 \text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons cristallisés.

## 3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

### 3.4.1 Introduction

La spectroscopie IR constitue un moyen performant et rapide pour tirer plus de détail sur la structure de nos échantillons, particulièrement sur la présence des impuretés chimique tels que : l'hydrogène, l'oxygène ..., à la surface et dans le volume de silicium. Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude des liaisons de Si-H<sub>n</sub>.

La spectroscopie infra-rouge est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon, des radiations

électromagnétiques compris entre 0.7 et 50  $\mu\text{m}$ . La partie la plus riche en information et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infra-rouge (2,5 – 25  $\mu\text{m}$ ) [68]. Les absorptions dans ce domaine spectral forment une sorte d'empreinte digitale des composés permettant de les reconnaître et de déduire des détails de structure.

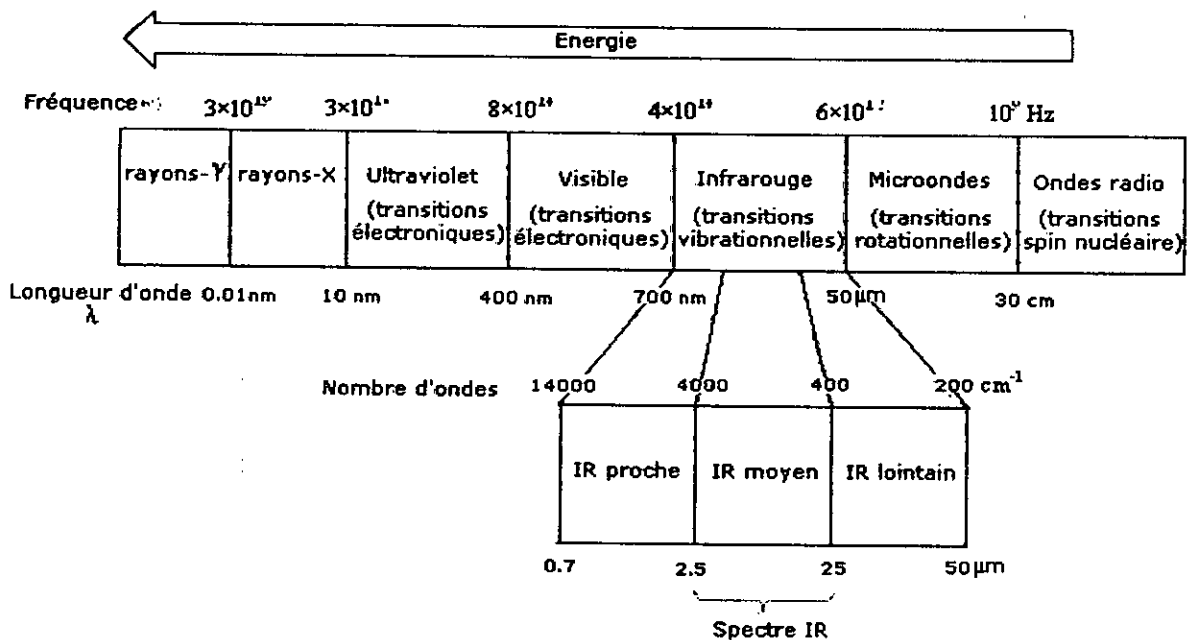


Fig. 3.9: Représentation du spectre électromagnétique

### 3.4.2 Principe de FTIR

Les atomes formant les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, subir une torsion ou encore vibrer latéralement. Tous ces déplacements satisfont l'approximation qui consiste à considérer la molécule comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Les oscillateurs peuvent être mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre. La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet d'étudier et de caractériser ce type de vibrations.

Le matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde excitatrice appartient au domaine infrarouge. Lorsque la fréquence du champ électromagnétique associé au rayonnement est égale à la fréquence d'un des modes de vibration d'une molécule du matériau, il y a absorption de l'énergie: la molécule entre en vibration. Elle passe d'un niveau d'énergie stable à un autre. Les règles de sélection de la spectroscopie infrarouge font qu'il doit y avoir un changement dans le moment dipolaire de la

molécule pour que la vibration soit active en infrarouge. Si la molécule possède un centre de symétrie, seules les vibrations antisymétriques par rapport à ce centre seront actives [69].

L'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration ou à une combinaison de vibrations pour une longueur d'onde donnée. Chaque type de groupement vibre dans des domaines de longueur d'onde (ou de nombre d'onde) bien définis, selon le mode de vibration.

### 3.4.3 Cas de l'hydrogène dans la matrice de silicium

Les modes de phonons pour le a-Si pur sont entièrement confinés dans la bande spectrale:  $0 < \omega < 550 \text{ cm}^{-1}$ . Cette gamme de fréquence est complètement séparée de celle caractéristique des modes vibrationnels des liaisons Si-H<sub>n</sub> qui ont lieu à des fréquences plus élevées :  $600 < \omega < 2100 \text{ cm}^{-1}$  à cause de la petite masse de l'hydrogène. Ainsi, les modes de vibration liés à l'hydrogène peuvent être identifiés sans ambiguïté à partir des spectres infrarouge. Les spectres IR des couches de a-Si :H présente plusieurs pics correspondant à l'excitation vibrationnelle des liaisons Si-H. L'identification de ces pics en termes de modes vibrationnels des divers groupements d'atomes de silicium et d'hydrogène a suscité de nombreuses études. L'analyse des spectres IR de ce matériau a permis d'identifier quatre types de liaison entre l'hydrogène et le silicium (Fig.3.10):

- (a) la liaison monohydrure Si-H, un atome de silicium ne reçoit qu'un seul atome d'hydrogène.
- (b) la liaison dihydrure Si-H<sub>2</sub>, deux atomes d'hydrogène sont fixés sur un seul atome de silicium.
- (c) la liaison trihydrure Si-H<sub>3</sub>, trois atomes d'hydrogène sont fixés sur un seul atome de silicium.
- (d,e) les liaisons polyhydrure (Si-H)<sub>n</sub> et (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>: des groupements Si-H et Si-H<sub>2</sub> sont associés en chaîne.

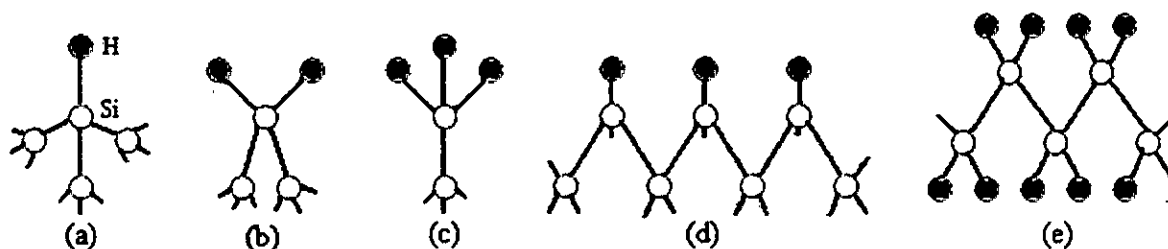


Fig. 3.10: Divers groupements structuraux d'atomes de silicium et d'hydrogène dans un film mince de a-Si: H [70].



On distingue trois types de mouvements des atomes d'une liaison :

- i) Les vibrations de valence ou d'élongation le long des axes internucléaires ou *stretching mode* qui entraînent une modification de la longueur de la liaison. Les fréquences de ces modes, mesurées en nombre d'onde, se situent dans la région comprise entre 1950 et 2200  $\text{cm}^{-1}$ .
- ii) Les vibrations de déformation en ciseaux ou *scissors bending mode* qui correspondent à des vibrations d'angle entre liaisons Si-H et concernent donc seulement les groupements contenant au moins deux atomes d'hydrogène. Elles se situent dans le domaine spectral 800-900  $\text{cm}^{-1}$ .
- iii) Les vibrations de balancement (déformation hors du plan de la liaison ou *rocking, wagging and twisting mode*) où l'angle des liaisons Si-H n'est pas modifié mais où le groupement pivote autour des axes liés aux atomes de silicium, supposé immobiles dans la matrice de silicium amorphe. Elles se situent autour de 600  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.4.4 Structure d'un spectromètre à transformée de Fourier

L'analyse par spectromètre à transformée de Fourier consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 3.11 décrit le schéma générale d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

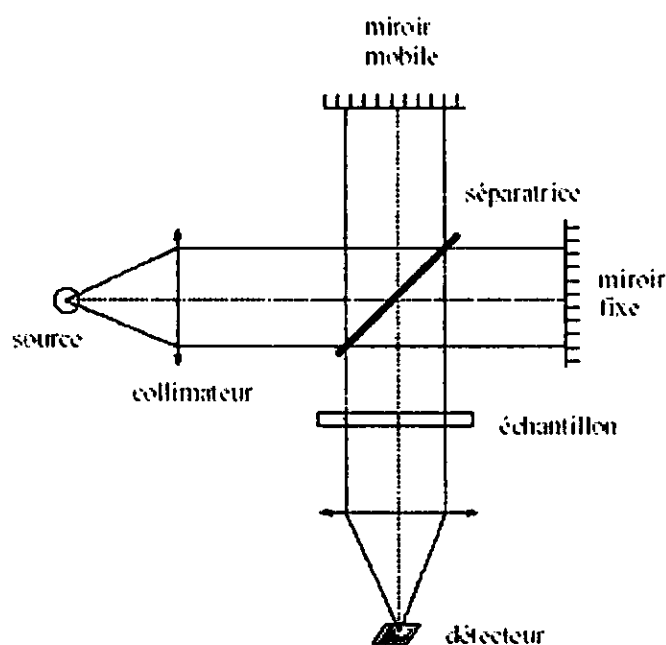


Fig.3.11 : Un spectromètre à transformée de Fourier fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Michelson [71].

### 3.4.5 Information véhiculée par un spectre IR

Les informations tirées des spectres IR sont de deux sortes :

**Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

**Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (*Loi de Beer-Lambert*).

### 3.4.6 Avantages

- Méthode d'analyse simple à mettre en œuvre, et non destructrice.
- Meilleure technique d'analyse pour les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.
- La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation pratiquement de tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface.

### 3.4.7 Protocole

Cette analyse a été effectuée au Laboratoire de Pharmacologie et de Phytochimie (LPP) à l'université de Jijel. Les spectres FTIR des échantillons, sont enregistrés sur un spectromètre de type Shimadzu 8400 S. L'enregistrement a été effectuée dans la région spectrale située

entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (IR moyen). Le temp nécessaire pour l'enregistrement est de l'ordre de 2 à 3 minute pour chaque échantillon.

### 3.5 La microscopie à force atomique (AFM)

#### 3.5.1 Introduction

La microscopie à force atomique, inventée en 1986 par Binnig et al [72], est l'une de ces nouvelles microscopies dites de proximité, ou encore à champ proche, basées sur l'interaction entre une pointe-sonde et la surface d'un échantillon. Sa mise au point a suivi celle du microscope à effet tunnel et ses performances relatives à l'imagerie de la topographie des surfaces sont très similaires à celles de ce dernier. Toutefois, comme le vecteur de l'information est non plus le courant tunnel mais une force, il est capable de faire des images des surfaces isolantes, ce qui constitue un très gros avantage [73].

Le microscope à force atomique fonction à l'air, sous vide, mais également en milieu liquide ce qui élargi ses application à des domaines comme l'électrochimie ou l'étude des matériels biologiques [74].

L'AFM détermine la topographie de la surface par la mesure du champ de forces présent entre la sonde constituée d'une pointe fine et la surface de l'échantillon. L'utilisation de la force, pour observer la surface, est un concept général qui peut être appliqué aux forces électrostatiques [75], magnétiques [76], ainsi qu'aux forces d'interaction de van der Waals. L'AFM est le microscope permettant d'utiliser les forces de van der Waals ou les forces répulsives. Par contre, les microscopes qui utilisent les forces électrostatiques et magnétiques sont respectivement l'EFM (Electrostatic Force Microscope) et le MFM (Magnetic Force Microscope). D'autres interactions mesurables entre la pointe et l'échantillon peuvent donner lieu à une forme de microscopie nouvelle. Ces interactions peuvent être encore du type photonique, d'où le microscope à champ proche optique (NSOM pour Nearfield Scanning Optical Microscope) ou encore thermique [77], d'où le microscope à champ proche thermique (SThM, pour Scanning Thermal Microscope).

#### 3.5.2 Principe de fonctionnement du microscope à force atomique

Le fonctionnement de l'AFM dérive directement de celui du STM inventé en 1982 par Binnig, Rohrer *et al.* Il est basé sur le principe du balayage de la surface à observer par une pointe asservie. Dans le cas du STM le vecteur de l'information est le courant tunnel. Dans le cas de l'AFM on mesure l'ensemble des forces [72].

Dans le cas de ce dernier, une pointe en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou en  $\text{SiO}_2$ , montée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever en anglais) très flexible et de faible masse, est positionnée en contact avec la surface de l'échantillon. Plusieurs types de forces s'exercent alors entre la pointe et les atomes de cette surface. Pour obtenir une image tridimensionnelle de la surface du matériau à observer, l'échantillon est déplacé sous la pointe à l'aide de trois céramiques piézo-électriques ou par un tube cylindrique piézo-électrique dont les contractions et les dilatations assurent son déplacement dans les trois directions de l'espace. La force d'interaction pointe-surface variant de place en place, on observe une déviation de la pointe. Celle-ci, via la déflexion du microlevier, est mesurée par système de détection. Le système d'asservissement de position de la pointe maintient, par exemple, la force constante, permettant ainsi de reconstituer point par point la topographie de la surface [74].

Plusieurs types de détection peuvent être utilisés : la variation du courant tunnel entre une pointe et le dessus du microlevier, l'interférométrie [78], la déflexion optique d'un faisceau laser sur le dessus du microlevier [79]. Aujourd'hui c'est cette dernière méthode qui est la plus employée. La figure 3.12 représente schématiquement le principe de l'AFM fonctionnant par cette technique. Les mouvements verticaux du microlevier sont détectés optiquement. Le faisceau émis par une diode laser est focalisé sur le dessus du microlevier qui le réfléchit vers une photodiode à deux quadrants permettant de mesurer les variations d'intensité liées au déplacement en Z du microlevier. Lors du balayage en X et en Y du spécimen fixé à l'extrémité d'un tube piézo-électrique, la pointe étant en contact avec la surface, les variations d'intensité entre les deux quadrants du photodiode sont alors utilisées pour créer point par point une image.

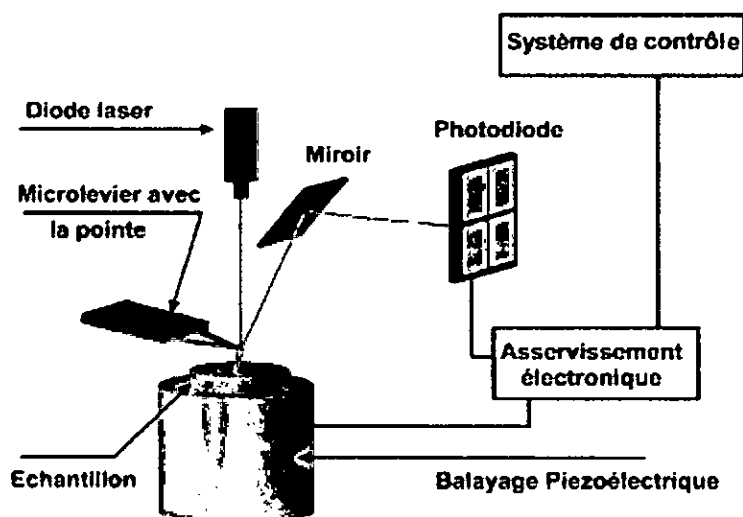


Fig. 3.12 : Principe de la microscopie à force atomique [55]

Avant de présenter les différents modes de fonctionnement de l'AFM nous allons rappeler quelques définitions sur les forces d'interaction entre une pointe et une surface.

### 3.5.3 Les forces d'interaction entre une pointe et une surface

Les forces qui agissent entre une pointe d'AFM et une surface, distances de quelques nanomètres, se classent en trois groupes: les forces de Van der Waals, les force de répulsion et les forces de capillaires.

#### 3.5.3.1 Force de van der Waals:

Les forces de Van der Waals apparaissent pour une faible distance pointe-surface (de l'orde du nm) et produisent une faible intéraction. Elles sont attractives et trouvent leur origine dans les interactions dipole-dipole. Sous atmosphère normale ou dans le vide, la force de van der Waals est typiquement de l'ordre de  $10^{-9}$  N, mais est réduite à  $10^{-10}$  N ou  $10^{-11}$  N en milieu liquide.

#### 3.5.3.2 Force de répulsion

Les forces de répulsion, dites aussi forces coulombiennes, apparaissent pour de petites distances pointe-surface (inférieure au nanomètre) et résultent des interactions entre nuages électroniques point-surface.

La plupart des images topographiques obtenues quand la pointe est en contact avec la surface résultent donc de cette répulsion, et c'est cette dépendance forte en fonction de la distance qui a permis d'obtenir des images à la résolution atomique. Cette force a été calculée, elle est égale respectivement à  $10^{-8}$  et  $10^{-9}$  N pour des systèmes pointe-échantillon du type C-C et Si-Si [80].

#### 3.5.3.3 Force de capillarité

La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante conduit à la formation d'une fine couche d'eau sur les surfaces. Lorsque la distance pointe-surface est comprise entre 10 et 200 nm, il se forme alors un ménisque d'eau entre la pointe et la surface. La force en résultant est attractive. On peut éliminer ces forces de capillarité en travaillant en atmosphère contrôlée sèche, ou sous vide ou encore en solution.

Les forces d'interaction pointe-surface peuvent être également d'origine électrostatique, électromagnétique, chimique, fortement,.....

### 3.5.4 Les modes d'imagerie de l'AFM

Comme nous l'avons déjà dit ci-dessus, les forces d'interactions sont diverses et les modes de fonctionnement de l'AFM en dépendent. Nous nous limiterons à deux classes de forces d'interaction: attraction due aux forces de van der Waals et répulsion entre nuages électroniques. A partir de ces deux types d'interactions ont été développés deux types de microscope à force atomique: le microscope à force atomique "résonnant" et le microscope à force atomique "répulsif".

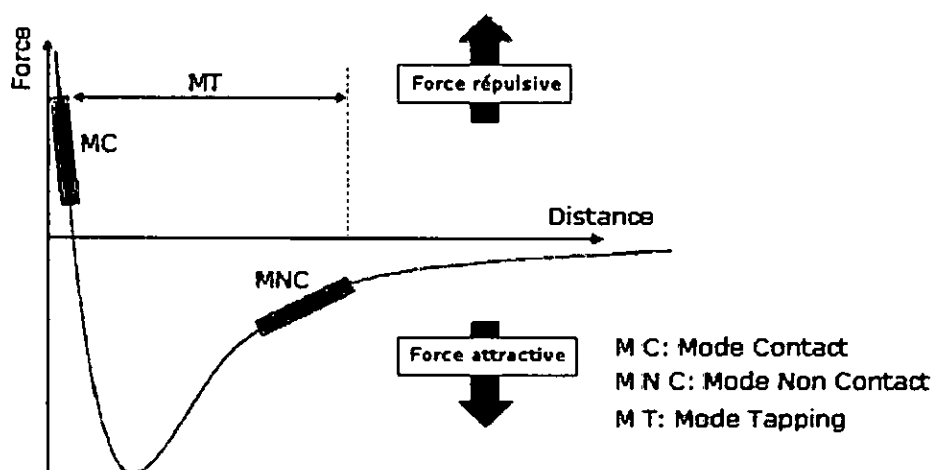


Fig.3.13 : Les trois modes principaux de fonctionnement sont associés à deux domaines d'interactions pointe-échantillon différents.

#### 3.5.4.1 Le mode contact

Quand le contact est établi entre la pointe et l'échantillon, la force d'interaction est responsable de la déflexion du microlevier de façon quasi-statique selon la loi de Hooke  $F = kd$ , déflexion qui est directement mesurée. La plupart des images topographiques sont obtenues dans ce mode de fonctionnement, généralement lorsque l'interaction est gouvernée majoritairement par les forces répulsives. Deux façons principales d'obtenir des images sont utilisées : le mode "force constante" et le mode "déflexion variable ou hauteur constante"[74].

- Le mode à force constante c'est le mode le plus utilisé en microscopie à force atomique. Les conditions de force constantes sont obtenues en maintenant la position du microlevier immobile grâce à un circuit d'asservissement agissant sur la tension  $V_z$  de la céramique piézoélectrique. La topographie de la surface est ainsi obtenue de façon précise puisque les variations de la tension  $V_z$  du tube piézo-électrique sont directement proportionnelles aux variations de hauteur de la surface.

- Le mode à hauteur constante ou la position verticale du tube piézoélectrique reste fixe (d'où le nom du mode), l'image se faisant à partir des variations sur la photodiode. Ce mode est plus adaptée aux échantillons peu rugueux et permet un balayage plus rapide [81].

#### 3.5.4.2 *Le mode non contact*

Nous avons vu précédemment qu'en mode contact l'interaction entre l'échantillon et la pointe est dominée par les forces interatomiques répulsives à courte distance. En éloignant la pointe de l'échantillon jusqu'à une distance de 10 à 100 nm, seules les forces de plus longue portée, telles que les forces magnétique, électrostatique et attractives de van der Waals peuvent être mesurées. Ces forces étant beaucoup plus faibles que les forces répulsives, la méthode de détection sont différente. Le microlevier est maintenant soumis à une oscillation forcée à sa fréquence de résonance à l'aide d'un petit élément piézo-électrique sur lequel il est fixé [81]. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en Z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface.

#### 3.5.4.3 *Le mode contact intermittent ou mode "tapping"*

Dans ce mode la pointe oscille à la fréquence de résonance du microlevier mais, contrairement au mode résonnant, elle entre en contact de façon discontinue avec la surface en la "tapottant". La majeure partie du temps la pointe ne touche pas la surface et dans ces conditions le passage d'un point à un autre s'effectue sans qu'il y ait d'effet de torsion du microlevier. L'effet de friction disparaît complètement et il est alors possible d'examiner les échantillons mous en évitant leur détérioration causée par le frottement de la pointe. D'excellentes images de polymères ou d'échantillons biologiques ont pu être obtenues grâce à ce mode de fonctionnement [74].

#### 3.5.5 **Avantages et inconvénients de l'AFM**

Les avantages et les inconvénients de l'AFM sont résumés dans les points suivants [55]

##### *Avantages*

- Résolution nanométrique.
- Appariel peu encombrant.
- Possibilités de mesue sur différents Matériaux (conducteurs, isolants, biologiques.....).

**Inconvénients**

- Champ réduit dans la pratique (10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$ ).
- Temps de mesure relativement long (10 à 30 minutes).
- Présence d'artifacts dans l'image (due à la forme de la pointe, l'usure de la pointe,...)
- Usure rapide de la pointe (besoin de la changer pour chaque mesure.)

**3.5.6 Protocole**

Cette technique de caractérisation permet d'étudier différentes propriétés du matériau telles que la topographie et la dureté, le magnétisme, etc.... Cependant, dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons uniquement à l'acquisition de la topographie de nos échantillons ainsi qu'au calcul de la rugosité de surface. Cette analyse a été effectuée au laboratoire InESS à l'université de Louis Pasteur de Strasbourg, par un microscope de type Nanoscope Multimode de la société Veeco Instruments au laboratoire InESS. Le microscope est utilisé avec le mode contact, caractérisé par une résolution entre 1 et 5 nm.

Le positionnement de l'échantillon, dans le microscope, se fait manuellement à l'aide d'une lunette, donc on ne peut pas définir clairement la zone à étudier.



*CHAPITRE 4*

*RESULTATS EXPERIMENTAUX  
ET DISCUSSIONS*

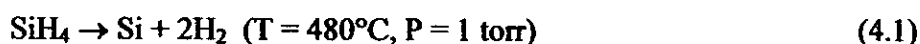
## 4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à nos propres résultats expérimentaux sur la cristallisation des couches minces de silicium amorphe obtenus par LPCVD et cristallisée au moyen d'une impulsion laser XeCl de longue durée (200 ns). Nous analyserons la microstructure des couches cristallisées ( taille et orientation des grains, densité des défauts, qualité cristalline des couches, l'état de contrainte, la morphologie des couches (particulièrement la rugosité de surface) et la présence d'hydrogène et d'oxygène dans les couches) avec le paramètre du recuit laser retenu dans cette étude.

### 4.1.1 Nature des échantillons

Les échantillons qui ont fait l'objet de cette étude, sont composés d'une couche de a-Si d'une épaisseur de 80 nm déposée sur un substrat de quartz amorphe de 2 mm d'épaisseur. Le dépôt est obtenu par LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) élaborer à l'Université de Louis Pasteur de Strasbourg. Cette méthode consiste à décomposer les molécules du gaz réactif par voie thermique sous basse pression.

La couche de a-Si est obtenue par un précurseur gazeux (le silane  $\text{SiH}_4$ ) qui réagit sur le substrat de quartz. Le substrat est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique. Le mécanisme de dépôt à partir du silane est décrit par la réaction globale suivante :



Cette méthode permet d'obtenir des dépôts de bonne uniformité (en épaisseur) et faiblement contaminés sur des objets de formes diverses.

Comme on utilise des gaz à base d'hydrogène, une concentration de ces atomes, d'environ 10 %, se trouve dans la couche de silicium amorphe. Or, sous l'effet d'un recuit, ces atomes exodiffusent de manière "explosive" et dégradent les caractéristiques morphologiques de la couche de silicium qui devient inutilisable. C'est pourquoi une opération de déshydrogénation doit être prévue avant tout processus de cristallisation. Les échantillons analysés ont subi une déshydrogénation de deux heures à une température de  $T \sim 450^\circ\text{C}$ .

### 4.1.2 Nature de substrat-Choix de substrat

Le choix du substrat est fondamental et doit être fait en fonction des considérations théoriques et pratiques qui peuvent influencer sur les propriétés des couches minces après dé-

-pôt et après recuit:

- Coefficient de dilatation thermique voisin de celui du silicium
- Réactivité chimique minimale avec le milieu environnant dans des conditions physico-chimiques nécessaires à la réalisation de recuit.

Le choix du quartz comme substrat est justifié par les propriétés, depuis longtemps étudiées, de l'interface silicium/quartz. De plus les propriétés thermiques, chimiques et mécaniques sont compatibles avec les procédés industriels.

Le quartz présente un ensemble de propriétés que l'on ne trouve réunies dans un aucun matériau. Nous pouvons en citer:

- Légèreté
- Très grande dureté
- Tenue aux températures élevées et aux chocs thermiques
- Coefficient de dilatation très faible
- Excellente isolation électrique
- Très grande pureté chimique
- Grande résistance à la corrosion

La surface du substrat, sur laquelle s'effectue le dépôt doit être propre. Ce nettoyage se fait par polissage mécanique et décapage chimique qui constituent une étape essentielle pour la qualité des couches de silicium amorphe obtenues et conditionnent en partie les propriétés du silicium cristallisé.

#### 4.1.3 Recuit laser subis par nos échantillons

Les couches minces de silicium amorphe déposées sur le quartz ont été recuites à l'aide d'un laser à excimère XeCl, gamme VEL de la société SOPRA, ce type de laser caractérisé par une longueur d'onde de 308 nm, et par une durée d'impulsion de 200 ns.

Tous les traitements laser ont été effectués à l'air et à température ambiante sur une série composée de cinq échantillons recuits aux différentes densités d'énergie avec un seul impact laser (1 shot) suivant les indications du tableau 4.1.

Tableau 4.1: Valeurs des fluences laser utilisées dans le recuit de nos échantillons

	Ech 01	Ech 02	Ech 03	Ech 04	Ech 05	Ech 06
$E_L$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	Non recuit	320	610	650	700	750

#### 4.1.4 Moyen de caractérisation

Les moyens de caractérisation utilisée lors de passage de l'état amorphe (avant recuit) à l'état poly-cristallin (après le recuit) se fait par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman (SR), la spectroscopie infrarouge (SIR) et la microscopie à force atomique (AFM).

#### 4.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Dans cette partie, nous allons étudier la cristallisation des couches de a-Si/quartz par diffraction des rayons X, en utilisant un diffractomètre de poudre avec un montage de Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ). Les mesures par DRX permettent d'avoir des informations sur l'évolution de la taille des grains ainsi que les directions de croissance cristallographiques dans nos échantillons recuits aux différentes densités d'énergie.

Dans le cas du silicium cristallin, les cinq premières raies de diffraction sont les plus intenses, et les réflexions correspondantes sont (111), (220), (311), (400), et (331), les angles  $2\theta$  correspondants sont reportés dans le tableau suivant selon les valeurs données par la fiche ASTM [82].

Tableau 4.2 : Angles de diffraction  $2\theta$  et les rapports  $I_{hkl} / I_{111}$  pour les cinq premières raies de c-Si

hkl	111	220	311	400	331
$2\theta$ (°)	28,443°	47,303°	56,123°	69,131°	76,377°
$I_{hkl} / I_{111}$	1	0,55	0,33	0,6	0,11

En ce qui nous concerne, c'est-à-dire dans le cas du silicium cristallisé (silicium polycristallin), seules les trois premières raies de diffraction sont détectables: pour chacune d'elles, l'intensité diffractée en fonction de  $2\theta$ , est enregistrée.

#### 4.2.1 Echantillon non recuit

Le spectre DRX de l'échantillon non irradiée (figure 4.1) ne montre aucun pic de diffraction caractéristique de l'état cristallin du silicium. Donc nous concluons que avant le recuit laser les échantillons sont dans la phase amorphe ou avec une partie négligeable de la phase cristalline.

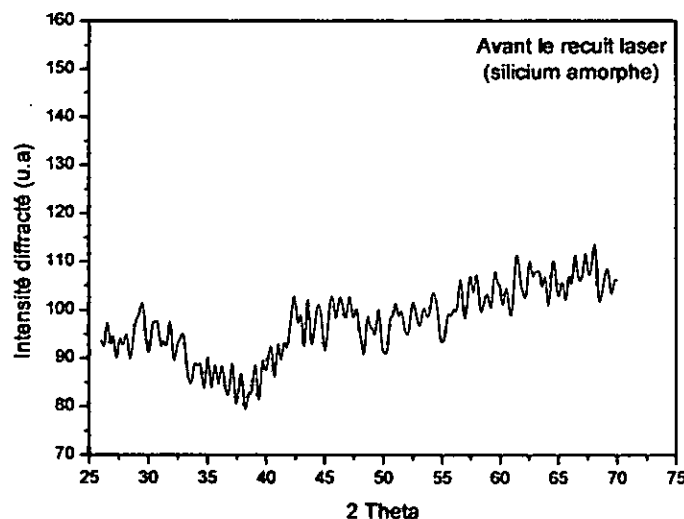


Fig. 4.1: Spectre DRX d'un échantillon non recuit (silicium amorphe)

#### 4.2.2 Echantillons recuits

L'analyse par DRX de la série des échantillons irradiée (figure 4.2) avec le laser XeCl de longue durée d'impulsion montre l'évolution de trois pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline de silicium, et qui suggère que les films deviennent poly-cristallins.

Pour la comparaison entre le balayage DRX de la série irradiée, on note que l'intensité et le nombre des pics de diffraction varie selon la densité d'énergie du laser XeCl, d'après la figure 4.2.

L'irradiation de l'échantillon à une densité d'énergie de  $320 \text{ mJ/cm}^2$  (figure 4.2.a) entraîne l'apparition de deux pics de diffraction dont les maxima sont situés à une valeur bien définie de  $2\theta$ :  $28,5^\circ$ ,  $47,4^\circ$  correspondant aux familles des plans (111) et (220) respectivement. Cette énergie est définie comme énergie de seuil  $E_s$  ( $E_s$ : c'est la densité

d'énergie laser nécessaire pour fondre la surface du matériau sous irradiation) à partir de celle le a-Si est cristallisée. La connaissance de  $E_s$  est d'une grande importance pour l'application du laser au recuit des dispositifs électronique, plusieurs paramètres influent sur la valeur de ce seuil : le coefficient d'absorption et l'épaisseur de la couche (amorphe) , la longueur d'onde ainsi que la forme et la durée de l'impulsion.

Plus la densité d'énergie augmente plus en entraîne l'apparition d'autre pic de diffraction, cette situation a été observée dans un échantillon irradié avec une fluence laser de  $610 \text{ mJ/cm}^2$  (figure 4.2.b), le spectre DRX correspond révèle l'apparition de trois pics de diffraction, dont les maxima sont situés à une valeur bien définie de  $2\theta$ :  $28,5^\circ$ ,  $47,4^\circ$  et  $56,9^\circ$  correspondant aux familles des plans, (111), (220) et (311) respectivement. Les intensités diffractées dans la direction  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  sont plus faibles que celle diffractée selon la direction  $\langle 111 \rangle$  car le pouvoir réflecteur des plans (220) et (311) est plus faible que celui des plans (111). L'augmentation des intensités des pics donne une information sur l'augmentation de la taille des grains.

A partir de cette fluence laser ( $E = 610 \text{ mJ/cm}^2$ ), plus la fluence laser augmente plus les intensités des pics de diffraction se diminuent (voir les spectres DRX de la figure 4.2. c, d, e des échantillons 4,5,6), et on observe aussi l'absence de deuxième pic situé à  $2\theta = 47,4^\circ$  dans l'échantillon 6 recuit avec une fluence laser de  $750 \text{ mJ/cm}^2$ .

La diminution de l'intensité des pics de diffraction indique que la taille des grains est diminuée lorsque la densité d'énergie dépasse une énergie critique dans notre cas qui égale à  $610 \text{ mJ/cm}^2$  appelé  $E_{SLG}$ .

Nous relierons l'augmentation ou la diminution de l'intensité des pics de diffraction avec une variation de la taille des grains, donc on peut constater l'effet de la densité d'énergie du laser sur la variation de la taille des grains :

- Pour une fluence laser inférieure à  $610 \text{ mJ/cm}^2$  : Plus la densité d'énergie laser augmente plus la taille de grain augmente
- Pour une fluence laser  $E = 610 \text{ mJ/cm}^2$  : On obtient des gros grains
- Pour une fluence laser supérieure à  $610 \text{ mJ/cm}^2$  : Plus la densité d'énergie laser augmente plus la taille de grain diminue (petit grain)

Nous confirmons ces résultats d'observation par un calcul de la taille moyenne des grains à partir de la formule de Debye-Scherrer.

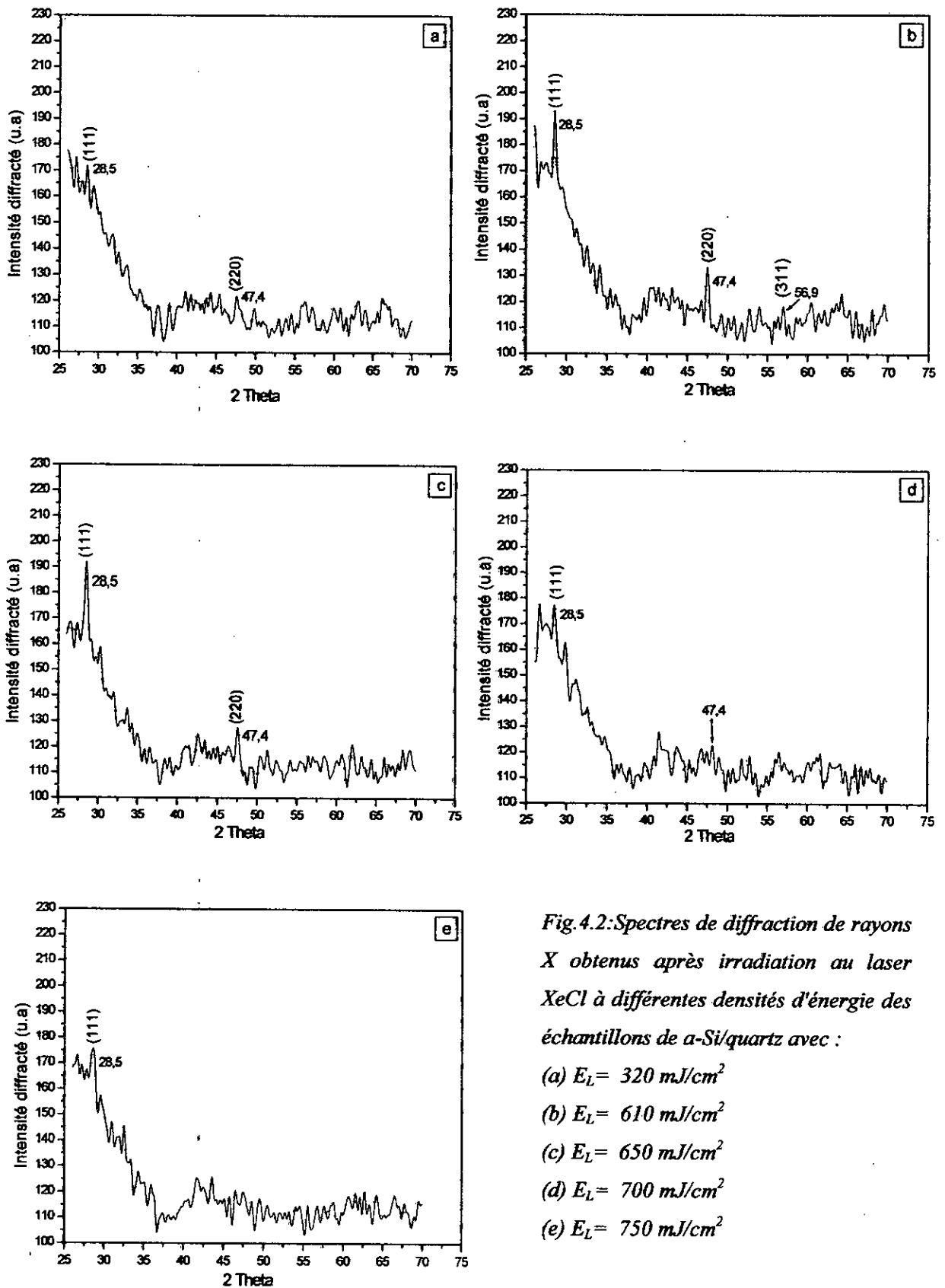


Fig.4.2: Spectres de diffraction de rayons X obtenus après irradiation au laser XeCl à différentes densités d'énergie des échantillons de  $\alpha$ -Si/quartz avec :

- (a)  $E_L = 320 \text{ mJ/cm}^2$
- (b)  $E_L = 610 \text{ mJ/cm}^2$
- (c)  $E_L = 650 \text{ mJ/cm}^2$
- (d)  $E_L = 700 \text{ mJ/cm}^2$
- (e)  $E_L = 750 \text{ mJ/cm}^2$

### 4.2.3 Grosseur des grains "relation de Debbye-Scherrer"

La diffraction des rayons X permet également de déterminer la grosseur de grain à partir de la formule de Debbye-Scherrer [83]. Pour faire ces calculs, nous utilisons la formule de Scherrer appliquée à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

$$L_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta_e (2\theta) \cos \theta_{hkl}} \quad (4.2)$$

Où  $L_{hkl}$  est la taille moyenne des cristallites dans une direction normale à la famille des plans (hkl).  $k$  est le facteur de forme, il vaut 0,9 pour des cristallites isotropes ou quasi isotropes.  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source des rayons X,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction de la raie (hkl).  $\beta_e$  est la largeur à mi-hauteur corrigée de la raie (hkl), telle que

$$\beta_e = (\beta^2 - \beta_0^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) mesurée à partir du spectre de diffraction.

$\beta_0$  est la largeur à mi-hauteur due à l'élargissement instrumental, et évaluée sur un monocristal de silicium.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de la largeur à mi-hauteur et la taille moyenne des grains de nos échantillons mesurée dans la direction  $\langle 111 \rangle$  pour les différentes densités d'énergie laser.

Tableau 4.3: Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la densité d'énergie

$E_L$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	320	610	650	700	750
FWHM	0,427	<u>0,295</u>	0,368	0,535	0,781
(°)	± 0,027	± 0,005	± 0,018	± 0,026	± 0,053
$L_{111}$ (Å°)	192,04	<u>277,96</u>	222,82	154,71	104,99



La variation de la taille moyenne des grains en fonction de la densité d'énergie est montrée sur la figure 4.3, où on observe que dans le régime de la fusion partielle (partial melting) ( $320 \sim 610 \text{ mJ/cm}^2$ ), la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la densité d'énergie, et atteint une valeur maximale dans le régime de la fusion proche complète à une densité d'énergie égale à  $610 \text{ mJ/cm}^2$ , puis dans le régime de la fusion complète (complete melting) ( $> 610 \text{ mJ/cm}^2$ ), il est remarquable que la taille des grains diminue lorsque la densité d'énergie augmente.

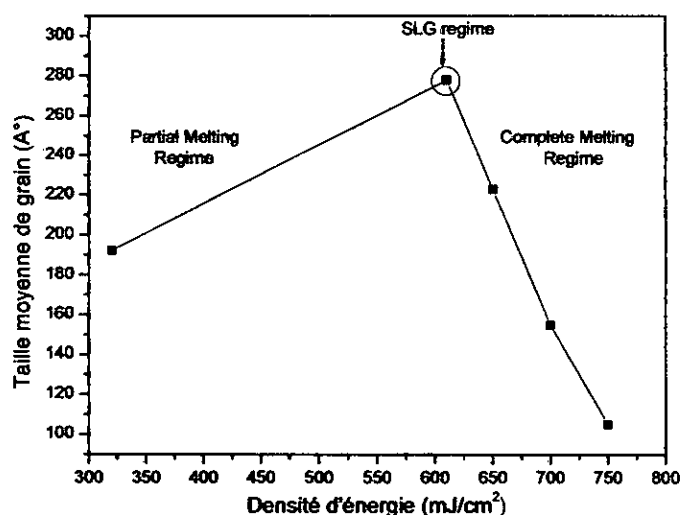


Fig. 4.3: Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la densité d'énergie mesurée à partir de la formule de Debbye – Scherrer dans la direction  $\langle 111 \rangle$

Donc les trois régimes de cristallisation sont clairement discernables dans cette étude. Ce résultat est en bon accord avec celle de la littérature, et surtout les travaux des auteurs [2][3][46][55] dans ce domaine.

#### 4.2.4 Facteur d'orientation et l'orientation préférentielle

En admettant que la partie irradiée par le faisceau de rayons X de l'échantillon contienne un très grand nombre de cristallites à orientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi un certain nombre qui présente au faisceau une famille de plans (hkl) donnés, sous une incidence  $\theta$  compatible avec une réflexion sélective d'ordre  $n$ . L'intensité des pics  $I_{hkl}$  est donc proportionnelle au nombre de plans (hkl) orientés suivant l'angle  $\theta$ . Nous avons mesuré la hauteur des pics  $I_{111}$ ,  $I_{220}$  et  $I_{311}$ , puis calculé les rapports  $R_1 = I_{111} / I_{111}$ ,  $R_2 = I_{220} / I_{111}$ ,  $R_3 = I_{311} / I_{111}$ . Ces rapports ont été comparés aux valeurs théoriques donnée par la fiche ASTM.

Tableau 4.4: Rapports  $I_{hkl}/I_{111}$  pour les différentes fluences laser

$E_L$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	320	610	650	700	750
$R_1 = I_{111}/I_{111}$	1	1	1	1	1
$R_2 = I_{220}/I_{111}$	0,51	0,58	0,53	0,50	0,45
$R_3 = I_{311}/I_{111}$	-	0,27	-	-	-

Nous constatons que les valeurs de  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont inférieures ou égale aux valeurs théoriques 1, 0,55, 0,33 respectivement données par la fiche ASTM, ce qui montre que la direction  $\langle 111 \rangle$  est commune à la majorité des grains, et permet aussi de dire que la cristallisation de silicium amorphe par laser excimère (XeCl) est produite sans texture.

Les couches cristallisées présentent donc une orientation préférentielle suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ . Cette orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$  a également été observée dans les couches de polysilicium obtenues par recuit thermique: elle correspond donc à une direction de croissance privilégiée.

### 4.3 Analyse par spectroscopie Raman (SR)

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation standard dans le domaine du silicium en couche mince, par conséquent, cette technique est employée dans ce travail pour la surveillance de la cristallinité. En effet, les différentes phases (amorphe, cristalline ou mélange) peut être déterminé à partir d'un spectre Raman. Actuellement cette technique est identifiée comme un outil puissant pour la mesure des contraintes existant dans les films de poly-silicium.

#### 4.3.1 Cas du silicium cristallin (référence)

La figure 4.4 montre le spectre Raman d'un cristal du silicium (c-Si) qui est utilisée comme référence. Le spectre révèle un seul pic étroit (sa largeur à mi-hauteur est égale à  $5,26 \text{ cm}^{-1}$ ) d'une forme Lorentzienne centré autour de la fréquence  $520 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la structure ordonnée du silicium cristallin, ce pic correspond à la position du mode transversal optique (TO) [84][85].

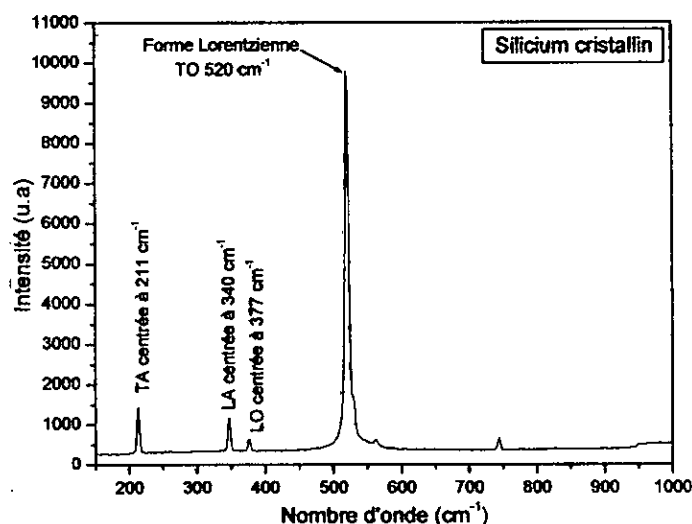


Fig.4.4: Spectre Raman d'un cristal de silicium (c-Si)

#### 4.3.2 Cas du silicium amorphe (non recuit)

Le spectre de l'échantillon non irradié (voir la figure 4.5) montre une bande large située à  $475 \text{ cm}^{-1}$  de faible intensité et dont la largeur à mi-hauteur vaut  $58,21 \text{ cm}^{-1}$ . Cette structure large, caractéristique d'un matériau amorphe, est habituellement interprétée en terme de destruction de la symétrie de transition du réseau qui conduit à la relaxation de la loi de conservation des moments. De ce fait, tous les phonons deviennent actifs et alors participer au processus de diffusion Raman, la structure observée représente parfaitement la densité d'états vibratoires à un phonon.

Dans le cas général, un spectre Raman de a-Si est caractérisé par quatre bande large localisé autour des fréquences  $160, 320, 380$  et  $480 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent respectivement aux mode transversal acoustique (TA), mode longitudinal acoustique (LA), ainsi qu'une partie de mode longitudinal optique (LO), et d'une manière plus importante, le mode transversal optique à ( $480 \text{ cm}^{-1}$ ) [86, 87]. Dans notre cas ces pics apparaissent aux fréquences  $211, 340, 377, 475 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ces pics du spectre sont très révélatrices du caractère désordonné du silicium amorphe.

Dans la littérature le pic qui est pris en considération pour assuré que la structure de a-Si est désordonnée est celui qui apparaît à la fréquence  $480 \text{ cm}^{-1}$  (TO). Ce pic est situé dans notre cas à une fréquence  $475 \text{ cm}^{-1}$ , ce décalage en fréquence est interprété en terme d'existence des contraintes interne dans les couches. Il est bien évidant à partir du spectre Raman que ce pic est large et peu intense et dont sa forme est Gaussien contrairement au pic

de c-Si (forme Lorentzienne), par conséquent il apparaît clairement le caractère amorphe de nos échantillons avant le recuit. Les pics situés à 530 et 560  $\text{cm}^{-1}$  sont des raies caractéristiques de laser d'Ar et ne sont pas liées à la structure de film [88].

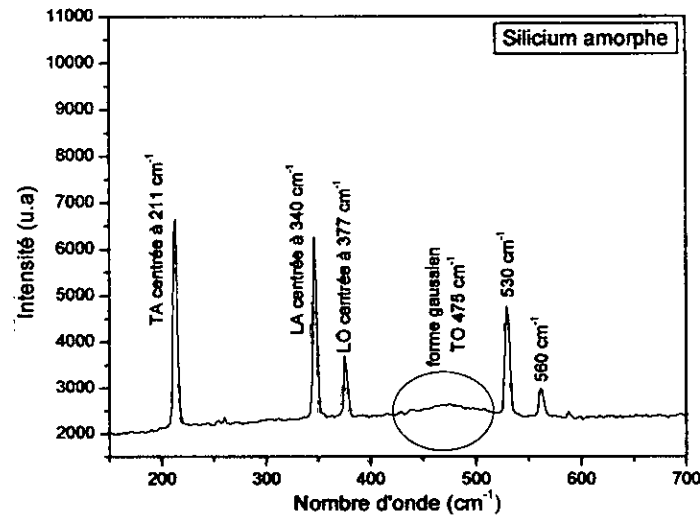


Fig.4.5: Spectre Raman d'un échantillon de a-Si (80nm)/quartz avant recuit par le laser XeCl (gamme VEL).

#### 4.3.2.1 Distorsion des angles de liaison

La largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  du pic TO centré autour de 475  $\text{cm}^{-1}$  est reliée à la valeur moyenne  $\Delta\theta$  de distorsion des angles de liaison. Plusieurs auteurs ont essayé d'établir une relation entre ces deux grandeurs mais aucun ne prétend avoir trouvé la relation fondamentale.

Dans ce paragraphe, nous avons donné deux relations reliées ces deux grandeurs, et par la suite, on calcule à partir de ces deux relations de distorsion des angles de liaison dans notre cas :

(1) en utilisant le potentiel de Born pour décrire les forces à l'échelle atomique, Beemann et al [89], arrivent à la relation suivante :

$$\frac{\Gamma}{2} \approx 3,2 \times \Delta\theta + 7,4 \quad , \text{Donc, } \Delta\theta \approx \frac{\frac{\Gamma}{2} - 7,4}{3,2} \quad (4.4)$$

Dans laquelle  $\Gamma$  est exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  et  $\Delta\theta$  en degrés.  $\Gamma/2$  est mesuré dans le domaine des grands nombres d'onde du pic TO dans le spectre Raman. La valeur de  $\Gamma/2$  obtenue dans notre cas est égale à 29,105  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à des valeurs de  $\Delta\theta$  de 6,78°.

(2) Tsu et al [90], ont utilisé une approche différente, basée sur le potentiel de Keating et les paramètres obtenus à partir de la déformation du c-Si et ils trouvent :

$$\frac{\Gamma}{2} \approx \left[ (3,37 \times \Delta\theta)^2 + 16^2 \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$$\text{Donc : } \Delta\theta \approx \frac{\left( \left( \frac{\Gamma}{2} \right)^2 - 16^2 \right)^{1/2}}{3,37} \quad (4.6)$$

La valeur de  $\Gamma/2$  obtenue correspond à une distorsion des angles de liaison dans les couches de silicium amorphe est  $\Delta\theta$  égale à  $7,21^\circ$

Cette faible valeur de distorsion des angles de liaison dans notre cas par rapport à celle de la littérature ( $7,7$  à  $10,5^\circ$  [1]), est interprétée par l'existence des germes cristallins. Ces germes cristallins sont formés pendant la croissance de la couche amorphe, à cause de la température de dépôt utilisée.

#### 4.3.3 Cas des échantillons recuits : Effet de la densité d'énergie

La figure 4.6 montre les spectres Raman des échantillons de a-Si (80nm)/quartz après irradiation par le laser XeCl à différentes densités d'énergie: 320, 610, 650, 700, et 750  $\text{mJ/cm}^2$  respectivement.

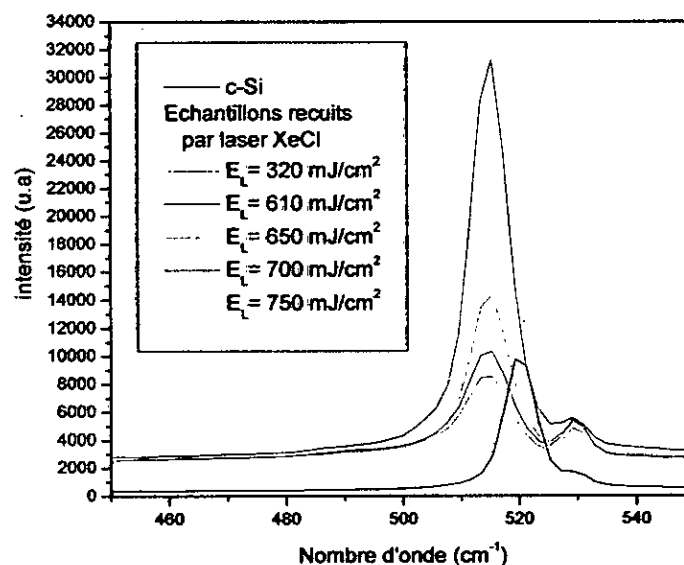


Fig.4.6 : Spectres Raman des échantillons de a-Si /quartz après recuit laser XeCl à différentes fluences.

Pour l'échantillon irradié à  $320 \text{ mJ/cm}^2$  (Ech 2) on note l'apparition d'un pic plus intense et moins large par rapport à celui de l'amorphe ( $475 \text{ cm}^{-1}$ ), située à  $\sim 514 \text{ cm}^{-1}$ . Ce signal dû à la cristallisation d'une pellicule mince superficielle du a-Si sous l'impact de l'impulsion laser excitatrice. Donc la densité d'énergie de seuil correspondant à l'apparition d'un polycristal en surface est égale à  $E_s = 320 \text{ mJ/cm}^2$ .

Lorsque la densité d'énergie incidente atteint  $610 \text{ mJ/cm}^2$ , le spectre Raman de l'échantillon considérée (Ech 3) subit des modifications caractéristiques du recuit laser des matériaux amorphes consistant en une augmentation considérable de l'intensité et de l'énergie ( $515 \text{ cm}^{-1}$ ) de la structure associée à la zone cristallisée ainsi qu'en un rétrécissement de sa largeur à mi-hauteur qui vaut ( $6,27 \text{ cm}^{-1}$ ).

Lorsque la densité d'énergie incidente dépasse une valeur critique ( $610 \text{ mJ/cm}^2$ ). Les spectres Raman des échantillons 4, 5 et 6 seront moins intenses et plus large respectivement. Plus la fluence laser augmente plus le pic sera moins intense et plus large.

D'une manière générale, les pics Raman représenté dans la figure 4.6 indiquent que la microstructure change de l'état amorphe (a-Si) à l'état polycristallin (poly-Si), parce que les pics Raman sont centrés à une fréquence de  $510 - 520 \text{ cm}^{-1}$ [91], ainsi que l'intensité des pics Raman augmente avec l'augmentation de la densité d'énergie, et atteint un état de saturation, puis l'intensité va diminuer pour des densités d'énergie supérieure à  $610 \text{ mJ/cm}^2$ .

Nous relierons l'intensité du pic à une fraction cristalline du polysilicium formée, et nous associons la diminution ou l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic à une variation de la taille des grains.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la largeur à mi-hauteur de nos échantillons. Ces valeurs sont tracées en fonction de la densité d'énergie voir la figure 4.7.

Tableau 4.5 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la densité d'énergie

$E_L$ ( $\text{mJ/cm}^2$ )	320	610	650	700	750
FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	7,55	<u>6,27</u>	6,50	7,41	7,67

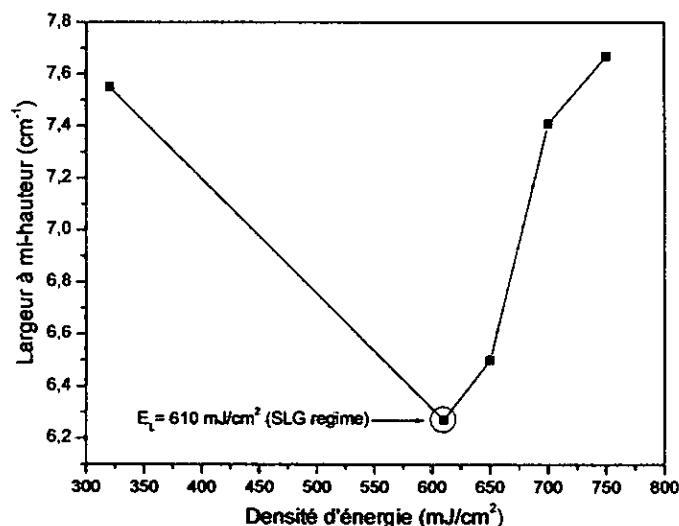


Fig.4.7 : Evolution de FWHM des pics Raman en fonction de la densité d'énergie du laser XeCl ( 308nm, 200 ns)

La figure 4.7 montre l'évolution de FWHM des spectres Raman pour les films de polysilicium obtenus par cristallisation laser (XeCl). La largeur à mi-hauteur diminue avec l'augmentation de la densité d'énergie, et atteint une valeur minimale à une densité d'énergie laser égale à 610 mJ/cm<sup>2</sup>, à partir de cette fluence laser on observe une augmentation de FWHM des pics Raman avec l'augmentation de la densité d'énergie. Cette différence peut être interprétée; soit aux effets d'élargissement des grains, soit à l'existence des contraintes internes dans les couches minces [91, 92]. Donc on obtient une meilleure taille des grains avec une faible densité des défauts dans l'échantillon 3 recuit à une densité d'énergie égale à 610 mJ/cm<sup>2</sup>. La plus grande largeur du pic, par rapport au silicium monocristallin est due aux défauts cristallins et la distribution non uniforme de la contrainte [17]. Ce résultat confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

Pour calculer la fraction cristalline de nos échantillons, on utilise l'équation suivante [93]:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + \gamma I_a} \quad (4.7)$$

Dans cette équation  $I_a$  est l'intensité du pic Raman de l'amorphe, et  $I_c$  sont les intensités des pics Raman de poly-Si.  $\gamma = 0,8$  [94] est un facteur de correction dû à la différence entre le mode transversal de la phase amorphe et de la phase cristalline.

D'après les résultats Raman présentés dans la figure 4.6, nos couches ne contiennent plus de phase amorphe après la cristallisation laser, puisque le pic à un nombre d'onde de  $475 \text{ cm}^{-1}$  n'apparaît plus dans les spectres Raman des couches cristallisées.

Donc la fraction cristalline des films de poly-Si préparés par cristallisation laser XeCl (308 nm, 200 ns) est approximativement 100 % parce que l'intensité de la phase amorphe observée dans les spectres Raman est très faible.

Mais il est bien évident à partir des spectres Raman que l'intensité du pic Raman de l'échantillon 3 est très supérieure aux autres, donc on obtient une meilleure qualité cristalline pour une fluence laser de  $610 \text{ mJ/cm}^2$

Finalement on peut conclure que les changements essentiels observés sur les spectres Raman, pour les échantillons irradiés à différentes densités d'énergie par le laser XeCl (308 nm, 200 ns), sont des variations de l'intensité des pics, ainsi que des variations au niveau de la largeur à mi-hauteur et sans oublier le décalage du pic Raman de polysilicium par rapport au pic de référence, ce décalage du pic est interprété en terme des contraintes existant dans les couches.

#### 4.3.4 Effet des contraintes

Les origines des contraintes dans les couches minces sont différentes; telle que le processus de formation de film, ainsi que les étapes du traitement thermique, les défauts dans la matrice cristalline (dislocation et joint de grain) ou, la microstructure de la couche (taille des grains et leur orientation).

Dans ce paragraphe, des mesures sur les spectres Raman ont été exécutées pour évaluer les valeurs des contraintes existant dans les films de silicium polycristallin obtenus par cristallisation laser. Suivant les indications de la figure 4.6, en employant le décalage de la fréquence du pic Raman de poly-Si cristallisée, pour déterminer le niveau de contrainte, en appliquant la formule théorique d'Anastasskis [17, 93].

$$\begin{aligned} \sigma &= -250 (\text{MPa} \cdot \text{cm}) \times \Delta\omega (\text{cm}^{-1}) \\ \Delta\omega &= \omega_{\text{PC}} - \omega_{\text{MC}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Le tableau ci-dessous montre les valeurs de  $\Delta\omega$  et  $\sigma$  de nos échantillons calculées à partir des spectres Raman, puis nous avons tracé l'évolution des contraintes en fonction de la densité d'énergie.



Tableau 4.6 : Valeurs des contraintes des films de poly-si en fonction de la fluence laser.

$E_L$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	320	610	650	700	750
Centre du pic (cm <sup>-1</sup> )	514,27	514,99	514,84	514,53	514,35
$\Delta\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	5,73	5,01	5,16	5,47	5,65
$\sigma$ (MPa)	1432,5	<u>1252,5</u>	1290	1367,5	1412,5

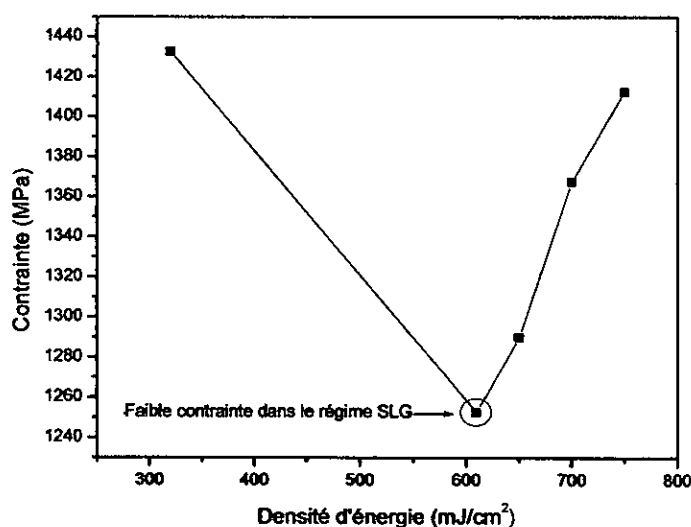


Fig.4.8 : Variation des contraintes en fonction de la densité d'énergie pour des films de poly-Si obtenus par cristallisation par laser XeCl (VEL)

La figure 4.8 montre l'allure des contraintes de nos échantillons, calculée à partir des spectres Raman. Donc nous vérifions que les films sont soumis à des contraintes de tension pour toutes les fluences laser utilisées dans cette étude. Nous observons aussi que les contraintes varient inversement avec la densité d'énergie dans le régime de la fusion partielle, et atteint une faible valeur (1252,5 MP) pour une densité d'énergie égale à 610 mJ/cm<sup>2</sup>. Donc on peut dire que plus la densité d'énergie augmente plus la contrainte est relâchée, dans cette partie le relâchement des contraintes dû à l'augmentation de la taille des grains qui est reliée directement à la diminution du volume de joint de grain. A partir de cette fluence laser l'augmentation des contraintes est dû principalement à l'augmentation du volume et le

nombre des joints de grains et les défauts cristallins existant dans nos films, ce résultat est en bon accord avec celle de la référence [93].

Comme nous avons dit précédemment, le déplacement en fréquence du pic de poly-Si par rapport à celui de référence ( $520 \text{ cm}^{-1}$ ) est interprété soit:

- 1- A l'existence des contraintes internes dans les films de poly-Si.
- 2- Aux effets d'élargissement de la taille des grains des cristallites formées.

Pour cela on pose la question suivante: quelle est l'origine de décalage des pics Raman observés dans notre cas ?

Nous rejetons l'interprétation selon laquelle le décalage en fréquence du pic Raman, serait dû aux contraintes, pour deux raisons:

- 1- Peray et al [95] a constaté que les déplacements en fréquence pour des structures Si/SiO<sub>2</sub> et Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont de même signe.
- 2- Sinke et al [96] ont montré que le décalage en fréquence du pic Raman lié aux contraintes thermiques ne peut excéder  $1-1,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous affirmons donc que le décalage du pic Raman observé après recuit laser est dû à l'effet de taille des grains.

## 4.4 Analyse par spectroscopie Infrarouge (SIR)

### 4.4.1 Introduction

Jusqu'à présent les techniques d'analyses utilisées sont plus particulièrement adaptées à la caractérisation de changement de phase d'un état amorphe à un état polycristallin, mais ne donne aucune information concernant les liaisons chimiques présents dans nos échantillons lorsque ceux-ci sont présents aux faibles proportions. L'analyse des couches par IR peut nous permettre d'accéder à des informations concernant la présence de certains composés chimiques (H, O,...) comme c'est le cas dans nos matrices.

Avant tous, une recherche bibliographique a été réalisée afin d'assurer une meilleur identification des différentes bandes d'absorption des spectres IR de nos échantillons.

Les couches de silicium sont obtenues à partir d'un précurseur contient l'hydrogène (le silane), une concentration de ces atomes peut être existé dans nos échantillons avant le recuit

laser et même possible après le recuit. Plus d'hydrogène, il est possible de trouver d'autre impuretés chimiques comme l'oxygène et le carbone,...

Dans le réseau a-Si l'hydrogène peut être lié sous des formes différentes. Il peut se trouver sous forme interstitielle, sous forme moléculaire ou même sous forme d'agrégats.

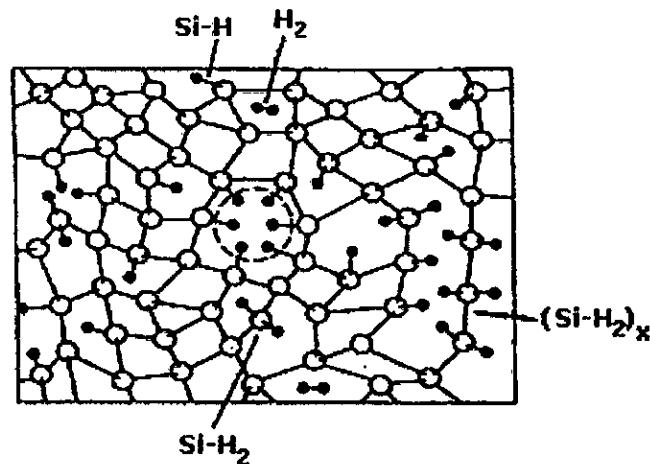


Fig.4.9: Configurations structurales possibles de l'hydrogène dans un réseau de a-Si [97]

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées dans le but de connaître l'environnement local du silicium amorphe afin de pouvoir interpréter le spectre d'absorption infrarouge de ce matériau. Le tableau 4.7 résume les différents modes de liaison recensés par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Tableau.4.7 : Les différents modes de vibration des liaisons Si-H et Si-O [97-102].

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Complexe	Mode de
630-670	$\text{SiH}_x$ ( $x = 1, 2, 3$ ) (nom Hydride)	Basculement (wagging)
780-800	Si-O-Si (O en interstitielle)	Elongation (stretching)
840-910	$\text{SiH}_x$ ( $x = 1, 2, 3$ )	Cisaillement (scissors)
940-1030	Si-O-Si	Elongation antisymétrique

940-1030	Si-O-Si (O en interstitielle)	Elongation antisymétrique (Asymmetric stretching)
1080-1250	Si-O	
1900	Si-H (Platelets)	
1980-2010	Si-H (Volume)	
2030	(Si-H) <sub>x</sub> (Platelets)	Elongation (stretching)
2080	Si-H (Surface)	
2110	Si-H <sub>2</sub> (Surface)	
2130	Si-H <sub>3</sub> (Surface)	
3000-3700	Si-OH	

#### 4.4.2 Attribution des bandes d'absorption – Analyse qualitative

Sur la figure 4.10 nous présentons les spectres d'absorption infrarouge pour les couches de a-Si de 80 nm d'épaisseur, déposée par LPCVD sur un substrat de quartz, avant et après le recuit par le laser XeCl (VEL). La comparaison avec les données de la littérature nous a permis de proposer les attributions reportées dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Résultats obtenus par l'analyse IR.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Identification des bandes d'absorptions
611, 635, 648	Si-H <sub>x</sub> (x = 1, 2, 3) (Basculement)
734,747	-
772, 789	Si-O-Si (Elongation)
994	Si-O-Si (Elongation antisymétrique)
1080, 1142, 1266	Si-O
1393	-
1599	δ OH (l'eau adsorbée en surface)
~ 1900	Si-H (Elongation)
2723	-
3576	Si-OH (nom: silanol) (Elongation)

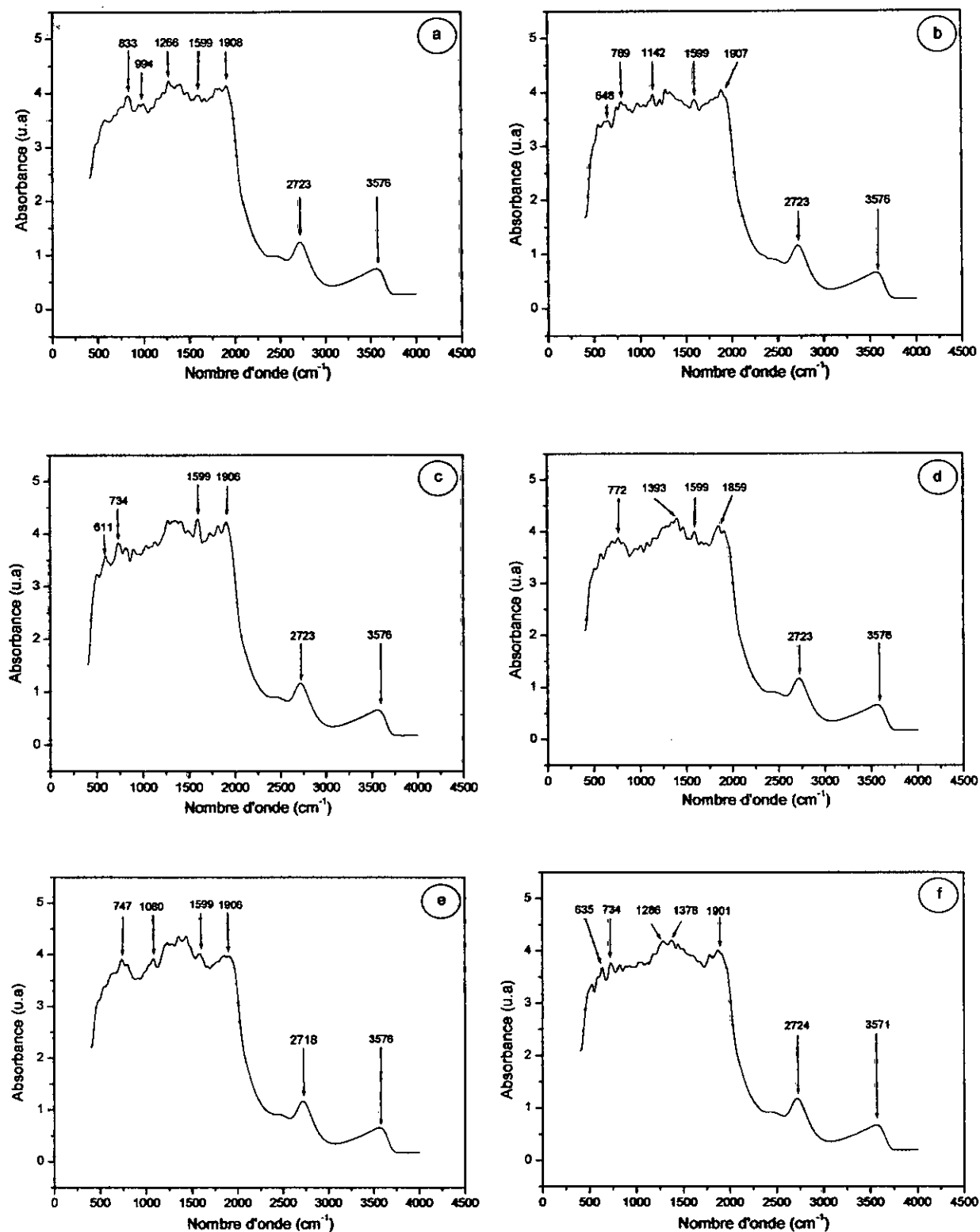


Fig.4.10 : Spectres d'absorption IR, (a) pour l'échantillon amorphe (non recuit), et les échantillons recuits avec: (b)  $E_L = 320 \text{ mJ/cm}^2$ , (c)  $E_L = 610 \text{ mJ/cm}^2$ , (d)  $E_L = 650 \text{ mJ/cm}^2$ , (e)  $E_L = 700 \text{ mJ/cm}^2$ , (f)  $E_L = 750 \text{ mJ/cm}^2$

En premier lieu, aucune différence majeure apparaît dans la position et la forme des bandes IR entre le spectre IR de la couche amorphe et celles cristallisées par différentes densités d'énergie laser, sauf dans la gamme des fréquences comprises entre  $600$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ , on peut observer l'effet de la densité d'énergie sur l'évolution de l'hydrogène, et même de l'oxygène.

Nos échantillons contiennent l'hydrogène en quantité très faible, les bandes caractéristiques de l'hydrogène dans nos échantillons se situent à  $635$ ,  $648$ ,  $611\text{ cm}^{-1}$  (observée clairement dans les spectres b, c, f) ces bandes correspondant aux vibrations de basculement de la liaison  $\text{SiH}_x$ , la configuration  $\text{SiH}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) prend dans la pratique les formes suivantes  $(\text{Si-H})$ ,  $(\text{Si-H})_n$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $(\text{Si-H}_2)_n$ ,  $\text{Si-H}_3$

Une autre bande caractéristique de l'hydrogène située à une fréquence égale à  $1900\text{ cm}^{-1}$  est observée pour tous les spectres IR. Cette bande correspond à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{Si-H}$ . L'évolution de cette bande avec les différentes densités d'énergie utilisées dans le recuit laser, est presque invisible, sauf pour les deux derniers spectres IR (e, f) recuits avec  $700$  et  $750\text{ mJ/cm}^2$  respectivement, où on observe une faible diminution de l'intensité de cette bande. Cette diminution est relié directement avec la diminution de la concentration de ces atomes (H) dans les couches, c'est-à-dire le processus du recuit laser provoque une désorption de l'hydrogène, le mécanisme de désorption de l'hydrogène par laser est schématisé dans la figure 4.11.

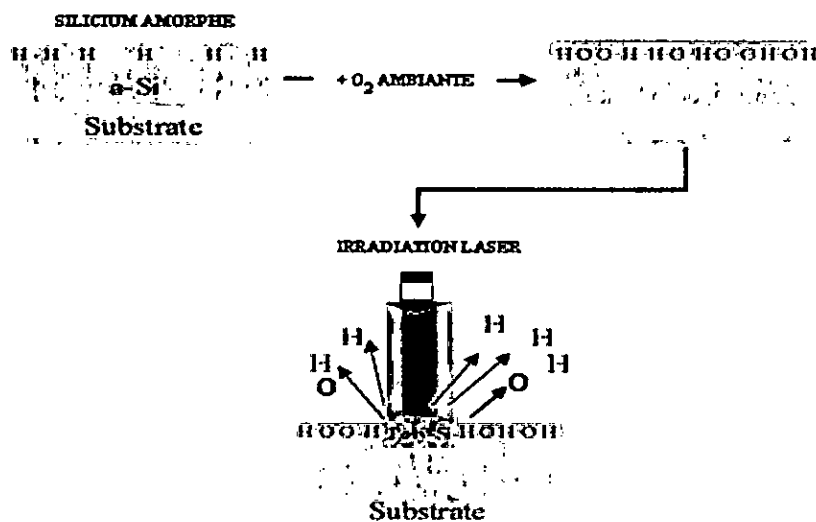


Fig.4.11: Description schématique du phénomène de désorption partielle de l'hydrogène au cours du recuit laser

Les deux bandes à  $772\text{ cm}^{-1}$  (d),  $789\text{ cm}^{-1}$  (b) correspondant à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{Si-O-Si}$  (O positionnée dans un site interstitielle). La même configuration a été

observée dans le spectre IR de l'amorphe mais celle-ci apparaît à  $994\text{ cm}^{-1}$  puisque le mode de vibration est changé (élongation antisymétrique). La faible intensité de ces bandes confirme la présence de l'oxygène avec une faible quantité, ceci explique l'absence de ces bandes dans les autres spectres, en plus de cette configuration l'oxygène peut être liée avec l'atome de silicium par une autre façon (Si-O) cette situation a été trouvée dans les spectres IR b, e, f ces bandes sont localisées à des fréquences de  $1080, 1142, 1266\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Une autre bande fine et étroite de faible intensité, caractéristique de OH (l'eau adsorbée en surface) observée à  $1599\text{ cm}^{-1}$  pratiquement dans tous les spectres IR.

La bande observée pour tous les spectres autour de  $3576\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-OH, ce composé appelé « silanol ». Le résultat le plus intéressant que nous avons tiré dans ce cas, réside dans le fait qu'après recuit l'intensité de la bande caractéristique de Si-OH est diminuée lorsque la densité d'énergie augmente, ce qui nous conduit à dire que l'augmentation de la densité d'énergie entraîne une diminution de la concentration en OH (voir la figure 4.12). Ce résultat est similaire avec celle de la référence [98]

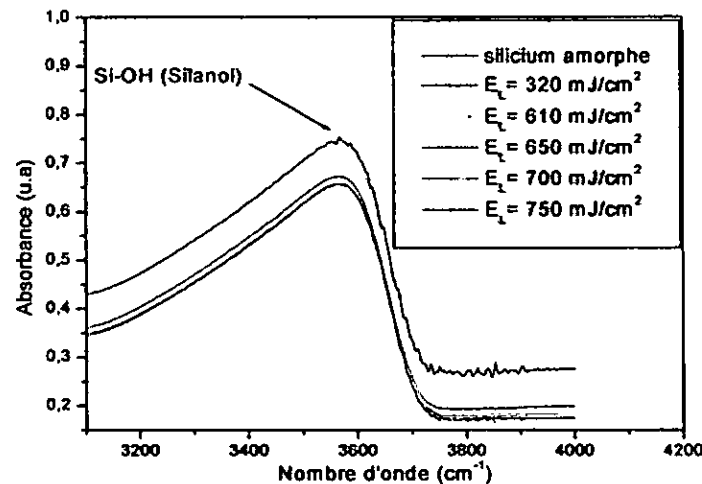


Fig.4.12: Evolution du pic caractéristique de Si-OH pour différents densité d'énergie

Les spectres IR obtenus mettent en évidence la présence des impuretés chimiques comme l'hydrogène et l'oxygène et plus particulièrement la formation de silanol (Si-OH), comme c'est le cas de cette étude.

Nous terminons cette présentation des spectres IR de nos dépôts, par une description des sources originales de l'hydrogène et de l'oxygène dans nos échantillons.

- La grande source de l'hydrogène est le précurseur utilisé dans la déposition de la couche de silicium c'est-à-dire le silane  $\text{SiH}_4$ .



- La grande source de l'oxygène est la couche d'oxyde formée sur la surface de film de silicium, qui due à l'exposition des couches à l'air durant les différentes étapes soit du traitement ou de caractérisation.

#### 4.4.3 Analyse quantitative

L'utilisation de la spectroscopie IR pour déterminer la concentration en hydrogène est délicate car les hypothèses formulées nécessitent la connaissance du coefficient d'absorption ainsi que le coefficient de réflexion. Dans notre cas, on se limite seulement à une description de la formule la plus utilisée dans la détermination de la concentration de l'hydrogène dans notre matériau. La concentration d'atomes d'hydrogène ( $N_H$ ) donnée selon H. Shanks et al, la surface du pic d'absorption observé pour un nombre d'onde égale à  $640 \text{ cm}^{-1}$  (correspond à la vibration de la liaison Si-H) peut être utilisée pour déterminer la concentration en hydrogène dans le matériau, selon l'équation 4.9 [103].

$$N_H (\text{cm}^{-3}) = A I_{640} \quad (4.9)$$

avec  $I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$

A étant une constante de proportionnalité égale à  $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\alpha(\omega)$  le coefficient d'absorption mesuré en fonction du nombre d'onde.

#### *Remarque 1:*

La bande à un nombre d'onde égale  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas le seul mode utilisé dans la mesure de  $N_H$ . D'autres auteurs ont utilisé l'intégration du mode d'élongation Si-H à  $2000 \text{ cm}^{-1}$  pour calculer la concentration en hydrogène.

#### *Remarque 2:*

Nous avons constaté que l'intensité des bandes caractéristiques de la vibration de liaison Si-H diminue lorsque la densité d'énergie augmente: ceci est expliqué par un phénomène de désorption partielle de l'hydrogène au cours du recuit (phénomène d'évaporation d'hydrogène inclus lors du dépôt). Ce processus provoque une dégradation de la qualité cristalline (formation d'une forte quantité de pores (dégradation de la surface)). Pour cela une des solutions à proposer est d'effectuer une opération de déshydrogénation de la couche de a-Si par recuit thermique avec une montée lente en température de  $1^\circ\text{C}$  par minute jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  avant le recuit laser, dans ce cas là, l'état de la surface est nettement moins dégradé que celui d'une couche n'ayant pas subi de dégazage préliminaire.

## 4.5 Etude morphologique des couches par AFM

### 4.5.1 Evolution de la rugosité de surface

Le but de l'analyse par la microscopie à force atomique est d'étudier l'évolution de la rugosité de surface du poly-Si cristallisé par un seul impact (tire) laser en fonction de la densité d'énergie du laser XeCl (308 nm, 200 ns). Pour atteindre cette objectif, l'imagerie par AFM a été effectuée sur trois échantillons choisis selon les régimes de cristallisation donc : échantillon 02 recuit avec une densité d'énergie de  $320 \text{ mJ/cm}^2$  (partial melting regime), échantillon 03 recuit à  $610 \text{ mJ/cm}^2$  (super-lateral-growth) et l'échantillon 06 recuit à  $750 \text{ mJ/cm}^2$  (complete melting regime). Les images AFM correspond à ces échantillons sont présentées dans les figures 4.13 et 4.14 :

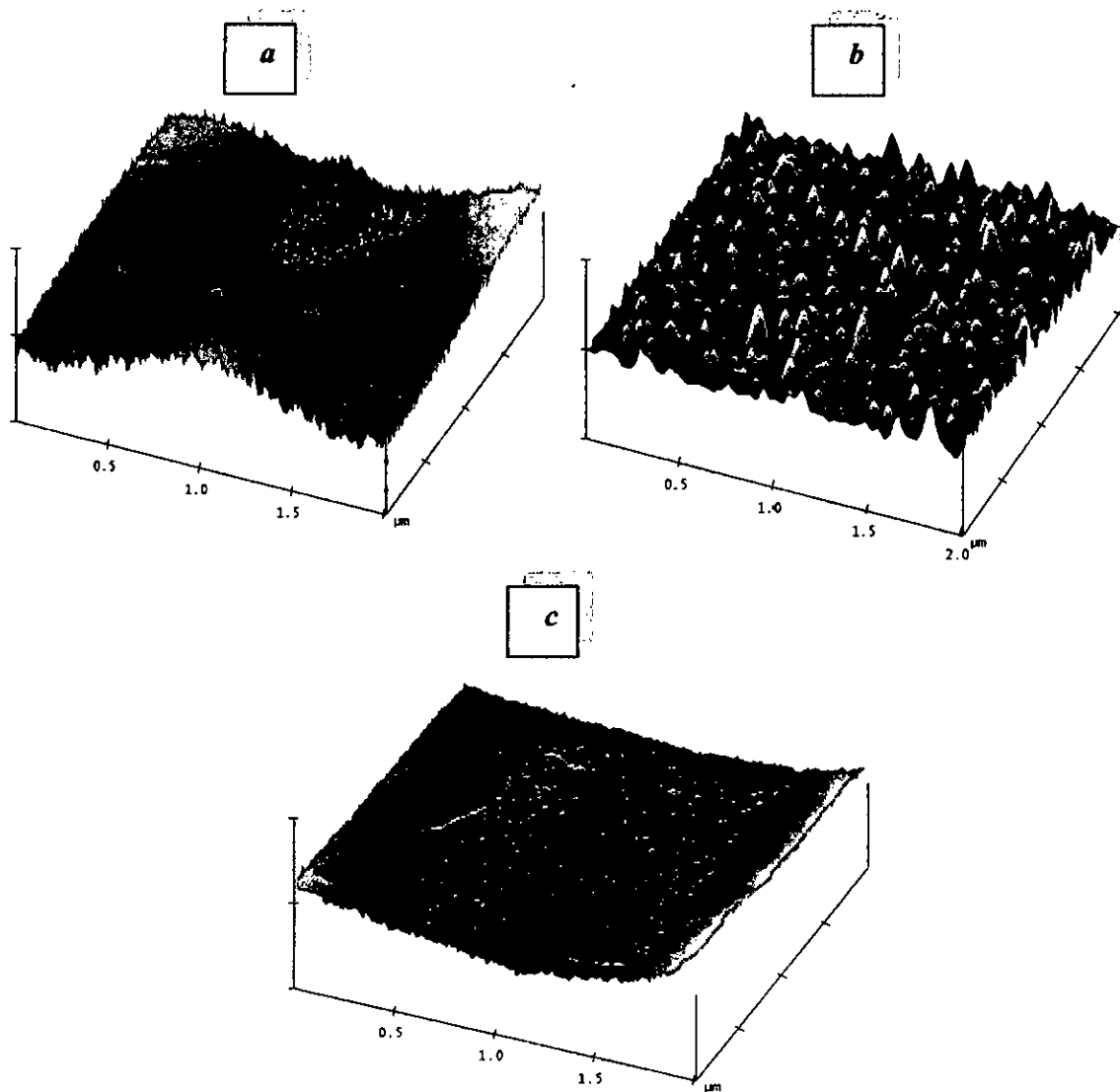


Fig.4.13 : Image 3D par AFM de la morphologie de surface de Si-poly obtenu par cristallisation laser excimère XeCl (VEL), (a)  $320 \text{ mJ/cm}^2$ , (b)  $610 \text{ mJ/cm}^2$ , (c)  $750 \text{ mJ/cm}^2$

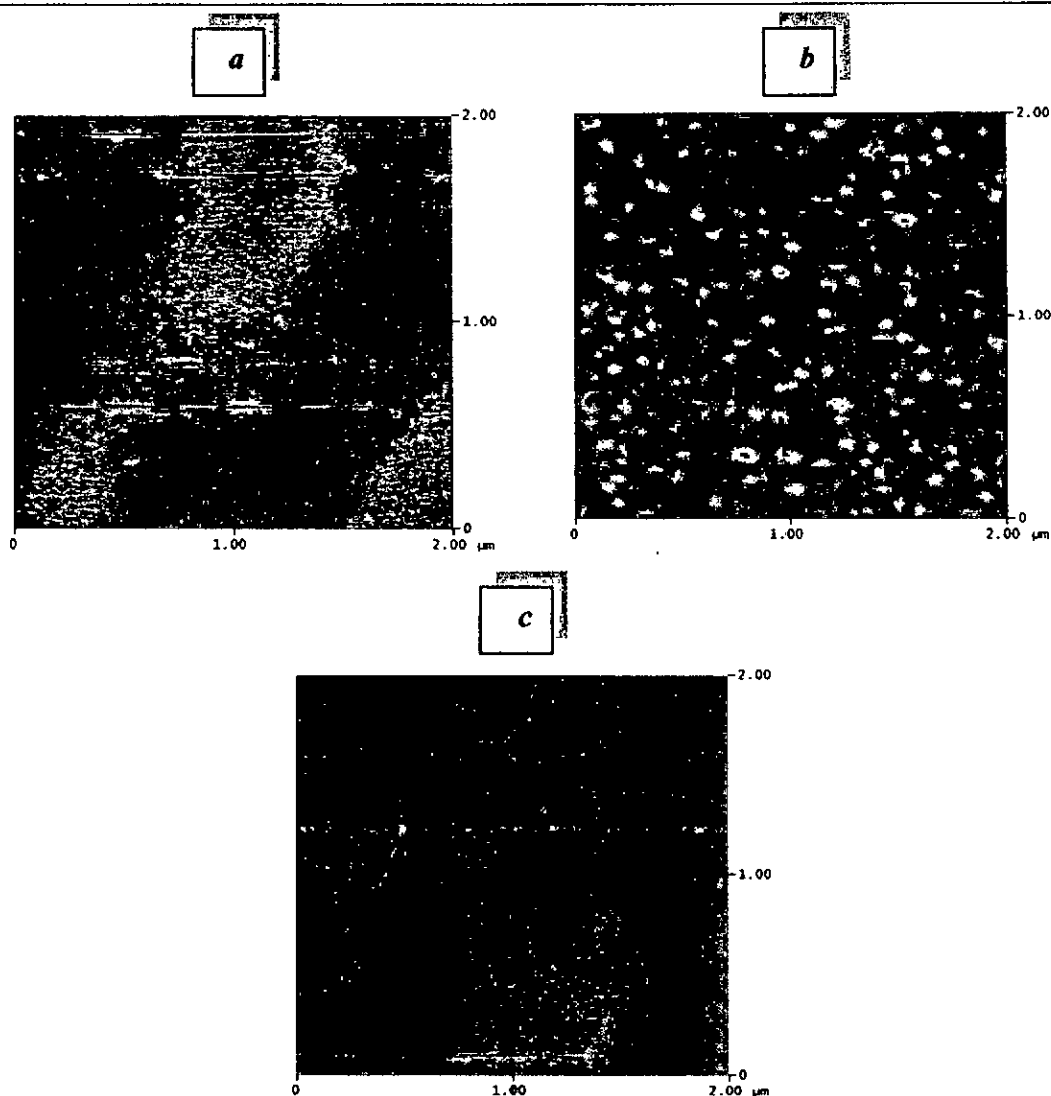


Fig.4.14 : Image 2D par AFM de la morphologie de surface de Si-poly obtenu par cristallisation laser excimère XeCl (VEL), (a) 320 mJ/cm<sup>2</sup>, (b) 610 mJ/cm<sup>2</sup>, (c) 750 mJ/cm<sup>2</sup>

Le tableau suivant regroupe les statistiques des images données par le microscope à force atomique.

Tableau 4.9 : Statistiques des images AFM

$E_L$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	320	610	750
Surface traitée (μm <sup>2</sup> )		4,000	
$R_q$ (nm)	0,567	3,184	1,892
$R_a$ (nm)	0,457	2,361	1,445
$R_{max}$ (nm)	5,309	35,681	16.156

Les valeurs de la rugosité quadratique moyenne,  $R_q$ , obtenue par l'AFM sont tracées en fonction de la densité d'énergie du laser (Figure 4.15).

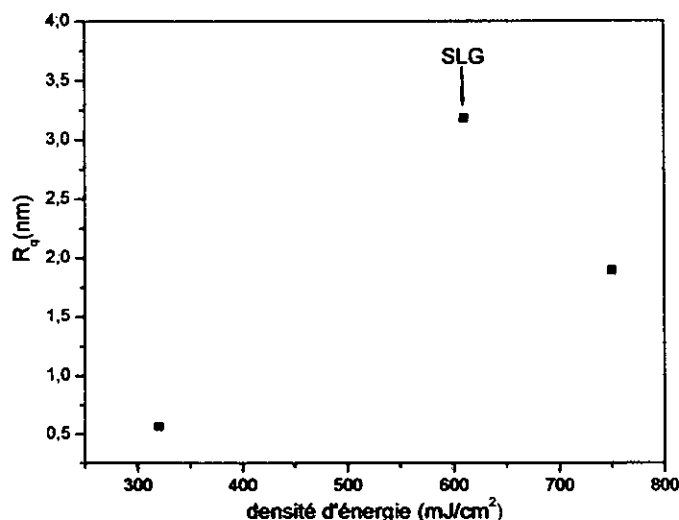


Fig. 4.15: Evolution de la rugosité de surface ( $R_q$ ) des films de poly-Si en fonction de la densité d'énergie.

Pour une densité d'énergie supérieure au seuil critique au-dessous duquel le Si reste à l'état amorphe, on observe une évolution de la rugosité en deux étapes : d'abord, la rugosité augmente régulièrement avec l'augmentation des densités d'énergie (partial melting regime) et atteint alors une valeur maximale dans le régime SLG avant de diminuer brutalement pour les plus hautes fluences du laser (complete melting regime). Le régime SLG est obtenu aux densités d'énergie proche de 610 mJ/cm<sup>2</sup>. Cette observation est en bon accord avec celle de E. Fogarassy et al [3,4], A. Benatmane et al [104] et P. C. Montgomery et al [105]

La densité d'énergie, 610 mJ/cm<sup>2</sup>, conduit à l'apparition de très gros grains entourés par des petits grains. Une cristallisation réalisée à une densité d'énergie supérieure à 610 mJ/cm<sup>2</sup> conduit à une modification complète et brutale de la structure de la couche (Figure 4.13), cette transition brutale marque la fin du régime des densités d'énergie moyenne et le début du régime des hautes densités d'énergie. Dans cette région, les grains ont une petite taille, sont répartis de manière homogène. Ce phénomène est lié au processus de nucléation homogène.

*CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES*

*Conclusion générale*

---

Ce mémoire est consacré à la cristallisation par recuit laser des couches minces de silicium amorphe et à l'étude de l'effet de la densité d'énergie sur les propriétés structurales de silicium formée (poly-Si). Les échantillons qui ont fait l'objet de cette étude, sont composés d'une couche de a-Si d'une épaisseur de 80 nm déposée sur un substrat de quartz. Le dépôt est obtenu par LPCVD, à partir d'un précurseur gazeux le silane ( $\text{SiH}_4$ ). Après déposition, les couches minces de a-Si ont été recuites à l'aide d'un laser à excimère XeCl, ce type de laser caractérisé par une longueur d'onde de 308 nm, et par une durée d'impulsion de 200 ns. Cinq échantillons ont été irradiés par un seul impact laser, avec une densité d'énergie comprise entre 320 à 750  $\text{mJ/cm}^2$ . Tous les traitements laser ont été effectués à l'air et à température ambiante.

Lorsqu'une couche mince de silicium amorphe, est soumise à l'irradiation laser, elle subit une transition de phase amorphe-liquide-polycristallin si l'énergie déposée est supérieure à l'énergie seuil de cristallisation de sa surface. Cette transformation a été étudiée en fonction des paramètres propres de laser et leur condition de recuit. L'évolution microstructurale de la surface irradiée durant le processus de cristallisation et suivie par plusieurs technique de caractérisation : DRX, SR, SIR, AFM.

L'analyse par DRX de la série des échantillons irradiée par le laser XeCl (VEL) montre l'évolution de trois pics de diffraction ( $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$ ) caractéristique de la structure cristallin de c-Si. Ces pics confirment que les films deviennent polycristallins. Le résultats le plus important est l'obtention des gros grains à une densité d'énergie égale à 610  $\text{mJ/cm}^2$  correspond au régime proche complète (SLG).

Les pics Raman indiquent que la microstructure de a-Si est changée vers un état poly-Si parce que les pics Raman sont centrés entre 510 et 520  $\text{cm}^{-1}$ . La FWHM diminue avec l'augmentation de la densité d'énergie et atteint une valeur minimale à une densité d'énergie laser égale à 610  $\text{mJ/cm}^2$ , puis augmente avec l'augmentation de la densité d'énergie laser. Donc on obtient une meilleure taille des grains avec une faible densité des défauts, et une faible contrainte pour une fluence laser égale à 610  $\text{mJ/cm}^2$ . La plus grande largeur du pic, par rapport au silicium monocristallin est due aux défauts cristallins et la distribution non uniforme de la contrainte.

L'analyse qualitative par SIR révèle la présence des impuretés chimique comme l'hydrogène et l'oxygène dans nos échantillons avec une faible concentration, et aussi la formation de silanol (Si-OH). On observe également que la concentration en atomes d'hydrogène dans les couches diminue avec l'augmentation de la densité d'énergie du laser XeCl.

L'observation de la surface irradiée par AFM montre une évolution de la rugosité en deux étapes : d'abord, la rugosité augmente régulièrement avec l'augmentation des densités d'énergie et atteint alors une valeur maximale pour une fluence laser égale à  $610 \text{ mJ/cm}^2$ , avant de diminuer brutalement pour les plus hautes fluences du laser.

Ces résultats montrent que la cristallisation des couches minces de a-Si par laser excimère XeCl (VEL), est une technologie très puissante pour produire des films de silicium polycristallin de qualité électronique. Ce procédé est particulièrement intéressant car il permet d'augmenter considérablement la conductivité et la mobilité électroniques du silicium, par rapport à celles du silicium amorphe.

---

*Perspectives*

---

Ce travail se poursuit actuellement dans plusieurs laboratoires du monde, utilisant soit des lasers à excimères de longue durée d'impulsion ou de courte durée, pour effectuer séparément les opérations de cristallisation du silicium amorphe, de dopage et de dépôt du silicium polycristallin.

Les transistors en couches minces (TFT) en silicium polycristallin, réalisés par ce procédé, représentent un enjeu industriel majeur en électronique grande surface et pour le développement des écrans plats à cristaux liquides et à matrice active (AMCLD), sur des substrats en verre ou en plastique.

L'extension de ce travail à la fabrication de TFT en polysilicium à canal P pour réaliser des CMOS en couches minces ou des TFT en poly-Si-Ge devrait ouvrir de nouveaux horizons.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*



- [1] M. Eллиq, "Cristallisation et dopage laser du silicium amorphe application à la fabrication de transistor MOS en couche minces en silicium polycristallin", Thèse de Doctorat de L'université de Louis Pasteur de Strasbourg, N° d'ordre 1848/94, soutenue le 8 Juillet 1994.
- [2] E. Fogarassy, S. de Unamuno, P. Legagneux, F. Plais, D. Pribat, B. Godard, M. Stehle, "Surface melt dynamics and super lateral growth regime in long pulse duration excimer laser crystallization of amorphous Si films", *Thin Solid Films* 337 (1999) 143-147.
- [3] E. Fogarassy, S. de Unamuno, B. Prevot, T. Harrer, S. Maresch, "Experimental and numerical analysis of surface melt dynamics in 200 ns-excimer laser crystallization of a-Si films on glass", *Thin Solid Films* 383 (2001) 48-52
- [4] E. Fogarassy, J. Venturini, "Long-pulse excimer laser crystallization and doping for the fabrication of high performance polysilicon TFTs", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 48, January 2006, pp. S 40-S 46.
- [5] V. Geffroy, "Conception de circuit intégré radiofréquence sur technologie CMOS pour des application sans fil grand public : application aux mélangeurs", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications, Paris, Soutenue le 10/10/2002.
- [6] G. Goureaux, "Physique des composants et dispositifs électroniques", Ed Masson 1994 Paris, pp 6-7.
- [7] M.L. Cohen, T. K. Bergstresser, "Band structures and pseudo potential form factors fourteen semiconducteurs of the diamond and zinc-blende structures", *J. Phys. Rev.* 141 (1966) 789-796.
- [8] H.R. Philipp, E.A. Taft, "Optical constants of silicon in the region 1 to 10 eV", *J. Phys. Rev.* 120 (1960) 37-38.
- [9] S. De Unamuno, E. Fogarassy, "A thermal description of the melting of c-Si and a-silicon under pulsed excimer lasers", *J. Appl. Surf. Sci.* 36 (1989) 1.
- [10] K. Laaziri, "Mesure de haute résolution de la fonction de distribution radiale du silicium amorphe pur", Thèse Ph.D, Université de Montréal, Soutenue Mai 1999.
- [11] A. Menelle, "Détermination expérimentale de l'ordre local dans le silicium amorphe hydrogéné diffusion des neutrons EXAFS au seuil K du silicium", Thèse de Doctorat, Université de Marie Curie Paris VI, soutenue le 16 juin 1987.

- [12] T. Koteleski, "Tritiated amorphous silicon films and devices", PhD Thesis, University of Toronto, 2001
- [13] S.C. Moss, J.F. Graczyk, "Evidence of voids within the as-deposited structure of glassy silicon", *J. Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 1167-1170.
- [14] Z. Remes, "Study of defects and microstructure of amorphous and microcrystalline silicon thin films and polycrystalline diamond using optical methods", PhD Thesis, University of Charles, 1999.
- [15] P. Chabloz, "Les couches épaisses en silicium amorphe application comme détecteurs de rayons X", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, N°d'ordre 1485, 1996.
- [16] B. Sapoval, C. Hermann, "Physique des semi-conducteurs", Ed Ellipses 1990 Paris, pp 88-89.
- [17] P. Munster, "Silicium intrinsèque et dopée in situ déposée amorphe par SAPCVD puis cristallisé en phase solide", Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, N°d'ordre : 2543, Soutenue le 17 juillet 2001.
- [18] C. Miazza, "Développement de photodétecteurs monolithique par intégration verticale de couches de silicium amorphe", Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Soutenue le 28 novembre 2005.
- [19] M. Sze, "Physics of semiconductor devices", 2<sup>nd</sup> ed Wiley, New York 1981.
- [20] H. Overhof, P. Thomas, "Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Silicon II", *Topics in Appl. Phys.*, Vol. 56, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1989).
- [21] Y. Veschetti, "Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince", Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur de Strasbourg, Soutenue le 25 Octobre 2005.
- [22] W.E. Spear, H.L. Steemer, P.G. Le Comber, R.A. Gibson, *Philo. Mag.* B50 (1984) 133.
- [23] D.T. Pierce, W. E. Spicer, *Phys.Rev.* B5 (1972) 3017.
- [24] P. Pinard, S. Kalbitzer, "Poly-Micro-Crystalline and Amorphous Semi-conductors", *E-MRS Symp. Proc.* (Les Editions de Physique, Paris 1984).

- [25] E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, D.C. Jacobson, "Heat of crystallisation and melting point of amorphous silicon", *J. Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 698-700.
- [26] R.F. Wood, G.E. Giles, " Macroscopic theory of pulsed-laser annealing,I, thermal transport and melting", *J. Phys. Rev. B* 23 (1981) 2923-2942.
- [27] E. Jordana, "Conception, réalisation et caractérisation de grilles en silicium polycristallin déposé amorphe à basse température et dopé bore in situ", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, Soutenue le 20 juillet 2005.
- [28] I. Stich, R. Car, M. Parrinello, "Bonding and disorder in liquid silicon", *J. Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 2240-2243.
- [29] S. Dagdag, "Matériaux et revêtement céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température–haute tension", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, N°d'ordre : 2314, soutenue le 20 Décembre 2005.
- [30] T. Haure, "Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Soutenue le 14 novembre 2003.
- [31] K. E. Spear, R. R. Dirks, "Role of high temperature chemistry in CVD processing", *J. Pure & Appl. Chem.*, Vol. 62, No. 1, (1990) pp. 89-101.
- [32] A. Galerie, "Traitement de surfaces en phase vapeur", Ed Lavoisier 2002, pp156-157.
- [33] S. Martin, "Mécanismes de croissance et propriétés de couches minces de silice hydrogénée réalisées par décharge lumineuse à pression atmosphérique en mélange silane, protoxyde d'azote, azote ", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, Soutenue le 18 juin 2003.
- [34] F. Mazen, "Etude de la nucléation et de la croissance de nanocristallin de silicium élaborés par dépôt chimique en phase vapeur pour dispositifs nanoélectronique", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° d'ordre: 03 ISAL 0045, Soutenue le 07 octobre 2003.
- [35] P.T. Boyer, "Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies", Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, soutenue le 22 janvier 2004.

- [36] R. Bisaro, J. Magarino, N. Proust, K. Zellama, "Structure and crystal growth of atmospheric and low-pressure chemical vapor-deposited silicon films", *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 1167.
- [37] P. Joubert, B. Loisel, Y. Chouan, L. Haji, *J. Electrochem. Sec., Solide State Science and Technology* 134 (1987) 2541.
- [38] D. Th. Hai, "Optimisation des cellules solaires photovoltaïques à base du silicium microcristallin", Stage d'option scientifique, Ecole Polytechnique de France (CRNS), 28 Juin 2002.
- [39] M. Sarret, A. Liba, F. Le Bihan, P. Joubert et B. Fortin, "n-type polycrystalline silicon films obtained by crystallization of in-situ phosphorus-doped amorphous silicon films deposited at low pressure", *J. Appl. Phys.* 76 (1994), no. 9, p. 5492-5497.
- [40] M. K. Hatalis and D. W. Greve, "Large grain polycrystalline silicon by low temperature annealing of low-pressure deposition amorphous silicon films", *Journal of Applied Physics*, vol. 63, (1988) 2260-2266.
- [41] K. Pangal, "Hydrogen-plasma-enhanced crystallization of hydrogenated amorphous silicon films: fundamental mechanisms and applications", Thesis of PhD, University of Princeton, November 1999.
- [42] R. Kakkad, J. Smith, W. S. Lau, and S. J. Fonash, "Crystallized films by low temperature rapid thermal annealing of amorphous silicon". *Journal of Applied Physics*, vol. 65, (1989) 2069-2072.
- [43] G. Liu and S. J. Fonash, "Selective area crystallization of amorphous silicon films by low-temperature rapid thermal annealing", *J. Applied Physics Letters*, vol. 55, (1989) 660-662.
- [44] J. R. A. Carlsson, J.-E. Sundgren, X.-H. Li, L. D. Madsen, and H. T. G. Hentzell, "Predicting the crystallization temperature variation with composition for amorphous silicon-based binary alloy thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 81, (1997) 1150-1156.
- [45] Z. Jin, K. Moulding, H. S. Kwok, "The effects of extended heat treatment on Ni Induced Lateral Crystallization of amorphous silicon thin films", *IEEE transactions on electron devices*, Vol. 46, No. 1, (1999) 78-82.
- [46] P. Lengsfeld, "Successive laser crystallization of doped and undoped  $\alpha$ -Si: H" Thesis of Doctorat, University of Berlin, 2001.

- [47] M. O. Thomson, G. J. Galvin, J. W. Mayer, P. S. Peercy, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. G. Cullis, and N. G. Chew, "Melting temperature and Explosive crystallization of amorphous silicon during pulsed laser irradiation", *J. Phys. Rev. Lett.* 52, (1984) 2360-2363.
- [48] F. Enjalbert, "Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompé par cathode à micropointes", Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier – Grenoble 1, Soutenue le 17 décembre 2004.
- [49] M. Hernader, "Procédé laser de réalisation de jonctions ultra-minces pour la microélectronique silicium: étude expérimentale, modélisation et tests de faisabilité". Thèse de Doctorat, Université Paris XI, N° d'ordre 7877, Soutenue le 25 Mai 2005.
- [50] F. Gazanion, "Amélioration de la résistance à l'usure abrasive: du titane grâce à la réalisation de traitement de surface par laser", Thèse de Doctorat, Université de Laval, Soutenue Juillet 2002.
- [51] M.O. Thompson, J.W. Mayer, A. G. Gullis, H.C. Webber, N.G. Chew, J.M. Poate, and D.C. Jacobson, "Silicon melt, regrowth, and amorphisation velocities during pulsed laser irradiation", *Phys. Rev. Lett.* 50 (12) (1983) 896.
- [52] P. Mei, J.B. Boye et al, "Pulsed laser crystallization and doping for thin film transistors", *Journal of Non-crystalline Solids* 266-269 (2000) 1252-1259.
- [53] J.B. Boyce, R.T. Fulks et al, "Laser processing of amorphous silicon for large-area polysilicon imagers", *Thin Solid Films* 383 (2001) 137-142.
- [54] J.S. Im, H.J. Kim, M.O. Thompson, "Phase transformation mechanisms involved in excimer laser crystallization of amorphous silicon films", *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1969.
- [55] A. Benatmane, "Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semi-conducteurs et optiques", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, N° d'ordre 4187, Soutenue le 11 décembre 2002.
- [56] C. C. Kuo, W. C. Yeh, J.B. Chen, J.Y. Jeng, "Monitoring explosive crystallization phenomenon of amorphous silicon thin films during short pulse duration XeF excimer laser annealing using real-time optical diagnostic measurements", *Thin Solid Films*, xx (2006) xxx-xxx 1-7 Article in press.
- [57] R. Cerny, P. Prikryl, "Nonequilibrium model of laser-induced phase change processes in amorphous silicon thin films", *Physical Review B*, Vol 57, Nu 1 (1998).

- [58] E. Fogarassy, B. Prévot, S. de Unamuno, C. Prat, D. Zahorski, Y. Helen, T. Mohammed-Brahim, "Long-pulse duration excimer laser processing in the fabrication of high performance polysilicon TFTs for large area electronics", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 685 E* (2001).
- [59] A. Helfen, "Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible :  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, Soutenue le 12 juillet 2004.
- [60] J.P. Eberhart, "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", Ed Dunod (1997) pp 60-61
- [61] C. Droz, "Thin film microcrystalline silicon layers and solar cells: microstructure and electrical performances", Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Neuchâtel, soutenue le 22 décembre 2003.
- [62] M. Richard Abel, "Thermal metrology of polysilicon MEMS using Raman spectroscopy", Thesis Master of Science, Georgia Institute of Technology, July 2005.
- [63] V. Martinez, "Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice étude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, N° d'ordre 181-2004, soutenue le 12 Octobre 2004, N° d'ordre 181-2004.
- [64] R. Arenal, "Synthèse de nanotubes de Nitrure de Bore: Etudes de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques", Thèse de doctorat, Université d'Orsay Paris-Sud XI, N° d'ordre: 7825, Soutenue le 4 février 2005.
- [65] M. Havel, "Imageries Raman et Rayleigh de nanophases. Nouveaux outils pour l'étude de la corrosion de matériaux hétérogènes. Application aux fibres et composites céramiques", Thèse de doctorat, Université Paris 6, Soutenue le 23 juin 2004.
- [66] S. K. Freeman, "Applications of Laser Raman Spectroscopy", Ed Wiley (1974).
- [67] J. G. Grasselli, B. J. Bulkin, "Analytical Raman Spectroscopy", Ed Wiley (1991).
- [68] J. Michael Hollas, "Modern Spectroscopy", Fourth Ed Wiley (2004).
- [69] B. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", Ed Wiley (2004).
- [70] J. D. Joannopoulos, G. Lucovsky, "the physics of hydrogenated amorphous silicon II", *Topics in App. Phys.*, Vol. 55, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1984) p. 301.

- [71] L. Labadie, "Optique intégrée dans l'infrarouge thermique: application à l'interférométrie en frange noire pour la recherche de planètes telluriques", Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier-Grenoble 1, soutenue le 18 novembre 2005.
- [72] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic force Microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, vol.56 (1986), n°9, 930-933.
- [73] D. Pastré, "Cathodoluminescence en champ proche optique", Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, soutenue le 8 juin 1999.
- [74] Z. Wang, "Développement d'un Microscope à Force Atomique Multifonctionnel Associé à un Microscope Electronique à Balayage", Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, Soutenue le Lundi 3 Mars 1997
- [75] J.E. Stern, B.D. Terris, H.J. Mamin, and D. Rugar, "Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope", *Appl. Phys. Lett.* Vol 53, n°26 (1988) 2717-2719
- [76] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, "Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000Å resolution", *Appl. Phys. Lett.* 50, n°20 (1987) 1455-1457
- [77] C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, "Scanning thermal profiler", *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 1587.
- [78] D. Rugar, H.J., Mamin H.J., R. Erlandsson, J.E. Stern, et B.D. Terris, "Force microscope using a fiber-optic displacement sensor", *Rev. Sci. Instrum.*, 59 (1988) 2337-2340
- [79] G. Meyer, N. M. Amer, "Novel optical approach to atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 53, n°12, (1988) 1045-1047.
- [80] F.F. Abraham, I.P; Batra, S. Ciraci, "Effect of Tip Profile on Atomic-Force Microscope Images: A Model Study", *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1314.
- [81] O. Pietrement, "Imagerie et Caractérisation Nanomécanique des Surfaces par Microscopie à Force Atomique", Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, soutenue le mercredi 20 décembre 2000.
- [82] C.R. Hubbaro, H. E. Swanson, F.A. Mauer, "A silicon powder diffraction standard reference material", *J. Applied crystallography* 8, no. 1, (1975) 45-48.
- [83] J.P. Eberhart, "Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides", Ed Doin, Paris 1976, pp 225

- [84] R. Saleh, N.H. Nickel, "Raman spectroscopy of B-doped microcrystalline silicon films", *J. Thin Solid Films* 427 (2003) 266–269.
- [85] M.S. Amer, M.A. El-Ashry, L.R. Dosser, K.E. Hix, J.F. Maguire, B. Irwin, "Femtosecond versus nanosecond laser machining: comparison of induced stresses and structural changes in silicon wafers", *J. Applied Surface Science* 242 (2005) 162–167
- [86] M. Modreanu, M. Gartner, C. Cobianu, B. O'Looney, F. Murphy, "Optical properties of silicon thin films related to LPCVD growth condition", *J. Thin Solid Films* 450 (2004) 105–110
- [87] M. V. D. Voort, O. L. Muskens, A. V. Akimov, Alexander, B. Pevtsov, J. I. Dijkhuis, "Dynamics of vibrations in a mixed amorphous-Nanocrystalline Si system", *J. Physical Review B*, Vol 64, 045203 (2001) 1-9
- [88] S.J. Jones, R. Crucet, X. Deng, D.L. Williamson, M. Izu, "Preparation of microcrystalline silicon based solar cells at high i-layer deposition rates using a gas jet technique", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 609* (2000) A.4.5.1-A4.5.7 (Materials Research Society)
- [89] D. Beeman, R. Tsu, M. F. Thorpe, *J. Phys. Rev. B*32 (1985) 874.
- [90] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, F. H. Pollak, *J. Non-Cryst. Sol.* 66 (1984) 109.
- [91] C. C Kuo, W.C. Yeh, J.F. Lee and J.Y. Jeng, "In-situ and ex-Situ measurements on silicon thin films fabricated by excimer laser annealing", *Journal of Physics: Conference Series* 48 (2006) 937–944.
- [92] S.A. Lyon, R.J. Nemanich, N.M. Johnson, D.K. Biegelsen, "Microstrain in laser-crystallized silicon islands on fused silica", *J. Applied Physics Letters* 40 (1982) 316-318.
- [93] R.C.Teixeira, I. Doi, J.A. Diniz, J.W. Swart, M.B.P. Zakia, "Micro-Raman stress characterization of polycrystalline silicon films grown at high temperature", *J. Materials Science and Engineering B* 112 (2004) 160–164.
- [94] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, and A. Chiang, "Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*78, (1995) 6999-7006.



- [95] J. F. Peray "Etude des changements de propriétés de couches minces de silicium amorphe sous l'effet d'une irradiation par un laser déclenché", Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle de l'université Pierre et Marie Curie de Paris VI, 1980.
- [96] W.C. Sinke, T. Warabisako, M. Miyao, T. Tokuyama, S. Roorda, "The structure of nanocrystalline silicon formed by laser-induced explosive crystallization", *J. Applied Surface Science* 36 (1989) 470.
- [97] F. Kail, "Etude in-situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si: H", Thèse de doctorat de université de Reims Champagne Ardenne, Soutenue le 21 octobre 2005.
- [98] J. Mullerova, S. Jurecka, P. Sutta, "Optical characterization of polysilicon thin films for solar applications", *J. Solar Energy* 80 (2006) 667-674.
- [99] J. Mullerova, S. Jurecka, P. Sutta, M. Mikula, "Structural and optical studies of a-Si: H thin films: from amorphous to nanocrystalline silicon", *J. Acta physica slovacca*, vol. 55, No. 3, (2005) 351-359.
- [100] V.Yu.Timoshenko, Th. Dittrich, F. Koch, B.V.Kamenev, J.Rappich, "Annihilation of nonradiative defects on hydrogenated silicon surfaces under pulsed-laser irradiation", *J. Applied Physics Letters*, Vol.77, No.19 (2000) 3006-3008.
- [101] Y. Lin, T. Y. Tsui, J. J. Vlassak, "Octamethylcyclotetrasiloxane-Based, Low-Permittivity Organosilicate Coatings: Composition, Structure, and Polarizability", *J. Electrochemical Society*, 153 (7) (2006) F144-F152.
- [102] A. Feridun, "Silicon oxynitride layers for applications in optical waveguides", Thesis of Master of Science of Bilkent University, 2000
- [103] v. Terrazzoni-Daudrix, "Cellules solaires en couches minces de silicium amorphe: effets du substrat réflecteur texturé et de la couche intrinsèque sur le courant photo-généré". Thèse de docteur ès sciences, Université de Neuchâtel, soutenue le 19 mai 2004.
- [104] A. Benatmane, P. C. Montgomery, E. Fogarassy, D. Zahorski, "Interference microscopy for nanometric surface microstructure analysis in excimer laser processing of silicon for flat panel displays", *J. Applied surface Science* 208-209 (2003) 189-193.
- [105] P. C. Montgomery, A. Benatmane, E. Fogarassy, J. P. Ponpon, "Large area, high resolution analysis of surface roughness of semiconductors using interference microscopy", *J. Materials Science and Engineering B* 91-92 (2002) 79-82

*LES RESUMES*

## Résumé

Ce travail est consacré à la cristallisation par recuit laser des couches minces de silicium amorphe, et à l'étude de l'effet de la densité d'énergie sur les propriétés structurales de silicium. Les échantillons de cette étude, sont composés des couches de a-Si d'épaisseur de 80 nm déposée sur un substrat de quartz. Le dépôt est obtenu par LPCVD, à partir d'un précurseur gazeux le silane ( $\text{SiH}_4$ ). Après déposition, les couches minces de a-Si ont été recuites à l'aide d'un laser à excimère XeCl type VEL (308 nm, 200 ns). Cinq échantillons ont été irradiés par un seul impact laser, avec une densité d'énergie compris entre 320 et 750  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Tous les traitements laser ont été effectués à l'air et à température ambiante.

L'évolution microstructurale de la surface irradiée pendant le processus de cristallisation des films de a-Si/ quartz a été étudiée en utilisant la diffraction de rayon X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge et la microscopie à force atomique. L'analyse par diffraction de rayon X des échantillons irradiés, montre clairement des phases cristallines le long des directions cristallographiques  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  caractéristique de la structure cristalline de silicium, et on a observé la plus grande taille de grain dans le régime SLG à une fluence laser de 610  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . La FWHM des spectres Raman atteint la valeur minimale à une densité d'énergie laser de 610  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , cette faible valeur traduit par l'obtention d'une meilleure taille des grains avec une faible densité des défauts, ainsi qu' une faible contrainte. L'analyse par la microscopie à force atomique montre que la rugosité de surface atteint une valeur maximale dans le régime SLG. L'analyse qualitative par SIR révèle la présence des impuretés chimiques, comme l'hydrogène et l'oxygène dans nos échantillons avec une faible concentration, et aussi la formation de silanol (Si-OH). On observe également que la concentration d'hydrogène dans les couches diminue avec l'augmentation de la densité d'énergie du laser XeCl, ceci est expliquée par un phénomène de désorption partielle de l'hydrogène au cours du recuit (phénomène d'évaporation d'hydrogène inclus lors du dépôt).

**Mots clés:** couches minces, silicium amorphe, cristallisation, laser XeCl, silicium-poly

## ملخص الأطروحة

يرتكز عمل هذه الأطروحة، على دراسة ظواهر التبلور للشرائح الرقيقة للسيليسيوم اللا متبلور الناتجة عن المعالجة بالليزر، و مفعول شدات الطاقة الليزرية، على نمو البنية المجهرية للسيليسيوم المتشكل.

تتكون عينات هذه الدراسة من شرائح رقيقة من السيليسيوم اللا متبلور حيث رسبت هذه الأخيرة بمسك 80 نانومتر بواسطة تقنية LPCVD، على مساند من الكوارتز اللابلوري، عند درجة حرارة  $480^{\circ}\text{C}$  وضغط يقارب 1 torr، بعد تحضير العينات قمنا باستعمال الليزر XeCl من النوع VEL الذي يتميز بطول موجي يقدر 308 نانومتر وسعة نبض تصل الى 200 ناتو ثانية كمنبع للمعالجة الحرارية السريعة من أجل بلورة رقائق السيليسيوم a-Si. في عملنا هذا تمت المعالجة الحرارية بواسطة الليزر المذكور سابقا لخمسة عينات بمختلف شدات الطاقة و المحصورة بين 320 و 750  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ، حيث تم تثبيت عدد القذف بمرة واحدة، و تمت المعالجة الحرارية عند درجة حرارة الغرفة وفي الضغط الجوي العادي. عند تسليط الليزر XeCl على الشرائح الرقيقة للسيليسيوم اللا متبلور تنتقل بنية هذا الأخير من الطور اللا متبلور إلى السائل ثم إلى متعدد البلور. تمت مراقبة تطور البنية المجهرية للمنطقة المعالجة خلال ميكانيزم البلورة بواسطة عدة تقنيات مثل : الإنعراج بواسطة الأشعة السينية (DRX)، مطيافية رامان (SR)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (SIR)، وأيضا مجهر القوة الذرية (AFM).

إن التحليل بواسطة الأشعة السينية، لسلسلة العينات المعالجة بواسطة الليزر XeCl عند مختلف الشدات، أوضح ظهور 3 خطوط طيفية  $\langle 111 \rangle$   $\langle 220 \rangle$   $\langle 311 \rangle$  مميزة لبنية السيليسيوم البلوري. هذه النتيجة تؤكد بأن الشرائح اللابلورية قد تحولت إلى بنية السيليسيوم المتعدد البلور. إن النتيجة الأكثر أهمية في نتائج الإنعراج X هي تحصلنا على حجم حبيبات كبيرة وذلك من أجل شدة طاقة تقدر  $610 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  والتي توافق نظام الإدابة الشبه كلي. هذه النتيجة تم التوصل إليها في نتائج مطيافية رامان، فقد تحصلنا على FWHM صغيرة من أجل نفس الشدة، والتي تم تفسيرها بزيادة حجم الحبيبات وانخفاض نسبة أو كثافة العيوب في العينة. كما أن الملاحظة بمجهر القوة الذرية قد أوضح ظهور سطح كثيف النتوات (سطح غير منتظم)، وذلك من أجل شدة طاقة تقدر  $610 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

إن التحليل الكيفي بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، أظهرت وجود شوائب في العينات مثل الهيدروجين و الأكسجين و مصدرهما هو غاز الترسيب  $\text{SiH}_4$  و الهواء على التوالي، وأيضا جزيئات الماء، وتشكل مركب Si-OH. غير أن تتبع تطور تركيز الهيدروجين مع مختلف الشدات يوضح تناقص نسبة الهيدروجين غير أن هذا التناقص يكاد يكون غير مرئي في هذه الدراسة ويعود ذلك إلى عملية نزع الهيدروجين قبل عملية المعالجة.

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة، السيليسيوم اللابلوري ، التبلور، الليزر XeCl، السيليسيوم متعدد البلور

## Abstract

In this work, the excimer laser induced crystallization of a-Si films on Quartz substrat was investigated. As a starting material, unhydrogenated a-Si films, typically 80 nm thick, were prepared using low pressure chemical vapor deposition (LPCVD, deposited at 480°C, 1 torr) on Quartz substrat. After deposition, the films were crystallized using a large and long pulse duration excimer laser XeCl (308 nm, 200 ns). Five samples are irradiated using a single pulse, with energy fluences from 320 to 750 mJ/cm<sup>2</sup>. The laser annealing was performed in air at room temperature.

The microstructural evolution during the crystallization process of a-Si/Quartz irradiated using a large and long pulse duration excimer laser has been investigated using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Infrared spectroscopy and Atomic force microscopy. The x-ray diffraction for samples irradiated, clearly shows crystalline phases along the <111>, <220> and <311> Si crystallographic directions in the case both c-Si. And the largest grain size in the SLG regime at a laser fluence of 610 mJ/cm<sup>2</sup>, in the air at room temperature was observed in this study. The FWHM of the Raman spectra reaches the minimum at a laser energy density of 610 mJ/cm<sup>2</sup>, which can be attributed to the grain size effects or to the existing internal strain. AFM measurements shown the surface roughness reaches a maximum value at the SLG regime.

The qualitative analysis by infrared spectroscopy showed the presence of impurities in the samples, such as hydrogen and oxygen and sources of gas is sedimentation SiH<sub>4</sub> and air respectively, and also water molecules, and a composite Si-OH.

**Key words:** thin films, amorphous silicon, crystallization, laser XeCl, poly-silicon