

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mentouri Constantine

Faculté des sciences exactes

Département de physique

N° d'ordre

Série

Thèse

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat d'état en physique

Option : Physique des matériaux

Par

Nemouchi Salah

Thème

Elaboration et Etude Structurale des Couches

Minces de Carbure de Silicium

Soutenue

Devant le jury :

Président : A. Djemel Prof. Université Mentouri de Constantine

Rapporteur : M. S. Ferah M. C Université Mentouri de Constantine

Examineurs : K. Mirouh Prof. Université Mentouri de Constantine

M. Kechouane Prof. USTHB Alger

M. Nemouchi M. C USTHB Alger

T. Kerdja Directeur de recherche CDTA Alger

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'exprime mes sincères remerciements à Kamel Mirouh professeur à l'université Mentouri de Constantine de son implication lors de la mise en œuvre du mémoire, de sa promptitude et sa patience à répondre à toutes mes questions même les plus absurdes et de s'être investi dans la rédaction de ce mémoire. En tous les cas peu de résultats seraient exposés sans sa collaboration. Enfin, je tiens à le remercier d'avoir accepté de faire parti de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Djemel Amor Vice doyen à la faculté des sciences exactes de l'université Mentouri de Constantine de m'avoir fait l'honneur d'être président et de participer à ce jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur Mohamed Kechouane professeur à l'USTHB et directeur du laboratoire des couches minces et semiconducteurs de m'avoir accueillie chaleureusement au sein de son équipe, m'avoir aidé à faire le dépôt des couches de SiC par pulvérisation cathodique magnétron et enfin d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes sincères salutations à Tahar Kerdja directeur au CDTA de la division milieux ionisés et lasers de m'avoir accueillie au sein de son équipe, de son aide pour le traitement par laser excimère et la caractérisation par diffraction DRX en incidence rasante des couches de SiC et d'avoir accepté d'être membre du jury.

Mes salutations vont aussi à Yazid Khair-Eddine responsable du diffractomètre de m'avoir bénéficié de ses compétences en diffraction des rayons X. Je voudrais aussi remercier tous les membres de l'équipe pour leur disponibilité, leur envie de partager les connaissances et surtout pour la grande sympathie manifestée à mon égard.

Ensuite, je remercie vivement Monsieur Messaoud Nemouchi Maître de Conférence à l'USTHB de m'avoir fait l'honneur d'être Examineur et de participer au jury de cette thèse.

Soyez assuré, messieurs de l'USTHB et du CDTA, de toute mon estime et de mon profond respect.

Je tiens à remercier Mohamed Salah Ferah maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine d'avoir accepté de faire l'honneur de diriger la présente thèse et d'en être rapporteur.

Sommaire

Introduction	4
CHAPITRE I	7
I. Généralités sur le carbure de silicium	8
I.1 Présentation du matériau	8
I.1.1 liaison Si-C	8
I.1.2. Polytypisme de SiC	9
I.1.3. Structures cristallines.....	10
I.1.4. Diagramme de phase des polytypes.....	13
I.1.5. Propriétés du carbure de silicium	14
I.2. Différentes méthodes de préparation du carbure de silicium.....	19
I.2.1. Méthode de Lely modifiée.....	19
I.2.2. Méthode CVD.....	21
I.2.3. Ablation laser (PLD)	22
CHAPITRE II	24
II. Recuit laser	25
II.1. Principe de la cristallisation	25
II.2. Les Recuits lasers.....	27
II.2.1 Interaction laser - solide	28
II.2.2. Étude de la réflectivité - Mise en évidence de la phase liquide :	29
II.2.3 Epitaxie en phase solide	35
II.2.4 Epitaxie en phase liquide.....	36
II.2.5 Croissance orientée :	37
II.2.6 Recuit laser des couches amorphes déposées sur un substrat isolant :.....	38

CHAPITRE III	41
III. Techniques d'élaboration et d'analyse des couches minces de carbure de silicium	42
III.1. Elaboration des couches minces de SiC par DC magnétron	42
III.1.1. Pulvérisation cathodique sous vide	42
III.1.2. Nature et préparation du substrat	46
III.1.3. Conditions expérimentales de dépôt	48
III.2. Elaboration du carbure de silicium en couches minces par implantation ionique.....	48
III.2.1. Principe de l'implantation ionique :	48
III.3. Techniques d'analyse	51
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	51
III.3.2. Spectroscopie Raman.....	53
III.3.3. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR).....	56
III.3.4. Microscopie électronique à transmission.....	58
Chapitre IV	64
IV. Résultats et discussions	65
IV.1. Partie A : Echantillons élaborés par pulvérisation DC magnétron.	65
IV.1.1. Echantillon brut	65
IV.1.2. Echantillon recuit à 160 mJ/cm ² pour 10 tirs laser	67
IV.1.3. Echantillon recuit à 200 mJ/cm ² pour 10 tirs laser	68
IV.1.4. Echantillon recuit à 280 mJ/cm ² pour 10 tirs laser	69
IV.1.5. Echantillon recuit à 500 mJ/cm ² pour 1 tir laser	72
IV.1.6. Echantillon recuit à 720 mJ/cm ² pour 1tir.....	74
IV.1.7. Echantillon recuit à 1500 mJ/cm ² pour 1tir.....	76
IV.1.8. Echantillon irradié par 850 mJ/cm ² pour 1tir.....	77
IV.1.9. Echantillon irradié par 950 mJ/cm ² pour 1 tir.....	78

IV.2. Partie B : Echantillons élaborés par implantation ionique des ions C+	79
VII.2.1. Echantillons implantés 1016 et 5.1016 C+/cm2 :.....	80
VII.2.2. Echantillon implanté par une dose 1017 C+/cm2	84
VII.2.3. Echantillon implanté par une dose 5.1017 C+/cm2	84
Conclusion	91
Références	94

Introduction

Le carbure de silicium fût observé pour la première fois en 1824 par le scientifique Jöns Jacob Berzelius [1] au cours de la synthétisation du diamant. A cette époque, les propriétés de ce matériau étaient inconnues. En 1905, Henry Moissan découvrit le SiC sous forme de petites plaquettes hexagonales dans une météorite [2]; d'où le nom de moissanite attribué en son honneur au minéral et aux pierres gemmes commerciales faites à partir de SiC. Cependant, la rareté du carbure de silicium à l'état naturel fût à l'origine de la synthétisation de celui-ci. En effet, son élaboration débuta en 1885 où, pour la première fois, Acheson réussit à faire croître une couche de ce matériau dans un four électrique en fonte, et lui donna le nom de SiC [3]. Puis, en 1955, Lely [4] a pu concevoir une nouvelle technique pour faire croître des cristaux de SiC de grande qualité. Après l'amélioration, en 1978, de la technique de Lely par Tairov et Tsvetkov [5], on assiste, depuis 1987, à un développement rapide du SiC marqué par la fabrication de substrats SiC hexagonal (6H-4H), par le leader mondial CREE Research [6] et, depuis 2001, à la commercialisation des diodes électroluminescentes SiC (600V/6A) par la société Infineon.

Le carbure de silicium est un matériau semi-conducteur à large bande interdite, 2.2 à 3.3 eV selon son poly-type, dont les propriétés physico-chimiques et électroniques font de lui un matériau particulièrement prometteur pour la technologie des dispositifs de forte puissance et haute fréquence et qui s'adaptent mieux que les composants à base de silicium aux environnements hostiles (haute température, champs élevés, haute pression, atmosphère corrosive,).

Déjà connu et utilisé dans l'industrie de découpe et dans des matériaux composites, en raison de sa dureté et de sa résistance à l'oxydation, le carbure de silicium est, parmi les matériaux réfractaires, celui dont la technologie est la plus avancée. De plus il est caractérisé par une bonne stabilité et conductivité thermique (trois fois plus élevée que celle du silicium), un champ de claquage très important (huit fois supérieur à celui du silicium), une grande résistance mécanique, une bonne résistance aux rayonnements et une mobilité des porteurs importante. Ainsi, grâce à ses caractéristiques, le SiC se présente comme un redoutable concurrent pour le silicium. D'où l'attention particulière que lui prête aussi bien la recherche que l'industrie.

Cependant, l'élaboration de SiC monocristallin par les techniques traditionnelles est confronté à deux difficultés majeures ; le coût onéreux des procédés de croissance et les conditions excessives de cristallisation. Par exemple la méthode de croissance de SiC en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Déposition) consiste à décomposer un mélange gazeux dangereux ($H_2/SiH_4/C_3H_8$) à haute température (comprise entre 1300 et 1600°C pour les couches minces et supérieure à 2200°C pour les substrats massifs).

Pour faire face à ces inconvénients, les chercheurs ont axé leur travail sur l'élaboration de couches minces au lieu de SiC massif en utilisant des techniques de dépôt plus sûres comme, par exemple, le procédé VLS (vapeur-liquide-solide), proposé par le laboratoire des multi-matériaux et interfaces UMR UCBL-CNRS 5615 (LMI), avec lequel des couches minces monocristallines de 3C-SiC ont pu être déposées sur 6H-SiC (0001) [7].

Le travail que nous vous proposons, présente une étude qualitative de la cristallisation par laser excimer KrF et par YAG des couches minces amorphes de SiC obtenues sur Si (100) de type P, par pulvérisation cathodique et par implantation ionique.

Pour se faire, la démarche suivit pour l'élaboration de ce mémoire se présente comme suit :

Le chapitre I concerne La description du matériau et ses propriétés.

Le chapitre II sera consacré à l'étude de la cristallisation des couches SiC par recuit laser.

Les méthodes de préparation des couches de SiC sont nombreuses. Les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces employées dans notre étude seront développées dans le chapitre III.

Enfin, les résultats expérimentaux seront présentés, interprétés et discutés respectivement dans le chapitre VI.

CHAPITRE I

Généralités sur le carbure de silicium

I. Généralités sur le carbure de silicium

L'objectif de ce chapitre consiste à faire dans un premier temps une rétrospective sur la cristallographie du carbure de silicium qui existe sous plusieurs formes cristallines. Dans un deuxième temps nous faisons un rappel des principales caractéristiques des polytypes les plus fréquents (4H, 3C, 6H) et, à titre comparatif, des semiconducteurs concurrents, à savoir le silicium (Si), l'arsenic de gallium (GaAs), le nitrure de Gallium (NiGa) et le diamant (C). La suite sera consacrée à une description de certaines méthodes d'élaboration, hormis celles utilisées dans notre étude. Ces dernières seront développées dans le troisième chapitre.

I.1 Présentation du matériau

I.1.1 liaison Si-C

Le carbure de silicium résulte de la synthèse d'atomes de silicium et de carbone. Chaque atome de carbone (de silicium) se trouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de silicium (de carbone) en position de premiers voisins (Fig. I.1). L'atome d'une espèce chimique est à égale distance de 1.94 Å des quatre atomes de l'autre espèce [8]. La distance entre les plus proches voisins de même espèce est de 3.08 Å environ [8]. Dans le matériau SiC, C étant plus électronégatif que Si, les liaisons Si-C sont partiellement ioniques et partiellement covalentes avec une prédominance du caractère covalent (88% de covalence et 12% d'ionocité) qui leur confère une énergie de liaison élevée d'environ 5 eV [9].

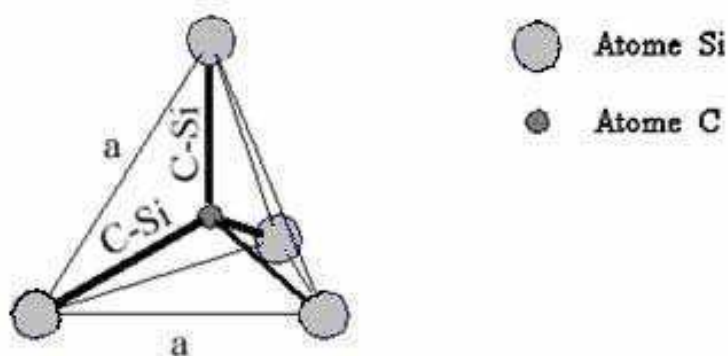


Fig. I.1 : Coordination tétraédrique d'un atome de carbone avec ses quatre premiers voisins [13].

I.1.2. Polytypisme de SiC

Le carbure de silicium est l'un des matériaux qui possède la propriété de cristalliser sous différentes formes cristallines, plus de 200 formes différentes [10], appelées polytypes. Celles-ci diffèrent les unes des autres dans l'arrangement des bicouches silicium-carbone. Une bicouche est la superposition d'une couche compacte d'atomes de silicium et d'une couche compacte d'atomes de carbone. L'empilement de ces bicouches dans la direction [0001] peut se faire selon trois positions possibles, notées A, B et C (Fig.I.2).

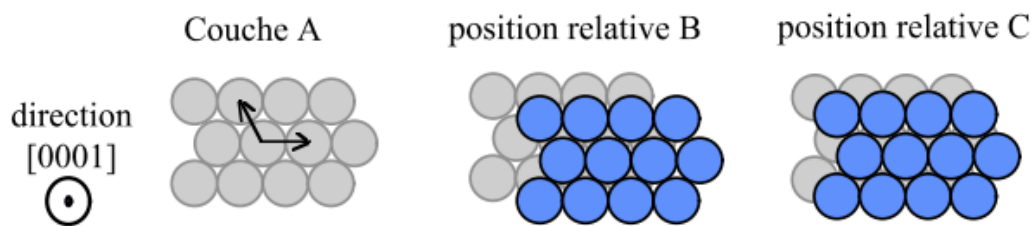


Fig.I.2 : Différentes possibilités d'empilement de deux bicouches successives [11].

Pour désigner les différents polytypes, on utilise généralement la notation de Ramsdell [12] (tableau I.1). Chaque structure cristallographique est désignée par le symbole NX où N définit le nombre de bicouches dans une période, c'est-à-dire le nombre de bicouches dans une maille élémentaire, et X désigne la configuration du réseau. Par exemple, les notations 4H-SiC, 3C-SiC et 15R-SiC signifient respectivement que la symétrie cristalline de SiC est hexagonale avec quatre bicouches Si-C par maille élémentaire, cubique avec trois bicouches par maille élémentaire et rhomboédrique avec 15 bicouches par maille élémentaire. La figure I.3 montre l'agencement des bicouches Si-C dans les polytypes les plus simples et les plus courants. Notons que la direction [0001] des polytypes hexagonaux correspond à la direction [111] du polytype cubique.

Notation de Ramesdell		Séquences d'empilement des bicouches Si-C par maille élémentaire
3C	β	ABC
4H	α	ABAC
6H		ABCACB
2H		AB
15R		ABCBACABACBCACB

Tableau I.1: Notations et séquences d'empilement des 5 principaux polytypes.

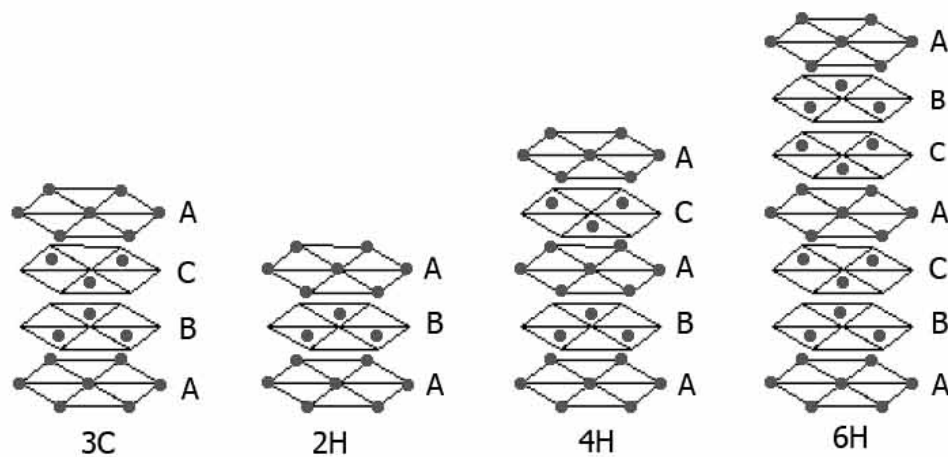


Fig.I.3: Agencement des bicouches dans les polytypes 3C, 2H, 4H et 6H suivant la direction (11-20) [13].

I.1.3. Structures cristallines

Les polytypes de carbure de silicium peuvent être rangés en deux catégories. L'une des catégories regroupe les polytypes caractérisés par des séquences d'empilement périodiques, et l'autre ceux organisés en séquences chaotiques. Dans la catégorie des polytypes réguliers, on distingue, suivant l'agencement des bicouches dans une période, trois structures cristallines distinctes classées en deux ensembles: L'ensemble des polytypes dont la structure est hexagonale ou rhomboédrique, désignés par la notation α -SiC, et celui comprenant un seul polytype de structure cubique noté β -SiC ou 3C-SiC. Les deux formes cristallographiques les plus communes sont la structure cubique et la structure hexagonale.

La structure du polytype 3C-SiC, qui présente la structure de la blende, est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées, imbriqués, l'un de silicium et l'autre de carbone, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale. La maille conventionnelle est cubique. Elle contient quatre molécules de SiC.

Les coordonnées des atomes de Si sont $0\ 0\ 0$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; les coordonnées des atomes de C sont $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$. La maille unitaire est décrite par les vecteurs a , b , c tels que $a = (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0) \cdot a_0$, $b = (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) \cdot a_0$ et $c = (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}) \cdot a_0$ où a_0 est le paramètre de la maille conventionnelle. La figure I.4 montre bien le mode de liaisons de type tétraédrique de cette structure. Concernant les polytypes hexagonaux, les trois formes les plus courantes sont représentées sur la figure I.5. Le 2H-SiC, le plus simple des α -SiC, possède la structure de ZnS hexagonale (Fig. I.6).

La description d'un cristal ne se limite pas uniquement à son système cristallin. En plus des considérations de symétrie et autres, à chaque polytype correspond des caractéristiques spécifiques. Le tableau I.2 dresse une liste des principaux polytypes avec leurs propriétés cristallographiques.

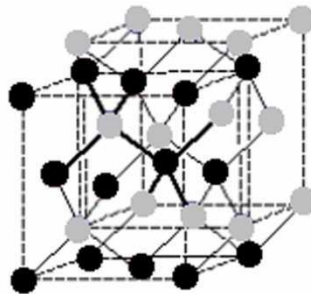


Fig .I.4 : Structure cristalline du carbure de silicium cubique montrant les liaisons tétraédriques. Les atomes en gris représentent le silicium; les atomes en noir représentent le carbone.

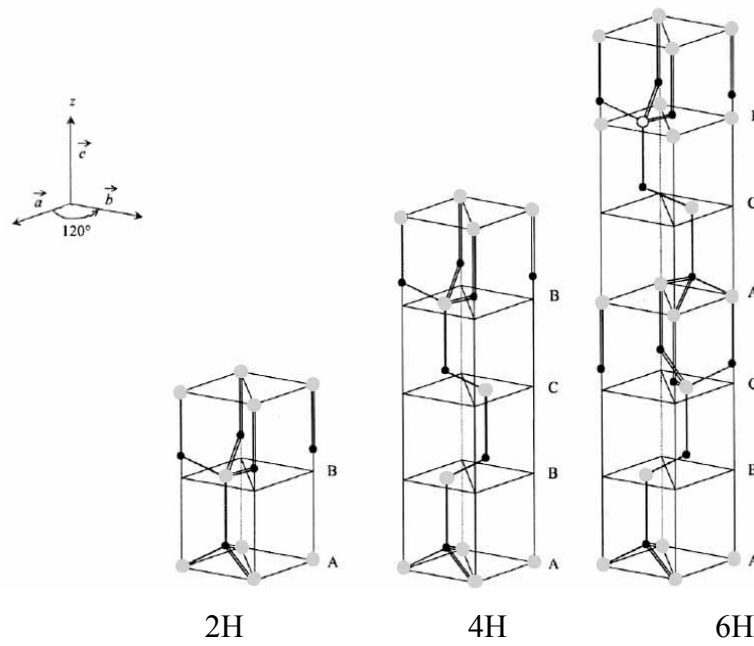


Fig. I.5 : Maille hexagonale des polytypes 2H, 4H et 6H montrant les liaisons tétraédriques [14].

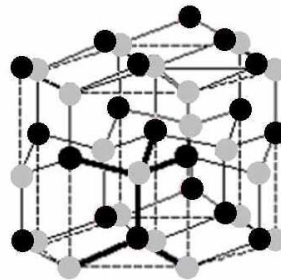


Fig. I.6 : Arrangement tridimensionnel de la maille hexagonale de type ZnS.

Polytypes	Groupe d'espace	Paramètre de la maille, Å		Nombre d'atomes par maille unitaire
		a	c	
3C-SiC	$F \bar{4}3m (T_d^2)$	a = 4,394		2
2H-SiC	$P6_3mc (C_{6v}^4)$	a = 3,080	c = 5,048	4
4H-SiC	$P6_3mc (C_{6v}^4)$	a = 3,080	c = 10,050	8
6H-SiC	$P6_3mc (C_{6v}^4)$	a = 3,080	c = 15,079	12

Tableau I.2: Propriétés cristallographiques des principaux polytypes.

I.1.4. Diagramme de phase des polytypes

Le diagramme de phase établi par Knippenberg en tenant compte des résultats de germination de SiC, essentiellement sur graphite, obtenus par différentes méthodes d'élaboration du carbure de silicium, nous renseigne sur la stabilité relative des différents polytypes de SiC en fonction de la température. Les domaines des différents polytypes, les plus importants, sont indiqués sur le diagramme de la figure I.7 à partir de laquelle nous constatons l'apparition du polytype β -SiC sur un domaine de température assez large jusqu'à 2750°C. Cependant nous remarquons, d'après le diagramme, que cette phase demeure instable sur toute cette gamme de températures si bien qu'au-delà de 1800°C elle se transforme en un mélange de polytypes 6H-SiC et 4H-SiC avec une tendance préférentielle pour le polytype 6H quand on augmente la température. En outre, on remarque la formation du polytype 15R dans une gamme suffisamment réduite entre 2300 et 2600°C et l'apparition du polytype 2H-SiC à basse température entre 1300 et 1600°C.

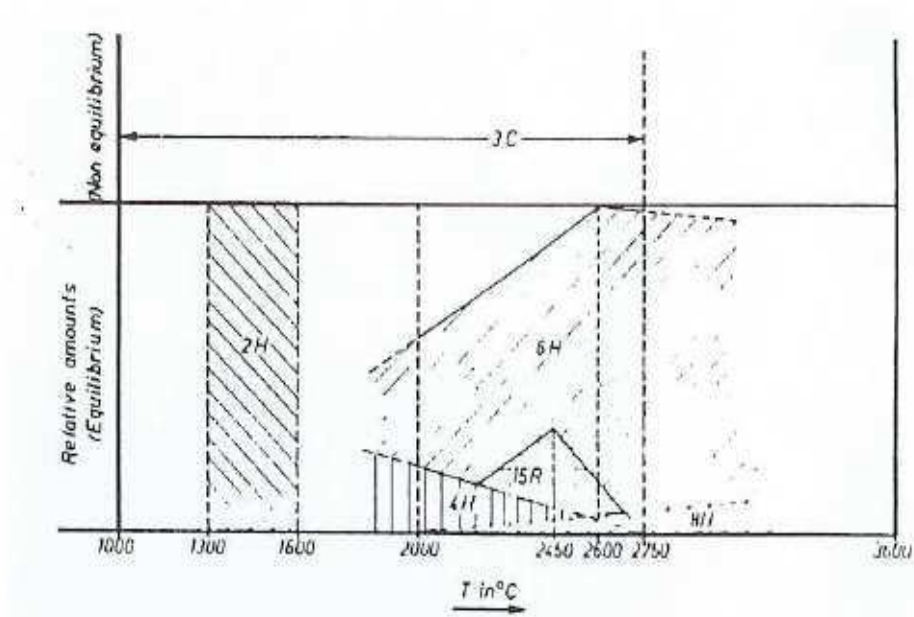


Fig. I.7 : Diagramme d'équilibre des polytypes de SiC d'après Knippenberg [8].

Nous signalons que le diagramme de Knippenberg, quoique réalisé en 1963, est toujours d'actualité.

I.1.5. Propriétés du carbure de silicium

Le carbure de silicium est un semiconducteur dont les propriétés physiques font de lui un matériau très convoité dans les domaines de l'électronique et de la mécanique. Son utilisation dans le domaine des microsystèmes s'avère très intéressante pour les applications de forte puissance, haute fréquence et haute température. Rappelons que le semiconducteur le plus utilisé en microélectronique, le silicium, n'est plus fiable électriquement à partir de 300°C, et mécaniquement dès 500°C.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons donner un aperçu général sur les propriétés électriques, mécaniques et chimiques du carbure de silicium.

I.1.5.1 Propriétés électriques

Le carbure de silicium est un semiconducteur caractérisé par un gap indirect dont la valeur, à 300°C, est comprise entre 2,4eV pour le polytype 3C-SiC et 3,35eV pour celle du 2H-SiC [15]. Le SiC possède donc une large bande interdite lui permettant de garder ses qualités semiconductrices au-delà de 500°C, alors qu'à cette température le silicium est déjà conducteur. En effet, dans les semiconducteurs, les porteurs de charges intrinsèques n_i , qui sont à l'origine des courants de fuite, sont activés thermiquement suivant la loi traduite par l'équation I-1.

$$n_i = \sqrt{N_c \cdot N_v} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (\text{Eq. I-1})$$

De cette équation, on déduit qu'à 300°K, la concentration des porteurs de charge du polytype 6H-SiC n'est que de $1,6 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-3}$, tandis que celle du silicium dépasse la valeur de $8,9 \cdot 10^8 \text{cm}^{-3}$ [16]. Ainsi, pour son faible courant de fuite (Fig. I.8), le SiC surclasse le silicium dans les applications hautes températures. Ces applications, dans le domaine de l'électronique de puissance, ont été mises en évidence par l'élaboration d'un certains nombres de composants électroniques fonctionnant dans un large domaine de fréquence et à des températures élevées. Nous citons, par exemple, le transistor MESFET en 6H-SiC (673 K) [17], le transistor MOSFET en 4H-SiC (923 K), la diode JBS (Junction Barrier Scottky) en 4H-SiC [18] (550 K) et la diode P-N en 4H-SiC (400 K) [19]. Tous ces composants affichent une stabilité de la caractéristique I-V avec un fonctionnement à haute température.

En plus des potentialités citées ci-dessus, le SiC possède un champ de claquage dix fois supérieur que dans le silicium, une vitesse de dérive limite des électrons assez élevée (deux fois supérieur à celle du silicium) et une excellente conductivité thermique ($5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ces propriétés classe le SiC parmi les meilleurs semiconducteurs pour les applications <<haute puissance>> et <<haute fréquence>>.

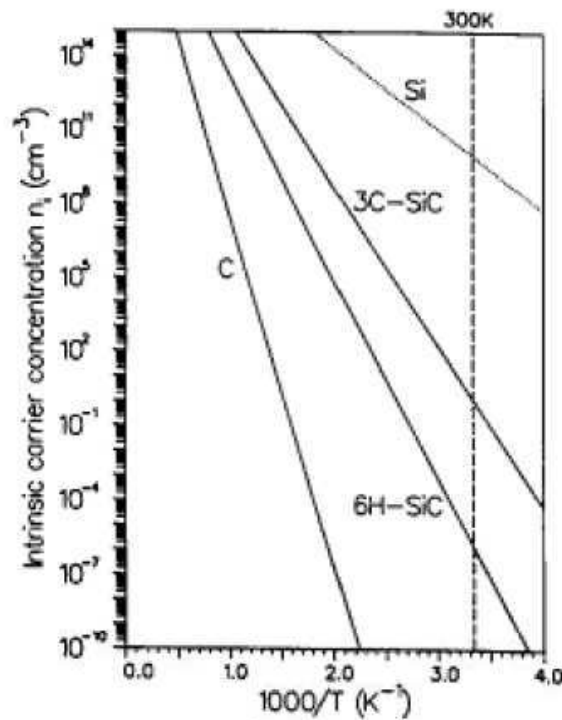


Fig. I.8 : Concentrations des porteurs de charge des polytypes 6H-SiC, 3C-SiC et de leurs concurrents, le diamant et le silicium [16].

I.1.5.2 Propriétés mécaniques et chimiques

Outre ces performances électriques nettement avantageuses par rapport au silicium, le SiC possède aussi des qualités mécaniques et chimiques très intéressantes. En effet, il est caractérisé par un module d'Young très élevé ($382 \text{ GN}/\text{m}^2$ pour le 3C-SiC et $402 \text{ GN}/\text{m}^2$ pour le 6H-SiC) qui lui confère une grande dureté (trois fois supérieure à celle du silicium) que seuls le diamant et le nitrure de bore sont capables de dépasser, des propriétés élastiques bien meilleures que celles du silicium (son domaine élastique s'étale jusqu'à 850°C) et une bonne résistance à l'oxydation. De plus il est insoluble dans les acides et dans les bases, mais au-dessus de 400°C , il réagit avec les alcalins, et à 800°C , il commence à être attaqué par le chlore et se décompose complètement à 1200°C .

I.1.5.3 Propriétés optiques

Tous les polytypes de SiC possède une bande interdite indirecte. Ce matériau, comme les semiconducteurs élémentaires, est donc insensible aux rayonnements électromagnétiques. Par conséquent il n'est donc pas indiqué dans le domaine de l'optoélectronique.

I.1.5.4 Facteurs de mérite

Jusque là, on a présenté que les avantages du SiC par rapport au silicium. Cependant, il existe, en particulier, d'autres semiconducteurs qui semblent être plus aptes pour certaines applications dans le domaine de l'électronique. Alors, pour faire la part des choses, Johnson [20], Baliga [21] et Keyes [22] ont proposé chacun "un facteur de mérite" décrivant les meilleures performances du semiconducteur pour telle ou telle application. Il est à signaler que ces facteurs sont calculés en tenant compte que des grandeurs physiques théoriques des semiconducteurs.

I.1.5.4.1. Facteur de mérite de Johnson (JMF)

Johnson a établi un facteur de mérite en fonction du champ de claquage et de la vitesse de dérive limite des porteurs de charge. Sa valeur nous renseigne sur les aptitudes du matériau semiconducteur dans les applications hautes fréquence et forte puissance.

$$JMF = \left(\frac{E_C v_{sat}}{2\pi} \right)^2$$

I.1.5.4.2. Facteur de mérite de Baliga (BMF)

Ce facteur tient compte du champ de claquage de la mobilité des porteurs et de la permittivité du semiconducteur. Sa valeur nous informe sur la tenue en tension du matériau.

$$BMF = \epsilon_r \mu E_C^3$$

I.1.5.4.3. Facteur de mérite de Keyes (KMF)

Ce facteur combine la conductivité thermique du matériau et sa permittivité électrique avec la vitesse de saturation des porteurs. Sa valeur définit les aptitudes pour les applications hautes températures et hautes fréquences.

$$KMF = \lambda \sqrt{\frac{c v_{sat}}{4\pi\epsilon_r}}$$

Les valeurs des facteurs de mérite des principaux polytypes du carbure de silicium, comparées à celles de ces concurrents semiconducteurs, sont confinées dans le tableau I.3.

	3C- SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	GaAS	GaN	Diamant
BMF	33.4	130	110	1	15.6	650	4110
JMF	64	374	324	1	7.1	756	2540
KMF	4.7	4.7	4.6	1	0.5	1.6	32.1

Tableau I.3 : Facteurs de mérite des principaux polytypes et de leurs concurrents par rapport au silicium.

Nous constatons que le diamant demeure le matériau semiconducteur le plus apte à travailler efficacement au sein d'environnements hostiles (hautes fréquences, fortes puissances, températures élevées,.....). Nous remarquons aussi que le GaN présente des aptitudes très attractives pour les applications hautes fréquences et fortes puissances. Cependant, la technologie des composants de puissance à base de diamant ou de nitrure de gallium reste encore très difficile à maîtriser.

En revanche, les progrès technologiques des quinze dernières années ont rendu possible la fabrication de substrats monocristallins de SiC de taille et de qualité suffisante pour le développement de composants de puissance. Ainsi, parmi les semiconducteurs à grand gap qui présentent une forte potentialité d'intégration, le SiC se présente comme le candidat le plus approprié pour remplacer le silicium dans certaines applications. Toutefois, des problèmes d'ordre technologique (montage, taille des substrats, passivation, dopage,....) font encore défaut à l'essor de SiC dans le domaine de l'électronique de puissance.

En résumé, nous présentons dans le tableau I.4 quelques propriétés physiques des principaux polytypes de SiC et de leurs rivaux semiconducteurs.

Propriétés	4H- SiC	6H- SiC	3C- SiC	Si	GaAs	GaN	Diamant
Bande interdite à 300°K (ev)	3,25 [23]	3 [24]	2,2 [25]	1,1 [25]	1,4 [25]	3,4 [26]	5,5 [26]
Température maximum d'opération (°K) [24]	1720	1580	1200	600	760	1930	2800
Température de fusion (°K) [30]	1825	1825	1825	1415	1238	1800	Change- ment de phase
Stabilité physique [30]	<u>excellente</u>	<u>Excellente</u>	<u>excellente</u>	bonne	correcte	bonne	très bonne
Vitesse de dérive limite des électrons (10^7 cm/s)	2 [23]	2 [6]	2,5 [27]	1 [23]	1 [23]	2,7 [26]	2,7 [26]
Mobilité des électrons à 300°K ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) Nd= 10^{16} at/cm ³ [28]	800	370	1000	1100	6000	900	2200
Champ de claquage ($10^6 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2,2 [29]	2,5 [29]	2,12 [29]	0,25 [29]	0,4 [26]	5 [26]	10 [26]
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	4,9 [24]	4,9 [24]	5 [24]	1,5 [26]	0,5 [26]	1,3 [26]	20 [26]
Constante diélectrique ϵ_r	9,7	9,66 [29]	9,72 [29]	11,8 [26]	12,8 [26]	9 [26]	5,5 [26]

Tableau 1.4 : Principales caractéristiques physiques des polytypes 4H- SiC, 6H-SiC et 3C- SiC, comparées à celles du Si, GaAs, GaN et du diamant [13].

I.2. Différentes méthodes de préparation du carbure de silicium

Le carbure de silicium peut être obtenu par différentes méthodes. Elles diffèrent les unes des autres dans la forme cristalline, la taille désirée ou dans le support utilisé.

Si on désire élaborer des couches monocristallines alors les techniques suivantes sont utilisées :

- couches épitaxiées

 - Metalorganic chemical vapor deposition MOCVD ($> 1100\text{ °C}$)

 - Atomic Layer Epitaxy ALE ($< 850\text{ °C}$)

 - Molecular Beam Epitaxy MBE.

 - Liquid Phase Epitaxy LPE

- croissance du cristal en volume (BULK)

 - Sublimation ou Physical Vapor Transport ($1700\text{ °C} - 2700\text{ °C}$)

Si on cherche une forme polycristalline ou amorphe alors les méthodes suivantes sont adoptées :

 - Metalorganic chemical vapor deposition MOCVD ($< 900\text{ °C}$)

 - Sputtering et Plasma Discharge ($< 200\text{ °C}$)

 - Implantation ionique

 - Méthode PLD

Au vu du prix de revient et de la qualité du carbure de silicium utilisé dans les applications en micro et optoélectroniques, l'optimisation du choix de la technique d'élaboration est indispensable.

Pour l'élaboration des cristaux massifs, les techniques les plus utilisées, actuellement, sont la sublimation de SiC poly-cristallin, dite méthode de Lely modifiée, et la décomposition en phase vapeur dite CVD à haute température [31,32] que nous allons décrire dans ce qui suit.

I.2.1. Méthode de Lely modifiée

Actuellement, la méthode de croissance par sublimation de Lely modifiée est la technique la mieux adaptée pour l'élaboration des substrats massifs de SiC monocristallin, de taille acceptable et de bonne qualité. Cette méthode consiste à introduire un germe monocristallin du polytype désiré et de la poudre de SiC très pure à l'intérieur d'une enceinte en graphite (chambre de croissance), le long de laquelle on impose un gradient de température

(Fig. I.9). Sous atmosphère d'argon et aux alentours de 2200°C, la poudre de SiC se sublime en dégageant des vapeurs composées de Si, C, Si₂C et de SiC₂ et Si qui vont se condenser sur le germe refroidi, qui impose une croissance d'une couche de SiC monocristallin tout le long de la nucléation.

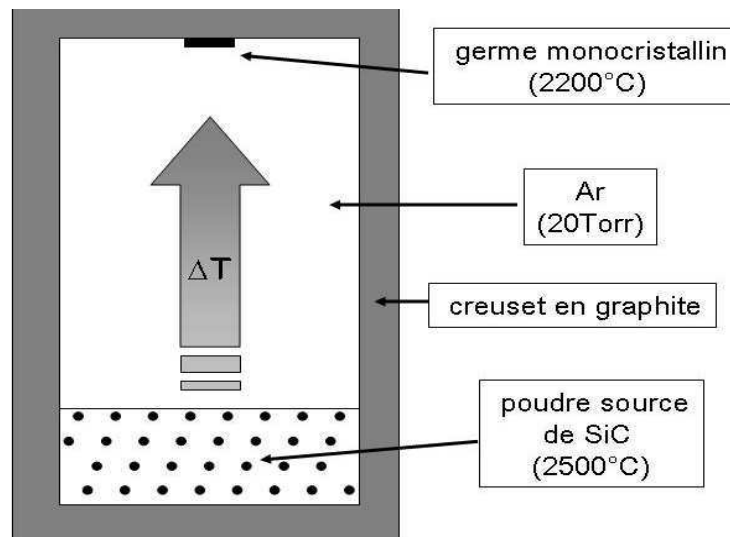


Fig. I.9 : Schéma en coupe d'un creuset cylindrique de croissance de SiC massif par la méthode de Lely modifiée [14].

Cette technique permet l'élaboration de substrats des polytypes SiC-4H et SiC-6H de diamètre supérieur à 75mm [6]. Ces poly-types sont considérés avec le poly-type SiC-3C, les plus prometteurs dans le domaine de l'électronique de haute puissance, haute température et haute fréquence. Cependant, cette méthode ne permet pas l'obtention de substrats de poly-type SiC-3C et, fait apparaître des dislocations et des macro-défauts appelés « micropipes ». Ces derniers sont des tubes vides, de section hexagonale, se propageant le long de l'axe de croissance du cristal. Rempli d'air, ces canaux peuvent conduire à la destruction de la capacité d'une jonction PN si des tensions trop élevées sont appliquées. Si on ajoute à ceux-là le coût extrêmement élevé des substrats obtenus par ce procédé, on peut dire que cette technologie n'est pas rentable.

I.2.2. Méthode CVD

La technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est l'une des méthodes employées pour la croissance épitaxiale du SiC. C'est une technique de croissance cristalline dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat de même nature (homoépitaxie) ou de nature différente (hétéroépitaxie). Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le dépôt du carbure de silicium s'effectue en utilisant, généralement, un mélange gazeux composé de silane (SiH_4) et de propane (C_3H_8), dilué dans le gaz porteur H_2 . Le silane et le propane sont des gaz réactifs qui contribuent, respectivement, à l'apport de silicium et de carbone. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le procédé CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. Les méthodes CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Le SiC préparé par CVD peut être de structure cubique (β -SiC, 3C-SiC) ou de structure hexagonale. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- ✓ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) à basse pression et à des températures $>1100\text{ C}$; pour la croissance des films de 3C-SiC
- ✓ Le dépôt par épitaxie (ALE),
- ✓ Le dépôt par CVD à haute température $>1650^\circ\text{C}$ (HTCVD). Par cette méthode, la vitesse de dépôt peut atteindre $100\mu\text{m/h}$ [33] et les couches obtenues sont très épaisses et de bonne qualité. Il est même possible de réaliser des substrats.

Le point commun à toutes ces techniques est qu'elles utilisent un réacteur à murs chauds ou froids qui pompe et contrôle le débit des gaz utilisés.

L'une des particularités du dépôt CVD est le contrôle du dopage in-situ en phase gazeuse en associant de l'azote (dopage de type N) ou du triméthylaluminium (dopage de type P).

Cependant, l'élaboration de carbure de silicium massif monocristallin reste très coûteuse et nécessite de travailler dans des conditions extrêmes de température. En outre, les étapes de découpe dans les lingots synthétisés de SiC de plaquettes fines monocristallines et

leur polissage sont très difficiles. L'unique parade à ces difficultés consiste à travailler sur couches minces plutôt que sur SiC massif. Les procédés d'élaboration sont divers et variés suivant le degré de cristallinité visé, l'épaisseur désirée ou le support utilisé. Ces procédés sont moins coûteux et permettent de faire des dépôts de films minces monocristallins, polycristallins ou amorphes, à des températures moins élevées et de travailler dans des conditions plus sûres. Parmi les techniques employées on cite : la technique de dépôt par CVD, déjà mentionnée, l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy, MBE), la technique PLD (Pulsed Laser Deposition), la pulvérisation DC magnétron et la synthèse du carbure de silicium par implantation ionique.

I.2.3. Ablation laser (PLD)

Le dépôt par ablation laser que nous désignerons fréquemment par l'acronyme anglo-saxon PLD (pour Pulsed Laser Deposition), connue depuis plusieurs années, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux. Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Un faisceau laser impulsif (durée de l'impulsion de l'ordre de la nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultra-vide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat. Sur la figure I.10, on représente un schéma de principe l'ablation laser.

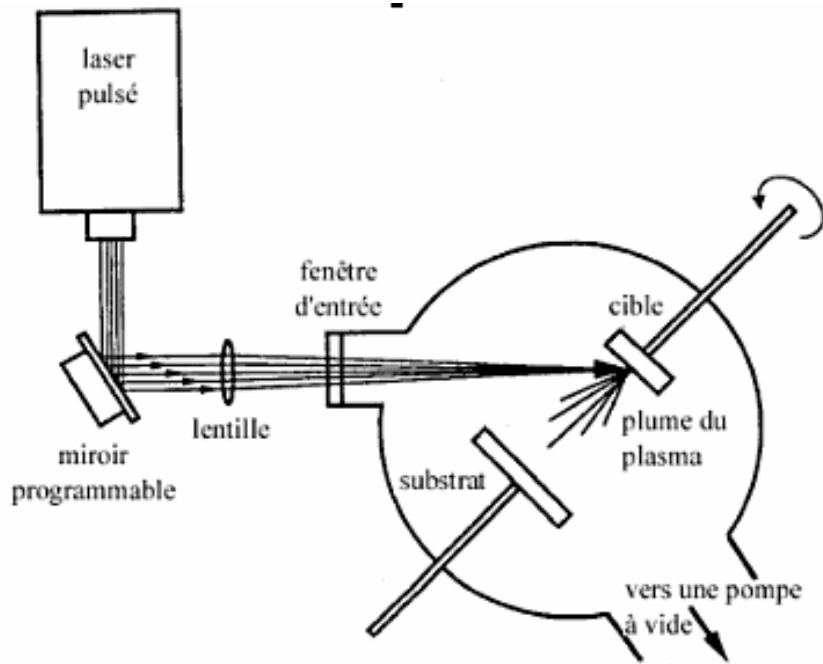


Fig. 1.10 : Schéma de principe d'une installation d'ablation laser.

CHAPITRE II

Recuit laser

II. Recuit laser

Les recuits thermiques traditionnels étaient les seuls moyens employés pour la cristallisation des matériaux amorphes. Cependant, ces procédés s'effectuent de façon globale et nécessitent des températures très élevées qui entraînent, généralement, des limitations lorsqu'on vise certaines applications comme la fabrication des dispositifs électroniques. Les recuits lasers sont alors envisagés comme une alternative aux recuits traditionnels car ils permettent de réaliser un traitement local rapide de petites surfaces. Les études se sont alors focalisées sur les applications des lasers dans le procédé d'épitaxie ou le traitement des matériaux amorphes en couches minces.

II.1. Principe de la cristallisation

Le principe de la cristallisation d'un matériau amorphe consiste à fournir suffisamment d'énergie aux atomes de la couche déposée de manière à ce qu'ils puissent s'arranger selon le réseau cristallin.

Dans un matériau amorphe et au cours de la cristallisation le système passe de l'état amorphe métastable à l'état cristallin stable.

Du point de vue phénoménologique, il apparaît des germes cristallins dans la phase amorphe qui, s'ils atteignent une taille critique, croissent spontanément jusqu'à leur coalescence pour former les grains. Donc il se produit deux phénomènes lors de la cristallisation : la nucléation (apparition des germes) et la croissance des grains [34]. La frontière entre la fin de la germination et le début de la croissance des grains n'est pas encore définie malgré les techniques d'observation directe disponibles [35].

Ces deux phénomènes sont soumis à deux cinétiques différentes qui sont dépendantes de la température. Quand le matériau amorphe est chauffé à une certaine température, les atomes se réarrangent pour former de petits embryons cristallins. Pour évaluer la probabilité pour qu'un embryon, d'une certaine taille soit formé, l'énergie libre de Gibbs ΔG de formation est calculée. ΔG est donné par la relation suivante :

$$\Delta G = a\sigma r^2 - b\Delta G_v r^3$$

où a et b sont des facteurs géométriques, σ et ΔG_V sont respectivement les énergies libres de surface et de volume.

Dans le cas d'un embryon sphérique nous avons : $a = 4\pi$ et $b = 4\pi/3$.

Quand l'embryon croît ΔG augmente jusqu'à une valeur maximale ΔG_c pour $r = r_c$ (r_c : rayon critique), puis diminue et éventuellement change de signe. Le rayon r_c est obtenu en résolvant l'équation suivante :

$$d \frac{\Delta G}{dt} = 0$$

qui conduit à : $r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V}$, $n_c = \frac{4\pi r_c^3 N_V}{3}$

et $\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^3}$

r_c est le rayon critique de l'embryon, n_c est le nombre d'atomes dans cet embryon, et N_V est le nombre d'atomes par unité de volume. La croissance des embryons de rayon plus petit que r_c entraîne une augmentation de l'énergie libre. De ce fait, ils ont une plus grande tendance à disparaître qu'à se développer. Par contre, ceux dont le rayon est plus grand que r_c sont stables car ils sont accompagnés par une diminution de ΔG .

L'utilisation des lasers pulsés, comme source de traitement thermique, a conduit à une " mise à jour " de la théorie classique de nucléation où seulement les basses températures ont été prises en considération. Elle tient en compte des hautes températures induites par ces lasers. Elle se traduit par le taux de nucléation I_N donné par l'expression suivante :

$$I_N = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{KT}\right)$$

Le passage d'un état désordonné amorphe à un état ordonné cristallin se traduit par une libération de chaleur, dite chaleur latente de cristallisation, qui peut, dans le cas du recuit laser pulsé, conduire à des phénomènes de cristallisation explosive.

La cristallisation explosive est un processus thermique, la chaleur libérée au front de cristallisation prolonge d'avantage la réaction. Elle se produit quand le matériau amorphe est chauffé très rapidement jusqu'à son point de fusion. Durant la solidification, la chaleur de cristallisation s'écoule vers le matériau amorphe avoisinant, augmentant ainsi sa

température. Ceci peut conduire à une fusion additionnelle du matériau amorphe qui, ensuite, se solidifie aussi; ainsi ce processus s'auto - entretient et se prolonge profondément dans la couche amorphe.

II.2. Les Recuits lasers

La température élevée des traitements thermiques classiques entraîne généralement des limitations lorsqu'on vise certaines applications comme la fabrication des dispositifs électroniques.

Le recuit thermique s'effectue d'une façon collective. La possibilité d'utiliser un faisceau laser a été envisagé comme un moyen de chauffage local, en atmosphère ambiante, des petites surfaces pour réaliser des dopages ou pour le traitement du matériau. Les études se sont alors focalisées sur les applications des lasers dans le procédé d'épitaxie ou le recuit des matériaux amorphes.

Après démonstration par Gat et al. [36] qu'un faisceau laser balayé pouvait augmenter substantiellement la taille des grains des couches minces de silicium polycristallin, on a assisté à un regain considérable pour l'utilisation des recuits laser pour cristallisation des matériaux amorphes en couches minces.

Dans une première phase empirique, pratiquement tous les lasers (Rubis, YAG, CO₂) ont été utilisés avec des densités de puissance de l'ordre du MW/cm² et des durées allant de quelques millisecondes à plusieurs dizaines de nanosecondes. Mais plusieurs études ont montré que la non uniformité de leur intensité spatiale conduit à des phénomènes indésirables, formation de mâcles, ségrégation anormale et autres. De ce fait et depuis environ une vingtaine d'années un intérêt particulier est porté sur l'utilisation du laser excimère (KrF, XeCl), pour cristalliser les couches minces des matériaux amorphes.

Dans un premier temps, le recuit laser était utilisé pour réparer les dommages causés par le processus d'implantation à la surface de la couche, en évitant que les impuretés présentes ne diffusent [37]. L'idée est de porter les couches superficielles du matériau à très haute température pendant un temps très court grâce à une impulsion issue du laser.

On considère généralement que l'absorption de l'énergie incidente conduit à une forte élévation locale de la température qui peut provoquer éventuellement une liquéfaction. Un

front thermique se propage à partir de la surface lorsque la chaleur se dissipe, c'est à dire après quelques dizaines ou centaines de nanosecondes.

Sur le plan fondamental, ces techniques posent deux types de questions. Tout d'abord, quel est le mécanisme d'absorption de l'énergie ? comment cette énergie est - elle ensuite transférée au réseau ?

II.2.1 Interaction laser - solide

II.2.1.1 Approche microscopique de l'interaction laser - solide

L'absorption optique et la conversion thermique sont les conséquences d'interactions 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.

II.2.1.2 Approche macroscopique de l'interaction laser - solide

La nature de la réaction de cristallisation (soit directe, soit par l'intermédiaire d'une phase liquide) peut avoir une influence sur les propriétés du matériau obtenu. Si l'on veut rester maître dans le choix du type de réaction, il est nécessaire de bien choisir le type de laser, la forme du faisceau reçu par l'échantillon, la durée et l'énergie du flash [37].

Pour répondre à ces impératifs, il faut essayer de résoudre le problème thermodynamique du recuit laser, c'est à dire résoudre l'équation de diffusion de la chaleur [38] :

$$C_s(T) \cdot \rho(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \bar{\nabla} \left(K(T) \cdot \bar{\nabla} T \right) = G(\bar{r}, t)$$

$C_s(T)$, $\rho(T)$ et $K(T)$ sont, respectivement, la chaleur spécifique ($\text{cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la densité (g.cm^{-3}) et la conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du matériau. $G(\bar{r},t)$ représente la génération de la chaleur dans le matériau (W.cm^{-3}).

Cette équation de diffusion devient unidimensionnelle dans le cas d'utilisation d'un laser dont le diamètre du faisceau est très supérieur à la profondeur de la zone traitée. En effet dans ce cas la diffusion radiale de la chaleur peut être négligée dans tout plan parallèle à la surface irradiée. On aura alors :

$$C_s \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial X} \left(K \frac{\partial}{\partial X} \cdot T \right) = G(X, t)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance des propriétés optiques et thermiques de l'échantillon, le profil temporel du faisceau laser, la dynamique du processus d'irradiation, et les processus de changement de phase dans le matériau. La figure suivante représente un schéma simplifié des deux types d'interactions direct et confiné figure II.1:

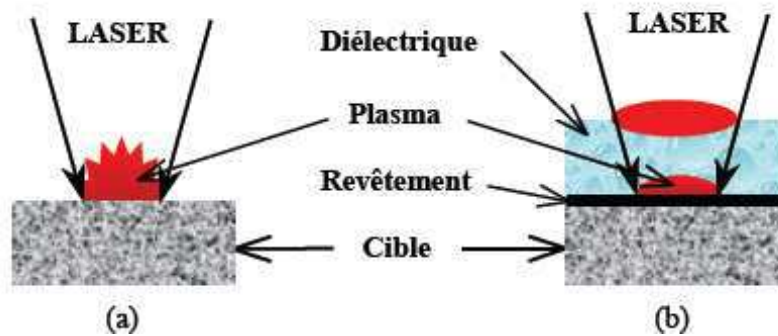


Fig.II.1: Principe de l'interaction laser-matière en régime direct (a) et en régime confiné (b) [39].

L'interaction en régime confiné consiste à recouvrir le matériau à traiter par un diélectrique transparent au rayonnement laser [40-42]. Son but est de garder le plasma entre la cible et le milieu de confinement pour apporter plus d'énergie nécessaire au traitement du matériau ainsi que son temps de maintien.

II.2.2. Étude de la réflectivité - Mise en évidence de la phase liquide :

Au cours de ce travail nous nous baserons sur l'hypothèse thermique qui va nous servir de guide pour prévoir nos résultats. Elle consiste en la conversion de la fraction absorbée par la cible de l'énergie lumineuse incidente en chaleur, portant ainsi à une température élevée, supérieure à la température de fusion, une couche d'une épaisseur de l'ordre de la longueur d'absorption optique du matériau. En premier lieu, cette hypothèse thermique a été mise en évidence dans le cas du silicium amorphe par les mesures, in situ, de la réflectivité. Ces mesures sont faites à l'aide du montage expérimental représenté sur la figure II.2. Le laser HeNe, de puissance 1 mW et opérant à 0,633 μm , est focalisé au centre de la région recuite. Il

éclaire l'échantillon et la lumière réfléchie est mesurée à l'aide d'une photodiode après traversée d'un filtre sélectif. L'impulsion émise par le laser de puissance déclenche un oscilloscope à mémoire qui enregistre l'évolution temporelle de la lumière reçue. La sensibilité est suffisante pour distinguer une surface solide amorphe, cristalline ou liquide. La profondeur de pénétration de l'irradiation du laser HeNe ne pouvant dépasser 100 Å, toute la durée de la phase liquide peut alors être mesurée.

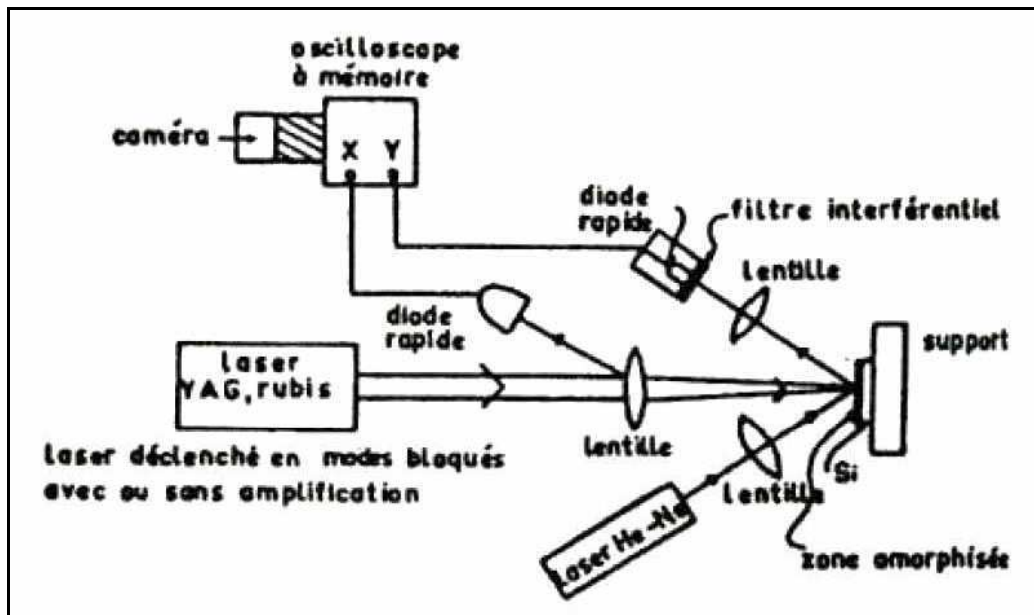


Fig.II.2 : Schéma du montage expérimental permettant de mesurer la réflectivité lors des recuits lasers.

Contrairement aux lasers continus, les lasers de durée inférieure à la microseconde la réflectivité augmente, reste presque constante pendant une durée inférieure à la microseconde puis diminue (**Fig.II.3**)

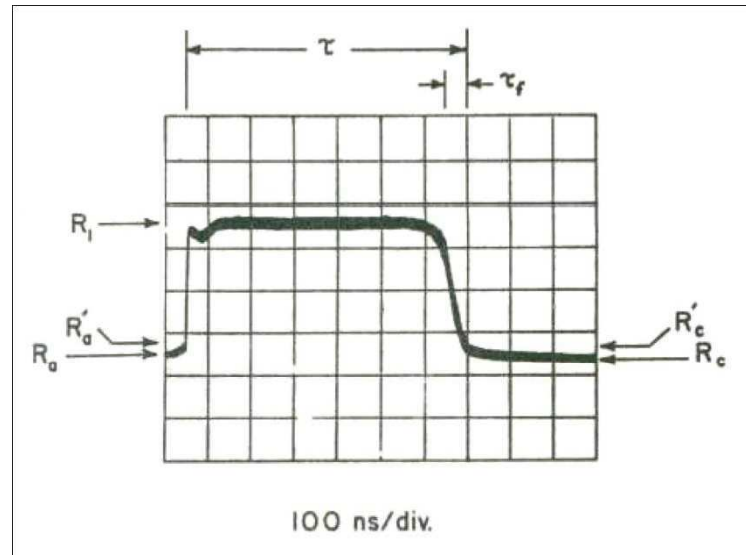


Fig.II.3 : Evolution de la réflectivité de la zone soumise à l'impulsion laser [43].

Cette figure peut être interprétée de la façon suivante:

Avant le recuit laser, l'échantillon amorphe est caractérisé par la réflectivité R_a . En augmentant sa température, par une irradiation laser, la valeur de R_a augmente sensiblement et atteint la valeur R'_a quand la surface fond. A ce moment, une augmentation abrupte de la réflectivité se produit, due à la nature métallique du silicium liquide. La réflectivité reste très élevée tant que l'interface liquide – solide pénètre jusqu'à une profondeur supérieure à 100 Å dans l'échantillon, et pendant un temps supérieur à la durée du recuit. Elle diminue, quand cette interface retourne vers la surface et atteint la valeur R'_c de l'échantillon solide très chaud. Lorsque la température de l'échantillon cristallin est égale à la température ambiante, la réflectivité devient égale à R_c de la phase cristalline.

Le temps τ_f est le temps nécessaire pour que le front de croissance atteigne la surface de l'échantillon.

La durée de la phase liquide dépend de l'énergie incidente; et elle augmente avec celle-ci (Fig. II.4).

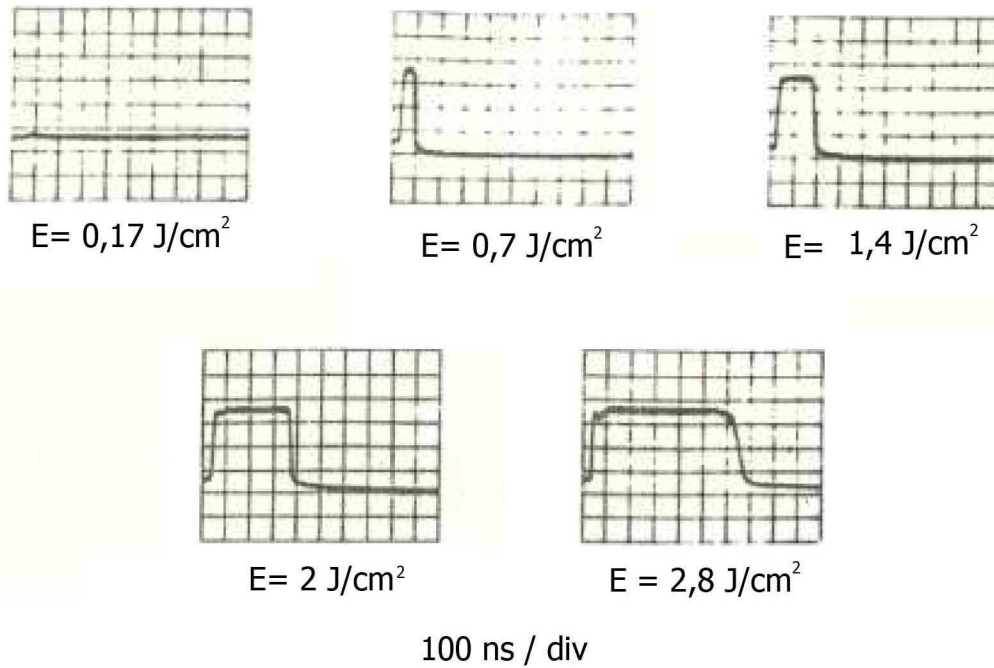


Fig.II.4 : Evolution de la réflectivité pour différentes valeurs de l'énergie laser incidente [43].

Il existe une densité d'énergie "seuil" de fusion, liée à la durée de l'impulsion laser qui est donnée, d'après D. H. Auston [43] par l'expression :

$$E_{\text{seuil}} = (1-R)^{-1} C (T_F - T_0) (D\tau)^{1/2}.$$

R est la réflectivité de la phase solide, C est la capacité calorifique, T_F et T_0 sont respectivement la température de fusion et la température ambiante, D est la diffusion thermique, et τ représente la durée de l'impulsion.

Dans le cas des carbures de silicium amorphe en couches minces, plusieurs travaux ont porté sur la mise en évidence de la phase liquide par les mesures in situ de la réflectivité [44,45]. La figure II.5 reporte l'étude de la réflectivité des couches de a-SiC déposées sur un substrat de SiC monocristallin et irradiées par différentes densités d'énergie laser, réalisée par Baeri et al. [44].

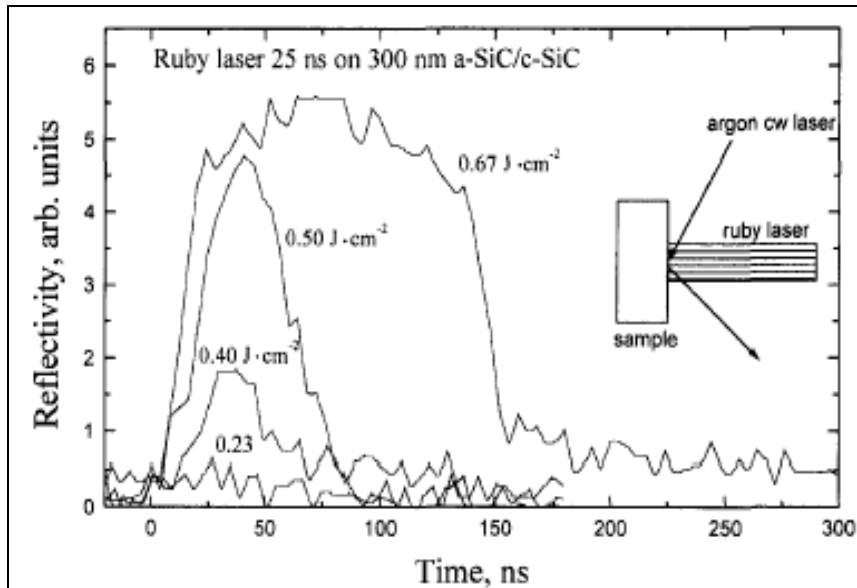


Fig.II.5 : Evolution de la réflectivité de a-SiC déposé sur c-SiC pour différentes valeurs de la densité d'énergie laser [44].

Nous constatons que l'évolution de la réflectivité de a-SiC en fonction de la durée de l'irradiation, pour différentes valeurs de la densité d'énergie laser, est similaire à celle du silicium amorphe.

Nous notons que l'énergie « seuil » de fusion dépend fortement de l'épaisseur de la couche, comme le montre la figure II.6. Plus la couche est mince plus la densité d'énergie laser nécessaire pour la faire fondre est élevée (Fig.II.7).

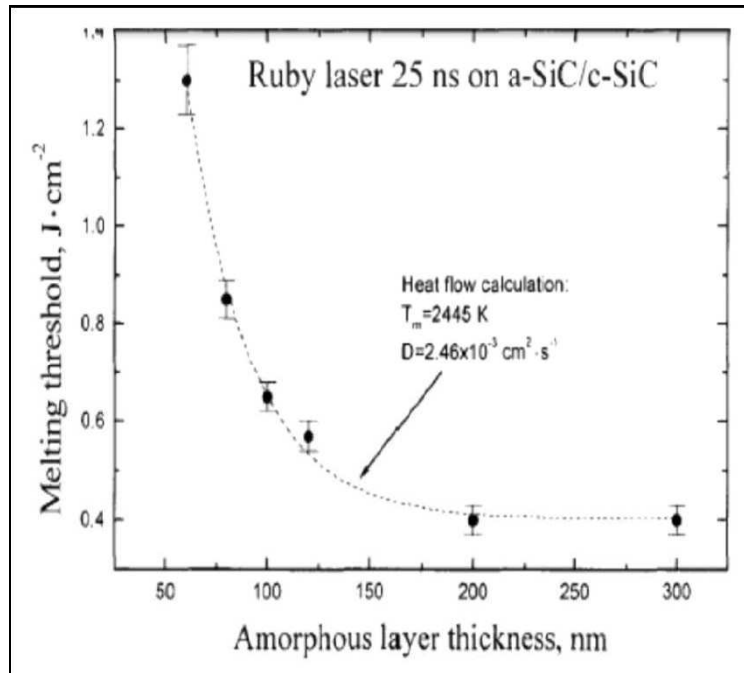


Fig.II.6 : Energie de fusion en fonction de l'épaisseur de la couche de a-SiC déposé sur c-SiC [44].

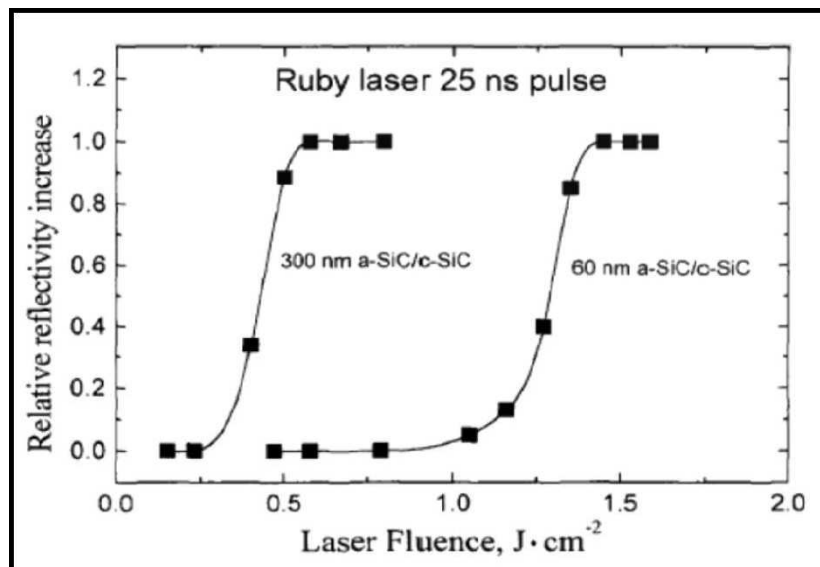


Fig.II.7 : Evolution du maximum de la réflectivité relative en fonction de la densité d'énergie laser pour les épaisseurs 300 et 60 nm [44].

II.2.3 Epitaxie en phase solide

L'irradiation avec un faisceau laser est une alternative intéressante par rapport aux processus thermiques conventionnels. Selon la puissance laser transférée à l'échantillon et la durée de l'impulsion du faisceau laser, on peut voir les mêmes phénomènes de cristallisation des couches minces d'un matériau amorphe que pour un four thermique conventionnel.

Lors des recuits thermiques, le phénomène d'épitaxie se produit à des températures élevées, et la vitesse de croissance peut être considérée comme étant constante pendant la durée du recuit. Par analogie et lors des recuits par laser, la croissance épitaxiale se produit pour des densités d'énergie importantes mais la température varie rapidement avec le temps. Dans les deux cas, la croissance épitaxiale peut être décrite par un processus d'activation thermique. L'épaisseur d'une couche ayant subi une croissance est donnée par l'équation suivante :

$$e = R_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{E_a}{KT(t)}\right] dt$$

R_0 (constante) = $0,32 \times 10^{14}$ Å/sec [46]; E_a : Energie d'activation ; K : constante de Boltzmann.

Dans le cas d'un recuit conventionnel le processus de la croissance épitaxiale, en phase solide, est illustré schématiquement par la figure II.8.

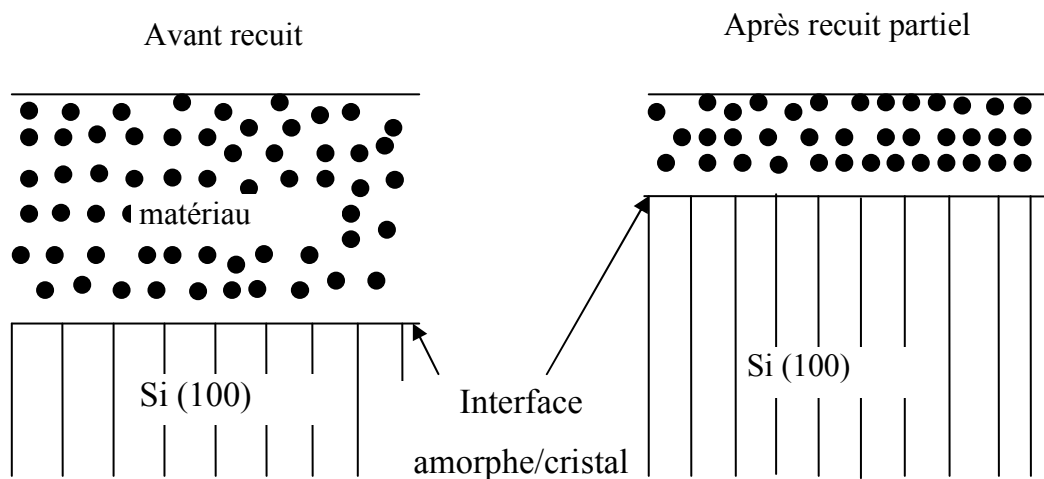


Fig.II.8 : Illustration schématique de la croissance épitaxiale en phase solide.

Sachant que le recuit laser est un traitement superficiel, alors le processus de cristallisation est différent. La croissance cristalline commence à la surface. Ceci signifie que les lasers continus sont plus adaptés à ce type de cristallisation.

II.2.4 Epitaxie en phase liquide

La cristallisation en phase liquide conduit soit à la croissance épitaxiale soit à une nucléation polycristalline. Si l'énergie du laser est capable de provoquer une fusion en profondeur; ceci dépend essentiellement de la densité de puissance, de la longueur de l'irradiation laser est des propriétés thermiques et optiques de la couche. Alors, l'épitaxie peut se produire dans le cas contraire c'est la cristallisation sous une forme polycristalline qui se produit.

On distingue donc deux cas :

- si l'épaisseur de la couche fondue est supérieure à celle de la couche amorphe, une croissance épitaxiale peut se produire donnant lieu à un monocristal ayant exactement l'orientation cristallographique du substrat (Fig. II.9.b).

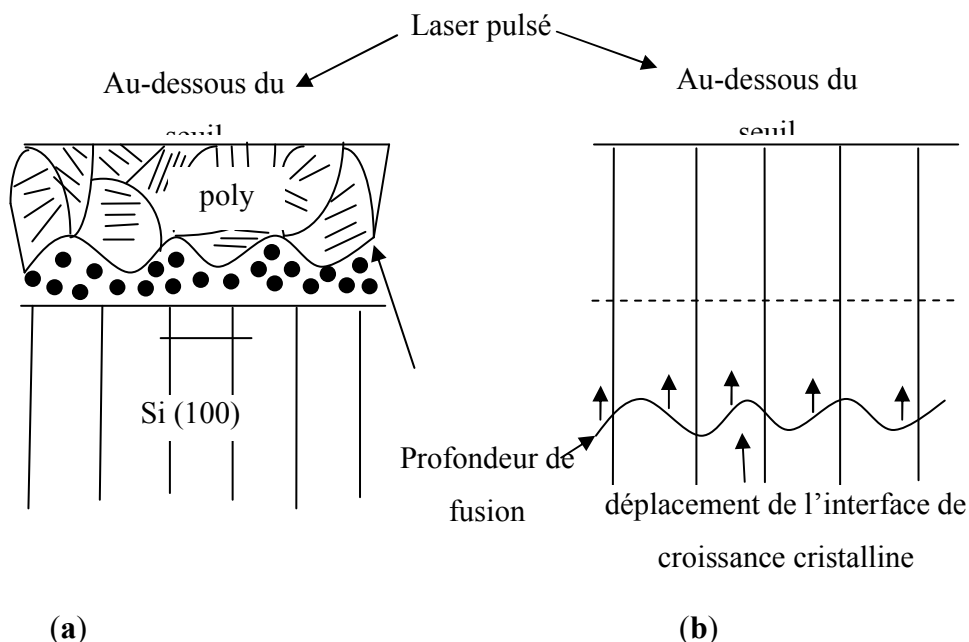


Fig.II.9 : Illustration schématique de croissance épitaxiale en phase liquide

La transition amorphe-monocristallin se produit à une valeur "seuil" de la densité d'énergie dépendant de l'épaisseur de la couche amorphe. Au voisinage de cette énergie l'orientation du substrat et l'état de l'interface amorphe/cristal jouent un rôle important dans la détermination des défauts contenus dans la couche traitée.

Durant le refroidissement, la solidification débute à l'interface liquide-solide, et se déplace vers la surface. La perte de chaleur se produit principalement par conduction dans le volume de l'échantillon. Les pertes par rayonnement et par convection d'air sont négligeables.

- si l'épaisseur de la couche fondue est inférieure à celle de la couche amorphe, on a alors une nucléation polycristalline (Fig.II.9.a).

II.2.5 Croissance orientée :

Cette méthode consiste à faire démarrer la cristallisation de la couche amorphe à partir du substrat monocristallin situé sous la couche isolante (Fig. II.10). C'est ce qu'on appelle la croissance épitaxiale latérale.

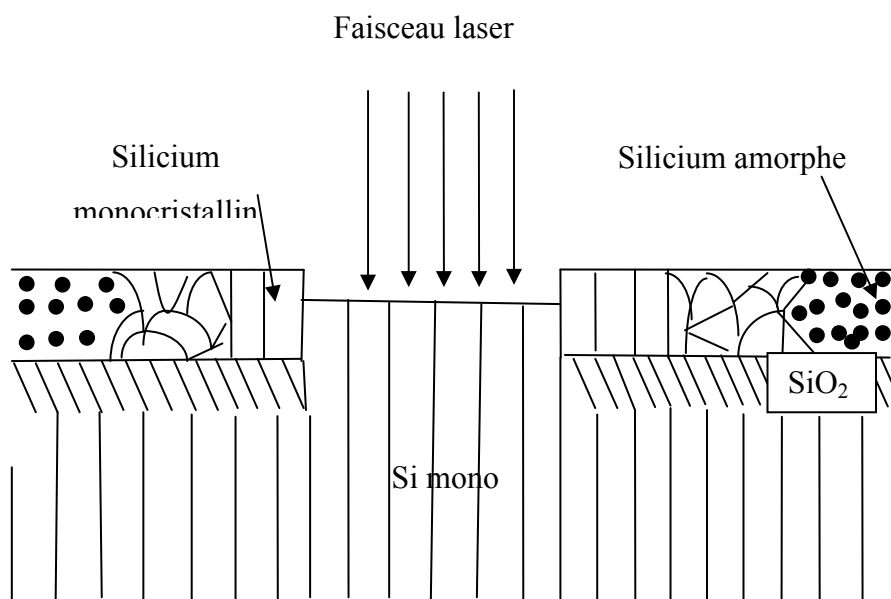


Fig.II.10 : Croissance épitaxiale latérale

II.2.6 Recuit laser des couches amorphes déposées sur un substrat isolant :

L'obtention de films polycristallins par traitement thermique classique à hautes températures ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) est incompatible avec l'utilisation des substrats en verre bon marché. Par ailleurs, ce matériau ne possède pas les aptitudes électriques appropriées pour être utilisé dans la fabrication de transistors performants.

La Solution aux problèmes cités ci-dessus, réside dans l'utilisation du recuit laser [47-50]. En effet, L'utilisation d'un laser à excimère permet une fusion superficielle, localisée sur une épaisseur très faible de la couche de silicium [51]. 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 [52]. On peut contrôler la taille et l'homogénéité des grains de polysilicium en optimisant la densité d'énergie par impulsion et le nombre d'impacts choisi [52].

Nous notons que trois régimes de cristallisation ont été proposés en fonction de la densité d'énergie de l'impulsion laser : le régime des faibles et moyennes densités d'énergie (région A), le régime SLG (région SLG) et le régime des hautes densités d'énergie (région B). La figure II.11 donne une représentation schématique de ces trois régimes.

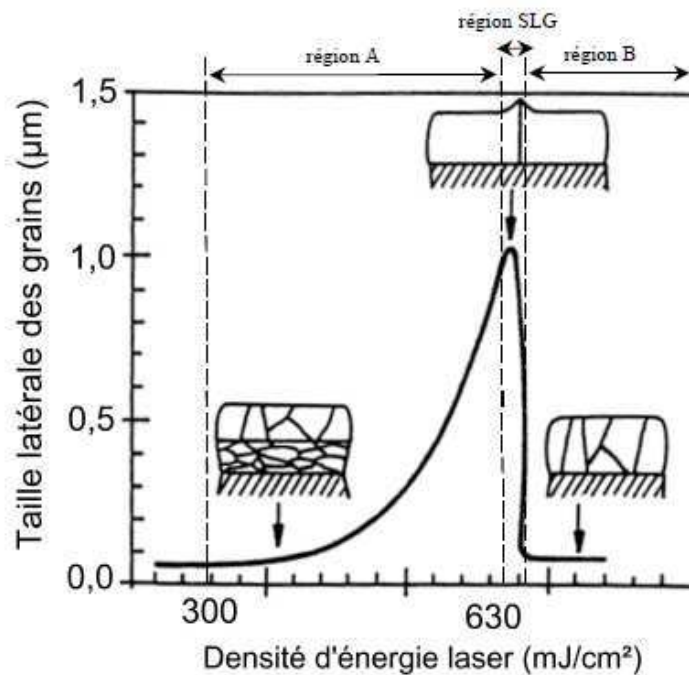


Fig.II.11 : Représentation schématique des régimes de cristallisation [53].

A partir des caractéristiques microstructurales du procédé induit par la cristallisation, utilisant un laser à excimère XeCl standard de 30 ns, Im et al. [53] ont identifié les trois régimes en fonction de la densité d'énergie de l'impulsion laser. Ils ont proposé un modèle de recristallisation en phase liquide pour expliquer les différents phénomènes. La figure ci-dessous montre les différents phénomènes de croissance cristalline générés dans chacun des trois régimes de cristallisation mentionnés ci-dessus.

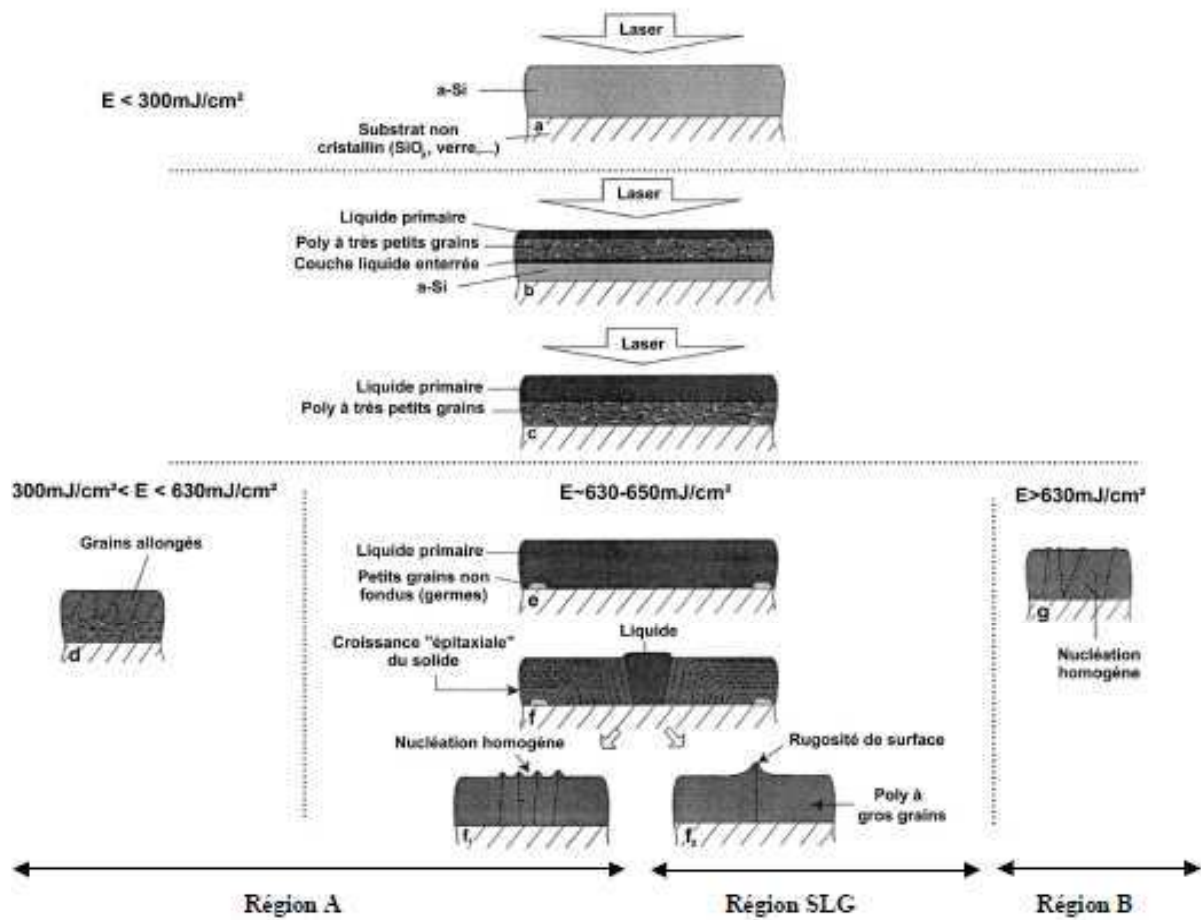


Fig.II.12 : Représentation schématique des transformations de phase ayant lieu au cours de l'irradiation par laser pulsé d'un film mince de a-Si [54].

Ces transformations de phase ont été détaillée dans l'étude menée par Abderrazzak Benatmane [54] :

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

Pour les énergies inférieurs à 300 mJ/cm^2 (énergie seuil de fusion de la couche), La couche de a-Si reste amorphe.

_ Si $300 \text{ mJ/cm}^2 < E < 630 \text{ mJ/cm}^2$ (région A)

Pour les énergies comprises entre 300 mJ/cm^2 et 630 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 a-Si avant que cette dernière ne cristallise. Puisque la température de fusion du silicium amorphe ($T_f(\text{a-Si})=1430^\circ\text{K}$) est inférieure à la température de fusion du silicium mono et polycristallin ($T_f(\text{Si-poly})=1687^\circ\text{K}$), le liquide formé est surfondu, ce qui favorise la nucléation rapide de cristallites en son sein [51].

_ si $E \sim 630 \text{ mJ/cm}^2$ (région SLG)

En augmentant encore la densité d'énergie (autour de 630 mJ/cm^2), les germes deviennent trop espacés : le liquide présent entre les grains subit une cristallisation homogène en volume [52]. Le matériau est biphasé, il présente de très gros grains entourés par de très petits grains (région SLG).

_ si $E > 630 \text{ mJ/cm}^2$ (région B)

En augmentant la densité d'énergie au 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. A la surface de l'échantillon, on observe une structure à très petits grains [52].

CHAPITRE III

Techniques d'élaboration et d'analyse des couches minces de carbure de silicium

III. Techniques d'élaboration et d'analyse des couches minces de carbure de silicium

Dans ce chapitre nous présenterons les techniques d'élaboration et d'analyse que nous avons utilisées pour la préparation et la caractérisation des couches minces de carbure de silicium. Les méthodes d'élaboration comportent la pulvérisation DC magnétron et l'implantation ionique, tandis que les techniques de caractérisation appliquées sont l'analyse par DRX en incidence rasante, l'analyse par DRX en $(\theta, 2\theta)$, la micro-spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge (FT-IR).

III.1. Elaboration des couches minces de SiC par DC magnétron

III.1.1. Pulvérisation cathodique sous vide

La pulvérisation cathodique, comme toutes les méthodes PVD, est une technique simple permettant le dépôt de n'importe quel matériau solide à des températures relativement basses ($<500^{\circ}\text{C}$); sa qualité principale est donc son universalité. Elle consiste à bombarder, dans une enceinte sous vide, la surface d'un solide (cible) par des particules énergétiques ionisées, en général des ions d'argons, provenant d'une source d'ions ou d'un plasma soumis à la décharge électrique créée entre la cathode (cible) et l'anode (substrat) (Fig.III.1.a). Le choc de ces projectiles avec la cible conduira à l'éjection des atomes superficiels (fig.III.1.b), quand l'énergie cédée au moment de la collision dépassera l'énergie de liaison des atomes. Une partie des atomes arrachés arrivent sur la surface du substrat avec des énergies suffisamment élevées si bien que la couche mince amorphe ainsi formée adhère parfaitement au substrat. La vitesse de dépôt de la couche dépend de nombreux paramètres dont l'énergie cinétique des ions incidents et la masse atomique de la cible.

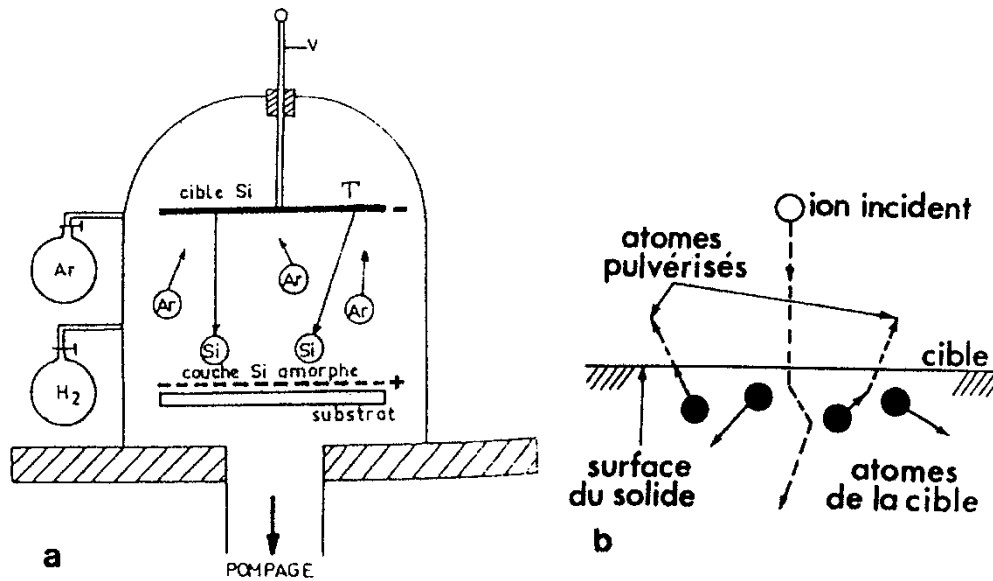


Fig.III.1: a) Schéma d'un pulvérisateur cathodique b) Principe de la pulvérisation cathodique

Le dépôt des couches minces par pulvérisation dépend des facteurs suivants :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte.
- La composition des gaz résiduels ;
- La puissance appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation du porte-substrats ;
- La densité de courant ;
- La géométrie de l'ensemble ;
- La présence ou non des champs magnétiques.

La pulvérisation cathodique peut être réalisée par différents procédés dont le procédé magnétron que nous avons utilisé pour effectuer les dépôts de couches minces de SiC. L'intérêt particulier de ce procédé réside dans l'augmentation de la vitesse de dépôt.

III.1.1.2. Pulvérisation DC magnétron

Le procédé DC magnétron consiste à l'ionisation d'un gaz par une décharge électrique créée au moyen de deux électrodes, la cathode (cible) et l'anode (porte-substrats), entre lesquelles est appliqué un champ électrique constant et auquel on superpose

perpendiculairement un champ magnétique intense au voisinage de la cathode (Fig. III.2). Ce dernier a pour but de retarder le plus longtemps possible la capture, par l'anode, des électrons secondaires éjectés de la cible sous l'effet du bombardement ionique, pour favoriser les collisions de ces électrons avec les atomes du plasma, et éviter au film un bombardement électronique intense. De ce fait, il en résulte une augmentation importante du nombre d'ions à proximité de la cible, qui conduira à la réduction du temps de dépôt et à la diminution de la pression de maintien du plasma.

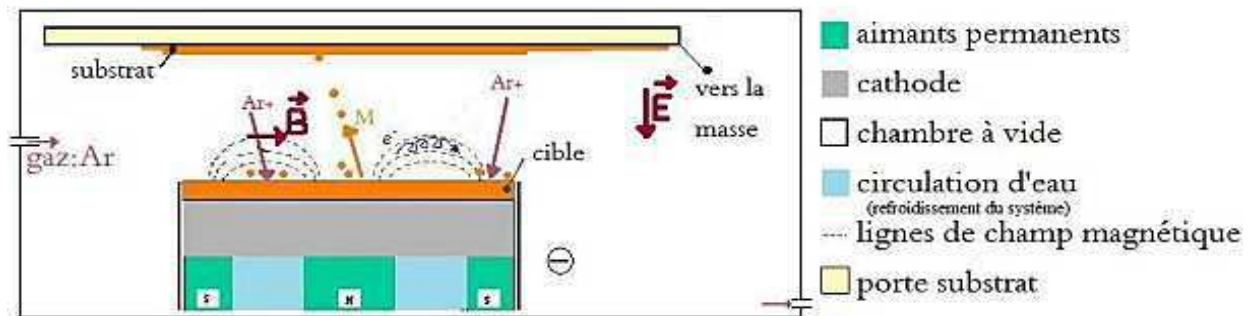


Fig. III.2. : Schéma d'un pulvérisateur DC magnétron [55] .

III.1.1.3. Procédure expérimentale de dépôt.

La préparation des couches minces de carbure de silicium par le procédé DC magnétron, a été réalisée à l'université des sciences et de technologie Houari Boumediene (USTHB) dans le laboratoire des couches minces et semi-conducteurs, en utilisant un groupe de dépôt comprenant essentiellement :

1. Une chambre à vide.
2. Un générateur de tension.
3. Un système de chauffage du porte-substrats.
4. Un thermocouple.
5. Un groupe de pompage (primaire + secondaire)
6. Une armoire à gaz (Ar).
7. Un débitmètre.

- La chambre de déposition

La chambre de dépôt comprend essentiellement une enceinte en verre en forme de cloche et un système diode (anode + cathode).

-La Cathode :

Le carbure de silicium amorphe est déposé par pulvérisation dans un plasma d'argon à partir d'une cible formée par une pastille de silicium monocristallin et de brins de carbure de silicium. La cible est brasée sur la surface d'une plaque de cuivre sous laquelle est placé un magnétron pour produire le champ magnétique. L'ensemble, pastille, plaque de cuivre et magnétron, représente la cathode magnétron. Elle est refroidie par une circulation d'eau et emboîtée dans un bloc de téflon qui assure une isolation électrique.

- L'anode (porte-substrats) :

Le porte-substrats est une plaque de cuivre de 5cm de diamètre à l'intérieur de laquelle est brasé un élément chauffant permettant d'atteindre une température avoisinant de 600°C. Le porte-substrats est fixé sur un support d'acier inoxydable à une distance de 3.3cm de la cible. A cette distance, la couche est uniforme sur une grande surface. La température du porte-substrats est mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel (type K). Il est placé sur la face arrière du porte substrat.

- Le générateur de tension :

La décharge électrique dans l'argon résulte de l'application d'une tension continue entre les deux électrodes. Cette dernière est délivrée par un générateur de tension continue muni d'un système d'asservissement en puissance. Il peut délivrer une puissance maximale de 1.8KW avec une tension maximale de 1200V. Le suivi de la tension et du courant est effectué manuellement

- Le système de pompage:

Le dispositif de pulvérisation dispose d'un groupe de pompage primaire et secondaire à diffusion d'huile, lui permettant d'atteindre des vides résiduels de 10^{-5} mbar. La pompe primaire, qui assure le pré vidage, permet d'atteindre un vide de 10^{-3} mbar.

- Le système de distribution des gaz

La régulation de la pression partielle du gaz à l'intérieur de l'enceinte est très importante. En effet, par ajustement de la pression de l'argon et pour une tension anode – cathode fixée la décharge peut être maintenue constante. Alors, le contrôle de la pression est assuré par une micro-vanne de dosage et un débitmètre à bille placés sur le circuit en acier inoxydable permettant l'acheminement de l'argon vers l'enceinte.

III.1.2. Nature et préparation du substrat

III.1.2.1. Nature du substrat

Le choix du substrat est conditionné par la qualité cristalline des couches minces après dépôt et après recuit, et leur aptitude pour les applications visées. Pour cela, Les substrats choisis doivent satisfaire les critères suivants :

- Coefficient de dilatation thermique voisin de celui de SiC.
- Réactivité chimique minimale avec le milieu environnant physico-chimique nécessaire à la réalisation de recuit et lors des différentes étapes de technologie de fabrication des composants électroniques.
- Possibilité d'obtenir de grandes surfaces exemptes de défaut, homogènes et de bonne qualité cristalline.

Nous pouvons noter que les meilleures couches sont obtenues sur des substrats de même structure et de même paramètre. Dans notre cas ce sera donc SiC lui-même. Cependant, Le coût extrêmement élevé des substrats SiC, ainsi que leur relative fragilité, font que l'on préfère utiliser d'autres matériaux tel que le silicium monocristallin. Dans notre étude, les couches de SiC amorphe ont été déposées sur Si (100) de type p.

III.1.2.2. Préparation des substrats

Le dépôt d'une couche débute par une opération de nettoyage du substrat, opération devant être faite minutieusement, car l'adhérence de la couche dépend fortement de la propreté du substrat.

Après introduction des substrats dans l'enceinte, le pompage primaire est amorcé. Lorsque la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar, le pompage

secondaire est enclenché. Quand la pression résiduelle atteint la valeur de 10^{-4} mbar, on procède à un dégazage des composantes de la chambre moyennant la résistance du couvercle de la chambre. Le dégazage du substrat et du porte-substrats est effectuée en chauffant ce dernier à une température supérieure à la température de dépôt.

Quand la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre 2.10^{-5} et 4.10^{-5} mbar, on arrête le chauffage de la cloche et on rabaisse la température du porte-substrats. Par la suite ; le gaz (Argon) est éjecté dans l'enceinte afin d'effectuer un nettoyage des parois internes du couvercle ainsi que de toutes les composantes de la chambre. Le nettoyage permet l'enlèvement et le drainage des particules qui restent adsorbé. Nous procédons par la suite à l'injection des gaz et aux réglages des pressions partielles et des débits. Nous attendons ensuite la stabilisation de la température du porte-substrats et de la pression totale.

Une fois la pression totale stabilisée, le plasma est lancé pour une phase de pulvérisation tout en gardant les substrats couverts. Cela permet de nettoyer la surface de la cible. Après cinq à dix minutes de pulvérisation, nous retirons le cache pour découvrir les substrats et entamer le dépôt proprement dit. La durée de dépôt est fixée au départ conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur désirée.

Après l'écoulement de la durée fixée pour le dépôt, la procédure comme pour l'arrêt de l'expérience se déroule comme suit :

- ✓ Arrêt du plasma et du chauffage du porte- substrats.
- ✓ Coupure des gaz séparément et vérification des pressions résiduelles et de la pression totale après le dépôt.
- ✓ Réintroduction du gaz d'Hydrogène pour laisser refroidir les échantillons sous flux d'azote moléculaire.
- ✓ Coupure du gaz d'argon après rabaissement de la température. L'enceinte est gardée sous pompage secondaire.
- ✓ Arrêt du pompage secondaire quand la température du porte- substrats
- ✓ revient à l'ambiante. L'enceinte est gardée sous pompage primaire.

III.1.3. Conditions expérimentales de dépôt

Les conditions expérimentales de dépôt de SiC amorphe sur substrat Si de type p et d'orientation (100), sont confinées dans le tableau III.1.

a-SiC/Si de type p (100) :

Echantillon	220608	250608	230608	240608
Température de dépôt (°C)	460	400	35	300
Durée du dépôt (mn)	3	3	3	3
Puissance (W)	80	80	80	80
Débit d'argon (100sccm)	0.4V	0.4V	0.4V	0.4V

Tableau III.I.

III.2. Elaboration du carbure de silicium en couches minces par implantation ionique

Nous avons préparé du carbure de silicium, en couches minces, par implantation des ions C^+ dans le silicium monocristallin d'orientation (100). Pour ce faire, nous avons utilisé plusieurs doses.

III.2.1. Principe de l'implantation ionique :

L'implantation ionique est une technique qui permet d'insérer des particules chargées (ions) dans un solide. Les ions atteignent la surface du substrat avec des énergies pratiquement identiques allant de quelques KeV (implantation plasma) à quelques MeV (implantation haute tension), pénètrent dans la matière et provoquent une succession de collisions avec les atomes et les électrons du solide. Sous l'effet de ces collisions aléatoires, ces projectiles perdent de leur énergie cinétique, se déplacent suivant des trajectoires "zigzag", se dispersent, ralentissent et s'arrêtent après avoir parcourus une distance R . La distance moyenne à la surface, appelée profondeur de pénétration, est définie par R_p . Elle dépend de l'énergie cinétique des ions incidents, de leur masse et de la masse des atomes de la cible. Le profil de concentration des ions implantés peut être représenté en première

approximation par une gaussienne (fig.III.3). Outre les facteurs cités précédemment, la distribution des ions implantés dépend des doses d'ions, de la température de la cible et, dans le cas d'un solide cristallin, de l'angle d'incidence du faisceau par rapport aux axes cristallographiques du cristal.

En effet, le parcours des ions implantés varie en fonction de l'orientation du cristal par rapport au faisceau d'ions incident à cause du phénomène de canalisation. Le parcours d'un ion canalisé peut être de 2 à 50 fois le parcours d'un ion non canalisé.

Au cours du processus d'implantation, les collisions des ions incidents avec les atomes de la cible créent des états présentant de nombreux défauts (lacunes, interstitiels, substitutionnels,.....) (fig.III.4). Ainsi, des zones amorphes constituées de phases micro-cristallisées sont créées. Dans le cas de fortes doses, toutes les zones amorphes se joignent ; une couche amorphe se forme.

III.2.1.1. Avantages de l'implantation ionique

- Elle permet l'introduction de n'importe quel type d'élément dans n'importe quel type de substrat ;
- Elle permet de mesurer la dose d'ions implantés définie par le nombre total d'ions insérés par unité de surface :

$$\Phi = It/qA$$

I : courant ionique traversant le substrat

T : durée d'implantation

q : charge de l'électron

A : surface d'impacte du faisceau d'ions incidents sur le substrat ;

-Elle permet le contrôle de la profondeur de pénétration des ions implantés ainsi que leur profil de concentration ;

-le domaine des doses possibles est relativement large : de l'ordre de 10^{11} à 10^{17} ions/cm².

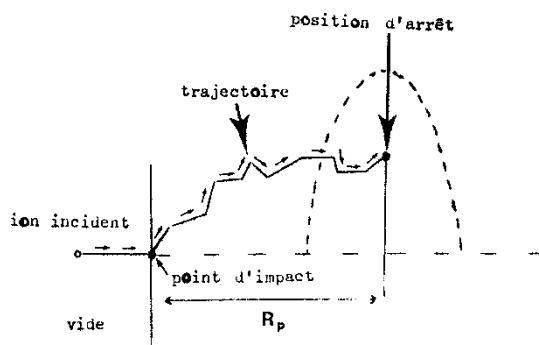


Fig.III.3

Distribution Gaussienne des ions

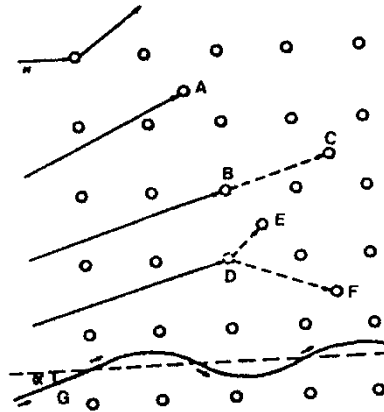


Fig.III.4

Sites possibles occupés par un ion implanté

- A : position interstitielle
- B : position substitutionnelle
- D : lacune
- G : canal

III.2.1.2. Présentation d'un implanteur ionique

Un implanteur ionique(figure III.5), comprend les parties suivantes :

- Une chambre d'ionisation dans laquelle les électrons émis par un filament chauffant ionisent le composé gazeux correspondant à l'élément à implanter ;
- Un système produisant un champ électrostatique permettant l'extraction du faisceau d'ions de la chambre d'ionisation ;
- Un aimant permettant de sélectionner, à travers une fente placée à la sortie, l'espèce d'ion à implanter. Le tri des ions s'effectue suivant leur masse, leur vitesse et la valeur du champ magnétique ;
- Une colonne d'accélération (champ électrostatique secondaire) placée juste après l'aimant, permet l'accélération de l'espèce d'ions désirée avec des énergies de l'ordre du KeV. Ces ions seront ensuite focalisés sur le matériau substrat ;
- Un système de balayage permettant de balayer le faisceau d'ions afin d'assurer un traitement uniforme de la surface du substrat.

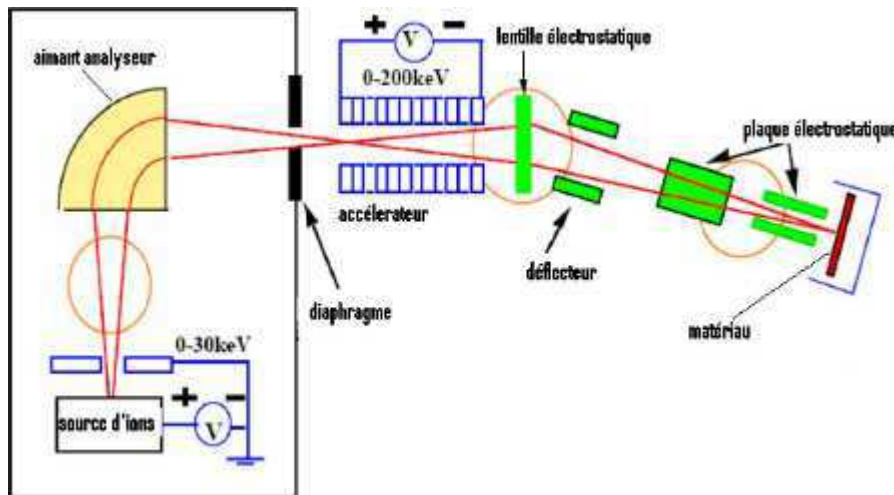


Fig.III.5. : Schéma d'un implantateur ionique [56]

III.3. Techniques d'analyse

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Pour l'exploration de la structure des cristaux, on étudie les diagrammes de diffraction d'ondes qui interfèrent avec les atomes et dont la longueur d'onde est comparable à la distance interatomique (1-10 Å) dans le cristal. Or les rayons X possèdent justement une longueur d'onde du même ordre de grandeur que la distance interatomique d'où leur utilisation pour l'analyse de la structure cristalline.

III.3.1.1. Loi de Bragg

Un cristal étant un réseau tridimensionnel, il apparaît donc, à première vue, que les lois mathématiques de la diffraction dans ce système seront compliquées. Alors W. L. Bragg proposa une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. Il suppose que les faisceaux des rayons X qui diffractent sont réfléchis par des plans parallèles d'atomes.

Soit une famille de plans réticulaires parallèles équidistants. La distance inter réticulaire étant d . Un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ , tombe sur cette famille sous un angle θ . Le phénomène de diffraction (interférence additive) se produit que si la différence de marche entre les rayons réfléchis est un multiple entier de la longueur d'onde λ . Ainsi la condition de réflexion, appelée loi de Bragg, s'écrit :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

n: Nombre entier qui définit l'ordre de réflexion

d_{hkl} : Distance interréticulaire.

θ : Angles pour lesquelles les rayons réfléchis diffractent (angles de Bragg).

La loi de Bragg relie trois paramètres λ , θ et d_{hkl} dont le dernier est déterminé par la nature du cristal. Pour satisfaire à la loi de Bragg, il faut faire varier l'un des paramètres restant l'autre restant fixe. Expérimentalement, on s'arrange pour avoir un domaine continu de valeurs de λ ou de θ . Ainsi, trois méthodes fondamentales de diffraction sont définies :

La méthode de Laue, la méthode des poudres et la méthode du cristal tournant.

III.3.1.2. Conditions expérimentales

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés sur des films de SiC déposés sur des substrats de silicium monocristallin afin de déterminer leur structure. Pour se faire deux types de diffractomètre ont été utilisés ; un diffractomètre DRX à incidence rasante de type D8 Advance Bruker AXS et un diffractomètre DRX en $(\theta, 2\theta)$ de marque philips.

Dans le cas du diffractomètre à incidence rasante, l'acquisition $(\alpha, 2\theta)$, des spectres, est réalisée sous incidence fixe ($\alpha=0,5^\circ$) d'un faisceau de rayon X issu d'une anticathode en cuivre délivrant les raies $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde de 1,5406 Å, $K_{\alpha 2}$ de longueur d'onde de 1,5444 Å et K_{β} .

Pour le deuxième diffractomètre les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- Courant-tension : 40 kV-40 mA ;
- Raie $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,5406$ Å). Les raies $K_{\alpha 2}$ et K_{β} sont éliminées par un monochromateur plan en germanium placé entre l'échantillon et le détecteur de photons X.
- Montage utilisé : $(\theta, 2\theta)$

La figure (Fig. III.6) suivante représente le schéma de principe d'un diffractomètre de rayons X.

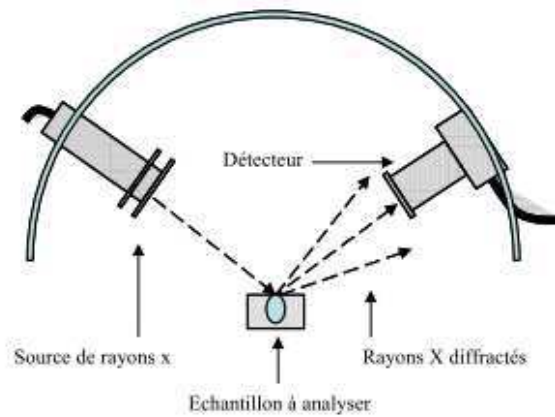


Fig.III.6. : Schéma de principe d'un diffractomètre de rayons X [57].

III.3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive d'observation et de caractérisation permettant l'analyse de la composition moléculaire et de la structure du matériau. C'est un phénomène physique de la diffusion de la lumière. Deux cas peuvent se présenter :

- Diffusion élastique ou diffusion Rayleigh : La fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente.
- Diffusion inélastique ou diffusion Raman : elle correspond à une différence de fréquence entre la lumière incidente et la lumière diffusée, due à un échange d'énergie entre le matériau et le faisceau monochromatique incident. L'ensemble des radiations générées par ce processus constitue le spectre de diffusion Raman du matériau.

III.3.2.1. Principales informations extraits d'un spectre Raman

C'est une technique d'analyse universel et très pratique ; elle peut être appliquée à tous les milieux (gaz, liquide, solide) et sans préparation préalable particulière. En outre, les renseignements fournis par l'analyse d'un spectre Raman (figure III.7.) sont nombreuses :

- La position des raies informe sur la nature des phases ou des composés chimiques présent,
- La position à mi- hauteur du pic renseigne sur la structure de l'espèce présente dans le matériau,
- La hauteur du pic (intensité) peut fournir des informations sur la concentration de l'espèce,
- Le déplacement des pics indique la présence de contraintes mécaniques ou de gradients de température.

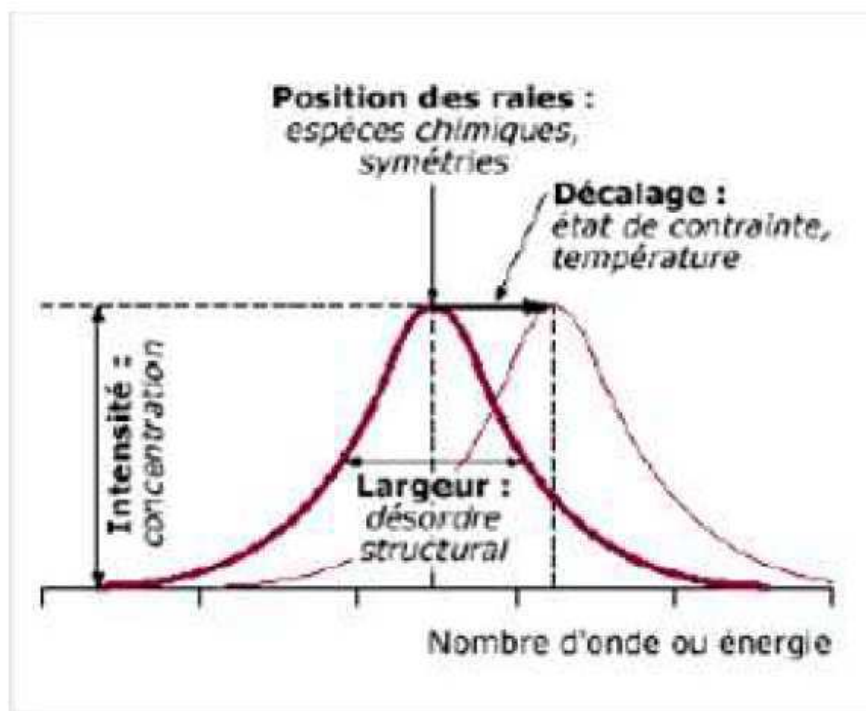


Fig.III.7. : Informations principales extraites d'un spectre Raman [58]

III.3.2.2. Description d'un microspectromètre Raman

Un schéma type de microspectroscopie Raman est représenté sur la figure III.8. Les différents systèmes optiques qui composent un microspectromètre Raman sont les suivants :

- Source laser : Nos échantillons ont été analysé à l'aide d'un microspectromètre de marque Renishaw Invia réglé pour une radiation laser (Ar^+) monochromatique de longueur d'onde 514.5 nm.

- Filtre interférentiel : placé juste après la source, il sert à bloquer les raies parasites ne laissant ainsi passer que la radiation excitatrice.
- Filtre notch : filtre holographique utilisé d'une part pour éliminer la raie de diffusion Raleigh beaucoup plus intense et d'autre part pour favoriser la diffusion Raman.
- Microscope optique : la radiation excitatrice est focalisée sur la surface de l'échantillon au moyen d'un microscope confocal de type olympus BX40 doté d'objectifs de différents grossissements.
- Spectrographe : Les photons sont ensuite dirigés sur la fente d'entrée d'un spectrographe multicanal. L'ouverture de la fente permet d'influer sur la résolution spectrale. En effet, plus l'ouverture de la fente est large plus l'intensité du signal enregistré est importante. Les photons ainsi obtenus arrivent sur un miroir prismatique qui les renvoie sur un réseau holographique constitué de plusieurs raies parallèles dispersant leur longueur d'onde.
- Détecteur CCD : les radiations sont ensuite recueillies par un détecteur multicanal CCD permettant d'enregistrer simultanément l'intensité de chaque radiation du spectre. Ce système possède un domaine spectral compris entre 400nm et 1 μ m.

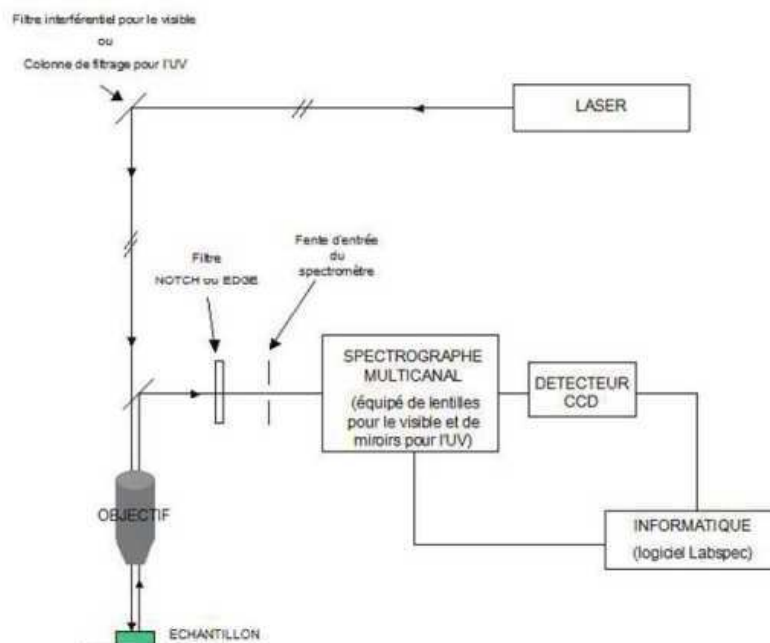


Fig.III.8 : Schéma de principe d'un microspectromètre Raman [59].

III.3.3. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR : Fourier Transform Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure III.9 présente le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier muni d'un interféromètre de Michelson. Le faisceau infrarouge provenant de la source infrarouge 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.

Dans notre étude Les spectres d'absorption infrarouge ont été acquis avec un spectromètre Thermo-Nicolet-Nexus à transformée de Fourier, dans le domaine spectral compris entre 500 et 1000 cm^{-1} . Le spectre d'absorption des couches minces est déduit du spectre d'absorption du substrat de silicium acquis préalablement. L'ensemble des spectres est normalisé sur l'épaisseur de sorte à obtenir le coefficient d'absorption des films.

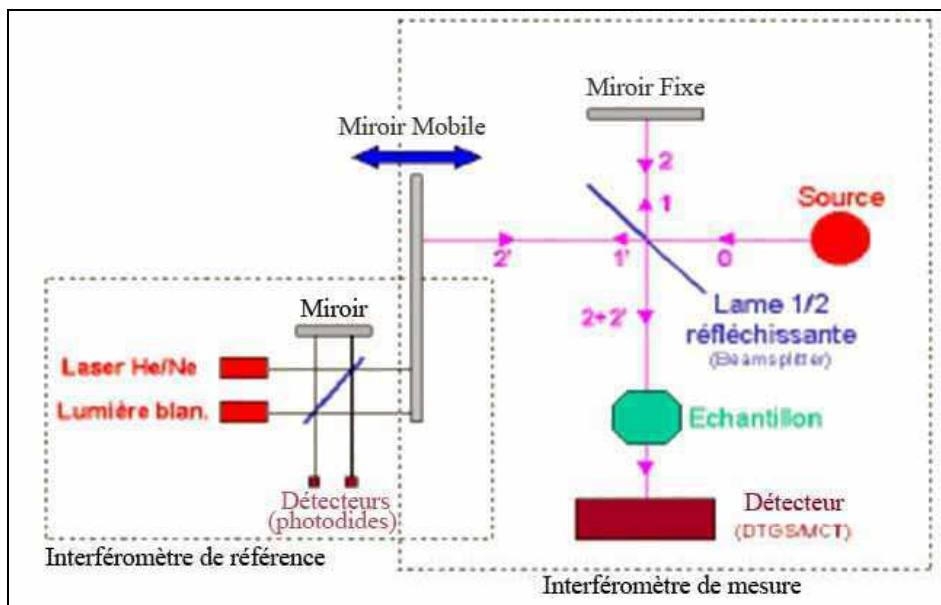


Fig. III.9. : Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface:

- ✓ Couches déposées sur un substrat transparent: montage en transmission;
- ✓ Couches déposées sur un substrat non transparent: montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR);
- ✓ Films polymères: montage en transmission si l'épaisseur est faible ($<10\mu\text{m}$), montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR);
- ✓ Poudres (dispersée dans une pastille de K_{Br}): montage en transmission. Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 \AA d'épaisseur, la spectroscopie FT-IR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

III.3.4. Microscopie électronique à transmission

Par opposition à la diffraction des rayons X, qui fournit des informations moyennées sur un volume macroscopique, la microscopie électronique à transmission permet une information locale d'une structure, allant de l'échelle nanométrique pour la basse résolution, jusqu'à quelques Angströms en haute résolution.

Pour cette partie nous nous sommes basés sur les travaux de J. GHANBAJA [60].

La caractéristique principale de tout microscope électronique est sa résolution ou pouvoir séparateur d . C'est la plus petite distance entre deux points de l'objet que le microscope permet de résoudre dans l'image.

Cette excellente résolution de l'optique électronique de même ordre de grandeur que celle des distances inter atomiques dans la matière se paie par:

- la nécessité d'un bon vide dans le microscope.
- une faible pénétrabilité des électrons dans l'objet nécessitant des techniques spéciales de préparation d'objets très minces.
- forte interaction électron - matière produisant des dégâts d'irradiation.

Un microscope électronique à transmission comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique. Le schéma d'un microscope électronique à transmission est donné par la figure III.10.

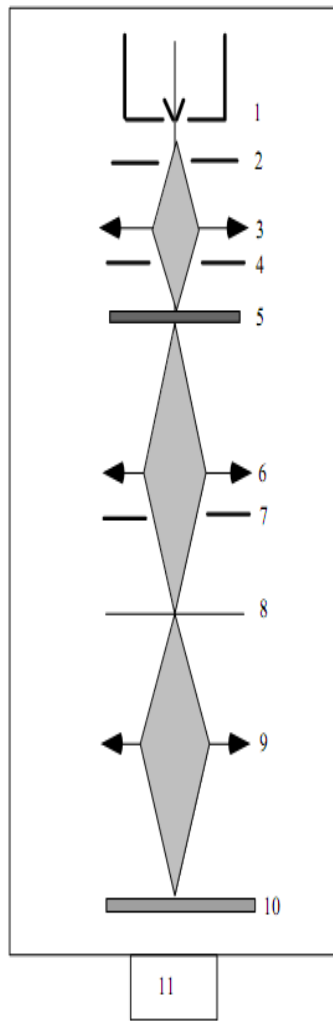


Fig.III.10. : Schéma de principe d'un microscope électronique à transmission [60].

- | | | |
|--------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1 Canon à électrons | 5 Objet mince | 9 Lentilles de projection |
| 2 Anode | 6 Objectif | 10 Ecran fluorescent d'observation |
| 3 Système de condenseurs | 7 Diaphragme objectif | 11 Pompe à vide |
| 4 Diaphragme condenseur | 8 Plan image de l'objectif | |

La diffraction électronique présente un avantage majeur par rapport aux techniques de diffraction des rayons X et des neutrons. Elle permet d'obtenir des clichés de diffraction, à une échelle microscopique, en corrélation avec l'image.

Dans cette technique qui utilise un faisceau électronique de très faible taille et de faible convergence, l'examen des intensités devient possible et donne accès à de nombreuses informations structurales et microstructurales.

Cette technique de diffraction électronique est donc tout à fait appliquée à la caractérisation microstructurale des matériaux.

Pour identifier les différentes phases que peut renfermer un échantillon le calcul des d_{hkl} est nécessaire. Leur détermination se fait de la manière suivante :

un faisceau d'électrons incidents irradie le spécimen ; il est diffracté sous l'angle 2θ par les plans réflecteurs (hkl) pour former un spot à la distance R du centre du diagramme (point d'impact du faisceau transmis) (Fig.III.11).

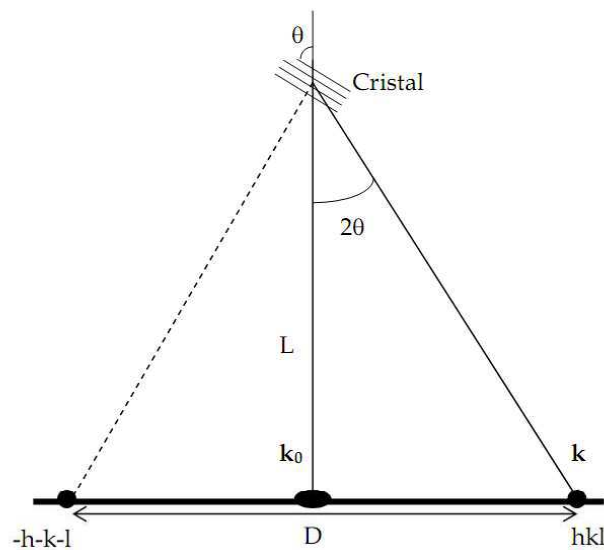


Fig.III.11. : Formation d'un faisceau diffracté [60].

La distance entre le spécimen et le plan film, appelée "longueur de caméra" est notée L.
D'après la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

Géométriquement : comme les angles sont petits, $\text{tg}2\theta \sim 2 \sin\theta \sim 2\theta$

il vient que:

$$\frac{R}{L} = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \rightarrow d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R}$$

Il est plus facile de mesurer la distance entre deux spots symétriques ou le diamètre d'un anneau. La relation ci-dessus est donc souvent exprimée sous la forme:

$$d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D}$$

Le produit $L.\lambda$ (appelée constante du microscope) est déterminé expérimentalement à partir d'un échantillon étalon donnant un diagramme d'anneau fins (exemple: Au, Al...)

III.3.4.1. Préparation des coupes planes

Les zones minces sont obtenues par polissage mécanique de l'échantillon. Les étapes à suivre sont :

- 1) Découpage à la scie à lame ou à fil diamantés d'échantillons de la taille du porte objet (3 mm de diamètre et 1 mm environ d'épaisseur).
- 2) Polissage mécanique plan sur des papiers abrasifs en SiC ayant des grains de plus en plus fins jusqu'à une épaisseur de 100 μm environ.
- 3) Polissage mécanique au "dimpler": meulage concave à la pâte diamantée jusqu'à avoir une épaisseur inférieure à 50 μm . Le schéma du Dimpler est donné par la figure III.12.
- 4) Amincissement ionique: l'échantillon est introduit dans l'enceinte de l'amincisseur dans laquelle règne un vide secondaire (Fig.III.13)

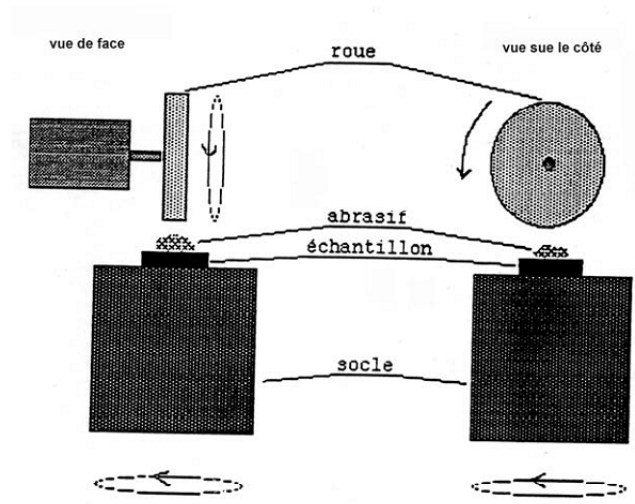


Fig. III.12. : Schéma du Dimpler [60].

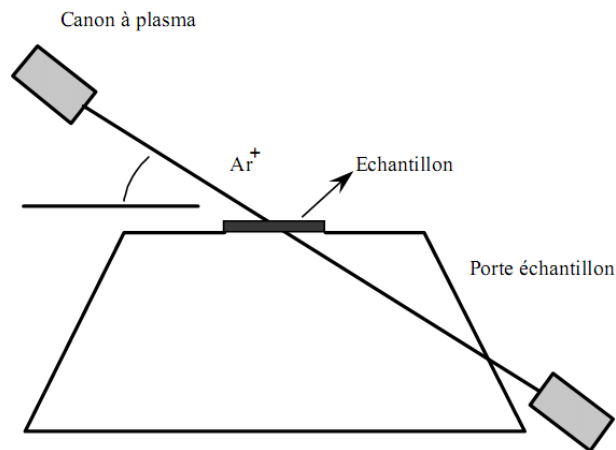


Fig. III.13. : Schéma de l'amincisseur ionique [60].

Un flux d'argon est ionisé sous l'effet d'une tension de 2 kV à 10 kV établie entre une anode et une cathode. Le canon ainsi constitué bombarde la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions Ar^+ qui arrachent les atomes superficiels. Le meilleur rendement du bombardement, de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$, s'obtient pour des incidences de 10 à 15°. Un polissage final peut être effectué sous un angle d'incidence plus faible (5 à 7°). Un système de double canon, attaquant l'échantillon sur ses deux faces, et la rotation de celui-ci dans son plan améliorent la régularité de l'amincissement. En général, on poursuit le bombardement jusqu'à former un trou dans l'échantillon; les bords du trou constituent les zones les plus minces.

Notons qu'il est conseillé de travailler à froid (azote liquide) pour limiter les effets thermiques et les effets d'implantation ionique.

III.3.4.2 Préparation des coupes transversales

Les différentes étapes de cette technique se résument comme suit (fig. III.14) :

- 1) Découpe de petites lamelles (2,5x0,5 mm) dans le disque du silicium à l'endroit où les impacts laser ont été effectués.
- 2) Enrobage de ces lamelles dans une goutte d'araldite sur une lame de verre. La surface intéressante est placée perpendiculairement à la surface de la lame de verre.
- 3) Attaque par polissage mécanique d'un premier côté. Finition à l'alumine afin d'obtenir un poli optique sur la tranche des lamelles.
- 4) Retournement, sur la lame de verre, de l'objet.
- 5) Amincissement par l'autre côté jusqu'à une épaisseur de 100 µm environ. Finition à l'alumine.
- 6) On obtient ainsi un film de l'araldite qui maintient les lamelles.
- 7) Ce film, décollé de la lame de verre, est poli mécaniquement au "dimpler": une épaisseur inférieure à 50 µm. Il est ensuite recollé sur une grille de microscope à trous hexagonaux.
- 8) L'amincissement final est réalisé à l'amincisseur ionique où deux canons d'argon pulvérisent de part et d'autre la partie centrale de l'échantillon.

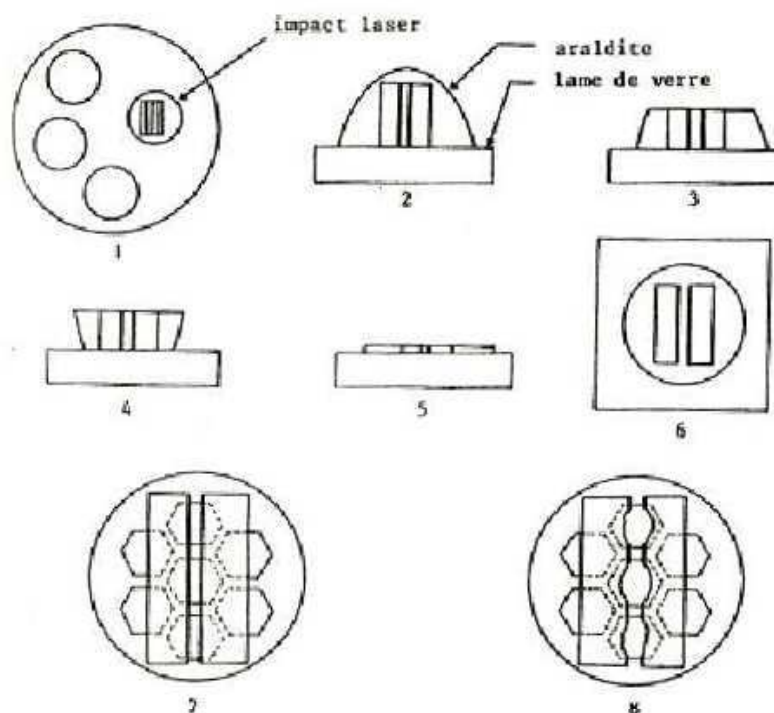


Fig. III. 14. : Différentes étapes de la technique de préparation des coupes transversales.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous exposerons l'essentiel des résultats obtenus au cours de ce travail. Deux types d'échantillons ont été étudiés :

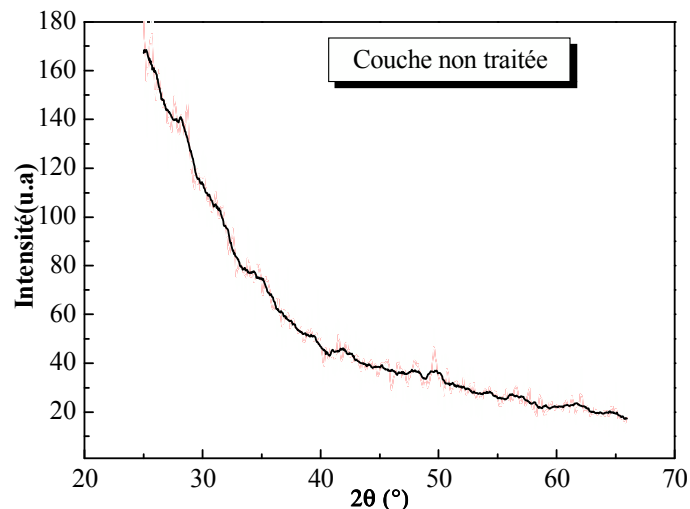
- Echantillons déposés par la pulvérisation DC magnétron et recuits laser et caractérisés par : la diffraction des rayons X, la microspectroscopie raman et la spectroscopie infra rouge.
- Echantillons implantés par des ions C^+ et recuits laser et caractérisés par la microscopie électronique à transmission en coupes planes et transversales.

IV.1. Partie A : Echantillons élaborés par pulvérisation DC magnétron.

Les films minces du carbure de silicium amorphe (a-SiC), d'épaisseur avoisinant 1000 Å, déposés par pulvérisation sur un substrat de silicium monocristallin de type p et d'orientation (100), ont été irradiés par deux types de laser pulsé (excimère, YAG) de durée 20 ns pour les densités d'énergie allant de 0,16 à 2 J/cm² et pour différents nombres d'impulsions laser. Les moyens essentiels de caractérisation utilisés sont la diffraction des rayons X, la micro-spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption infrarouge.

IV.1.1. Echantillon brut

Le spectre des rayons X correspondant à la couche mince déposée est montré dans la figure IV.1. Nous pouvons constater qu'il ne présente aucune raie de diffraction indiquant que la couche mince de SiC est complètement amorphe.



IV.1. : Spectre de rayons X d'un film mince de SiC amorphe.

La caractérisation du même échantillon par microscopie Raman montre que la couche déposée est amorphe mais ne correspond pas au carbure de silicium. En effet, la bande Raman à 480 cm^{-1} est spécifique au silicium amorphe et le pic à 520 cm^{-1} est attribuée au substrat de silicium monocristallin (Fig.IV.2.).

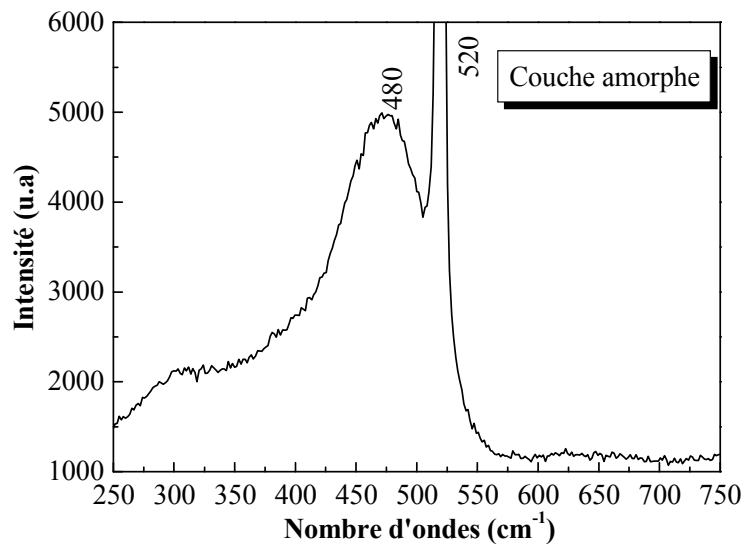


Fig. IV.2. : Spectre Raman du film mince amorphe déposé.

De cette analyse microraman, nous pouvons dire que le matériau déposé, au cours de ce travail, n'est autre que du silicium amorphe riche en carbone.

Ce résultat est confirmé par l'investigation du film par la spectroscopie infrarouge. En effet, le spectre infra rouge présente une bande à environ 730 cm^{-1} (Fig. IV.3). En premier lieu nous pouvons penser qu'elle est spécifique au mode de vibration de SiC. Le caractère Gaussien du spectre infrarouge atteste que la couche déposée est amorphe [61].

Des travaux menés dans ce sens ont montré qu'une telle bande est caractéristique de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ avec $x \leq 0.5$ [62,63]. Les investigations réalisées par DRX, microraman et Infrarouge concordent parfaitement bien.

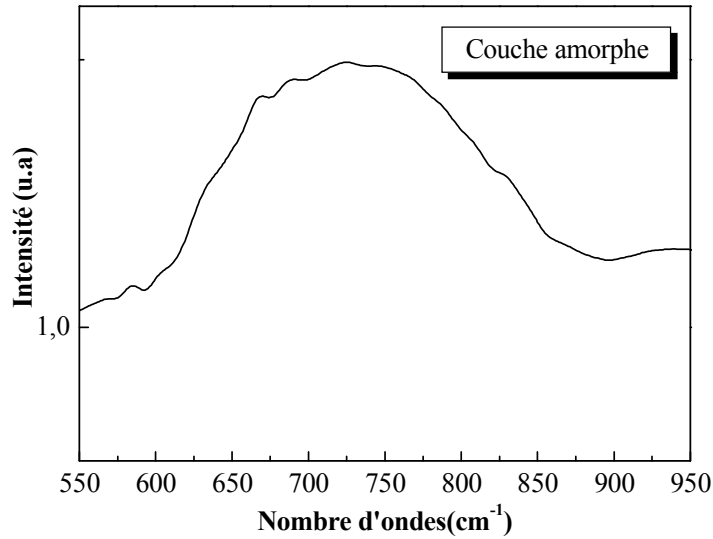


Fig. IV.3. : Spectre infrarouge du film mince amorphe déposé.

IV.1.2. Echantillon recuit à 160 mJ/cm² pour 10 tirs laser

Le spectre de diffraction d'un échantillon irradié par une densité d'énergie de 160mJ/cm² pour 1 seul tir laser n'a montré aucune évolution de la couche amorphe. Par contre, celui d'un échantillon traité par la même densité d'énergie pour 10 impulsions laser consécutives comporte un pic de très faible intensité à $2\theta=37^\circ$ (figureIV.4.), spécifique au SiC de structure hexagonale. Un tel pic peut signifier que nous sommes en présence d'un début de cristallisation et de synthèse du carbure de silicium cristallin.

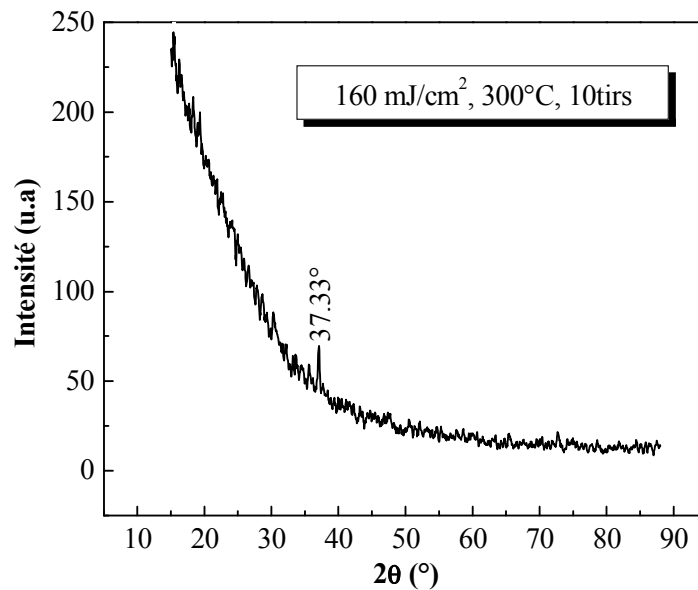


Fig. IV.4.: Spectre DRX en incidence rasante d'un film irradié par 160 mJ/cm² pour 10 tirs

IV.1.3. Echantillon recuit à 200 mJ/cm² pour 10 tirs laser

Nous avons irradié la couche mince amorphe par une énergie de 200 mJ/cm² pour 10 tirs. La caractérisation de cet échantillon par DRX en incidence rasante montre une augmentation de l'intensité de l'unique pic à 37° (Fig.IV.5.) signifiant que la cristallisation est plus importante que dans le cas précédent.

Nous notons que le spectre d'un échantillon ayant subi la même densité d'énergie pour 1 seul tir est identique à celui de la couche amorphe.

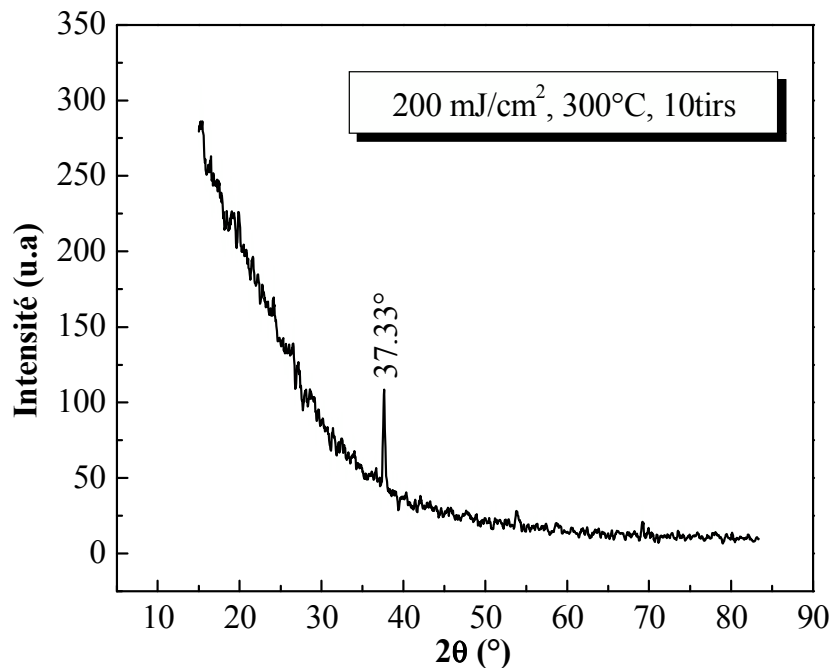


Fig. IV.5. : Spectre DRX en incidence rasante d'un échantillon irradié par 200 mJ/cm² pour 10 tirs

La figure IV.6 représente le spectre DRX en $(\theta, 2\theta)$. Il comporte uniquement un seul pic à 69° correspondant au substrat de silicium monocristallin d'orientation (100). Ce dernier résultat laisse à penser qu'aucune cristallisation ou formation de phase ne s'est produite. En combinant les deux types de caractérisation, DRX en incidence rasante et en θ - 2θ , nous pouvons suggérer que la transformation microstructurale a eu lieu à la surface de l'échantillon sur une très faible épaisseur.

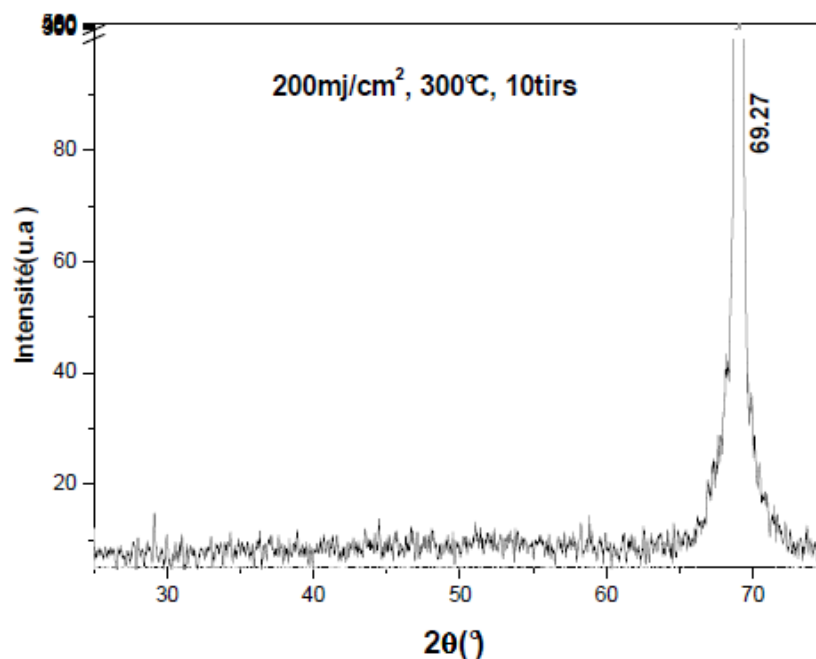


Fig. IV.6.: Spectre DRX, en θ - 2θ , d'un échantillon irradié par 200 mJ/cm^2 pour 10 tirs

IV.1.4. Echantillon recuit à 280 mJ/cm^2 pour 10 tirs laser

En augmentant l'énergie laser à 280 mJ/cm^2 et pour 10 tirs, nous avons combiné, pour le même échantillon les micro-spectroscopies Raman et infrarouge à la diffraction des rayons X.

L'augmentation de la densité d'énergie à 280 mJ/cm^2 conduit à une importante transition désordre-ordre. En effet, le spectre des rayons X (Fig.IV.7) montre la présence de deux pics l'un à $2\theta=49,75^\circ$ et l'autre à $65,65^\circ$ qui peuvent être attribués à une augmentation du degré de cristallinité. Nous signalons là aussi que le spectre d'un échantillon irradié par la même densité d'énergie pendant 1 tir est similaire à celui de la couche amorphe.

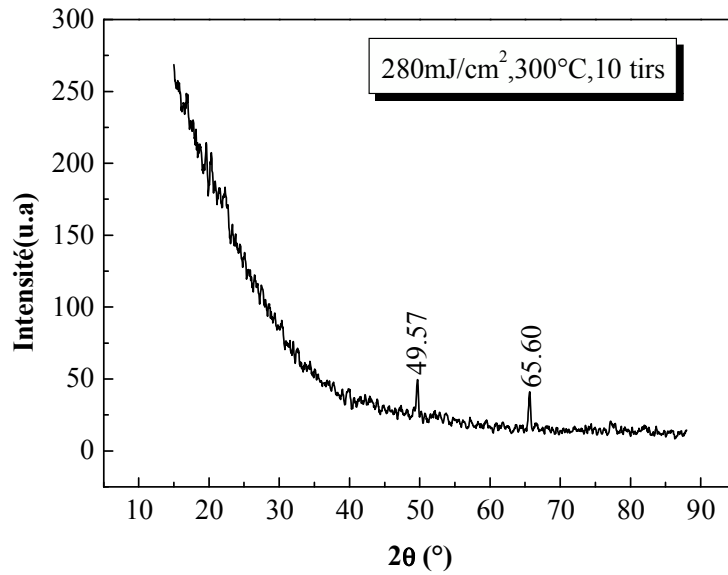


Fig.IV.7. : Spectre DRX en incidence rasante d'un échantillon irradié par 280mJ/cm² pour 10 tirs

Le spectre micro-Raman de la figure IV.8 renferme un pic à 520 cm⁻¹, deux bandes à environ 960 et 480 cm⁻¹ et une bande de faible intensité autour de 600 cm⁻¹. La bande à 960 cm⁻¹ est spécifique aux modes secondaires du silicium. Nous constatons que celle à 480 cm⁻¹ a diminué d'intensité attestant qu'il y a eu une cristallisation partielle. La faible bande autour de 600 cm⁻¹ est spécifique au carbure de silicium [64]. Ceci confirme le résultat obtenu par DRX.

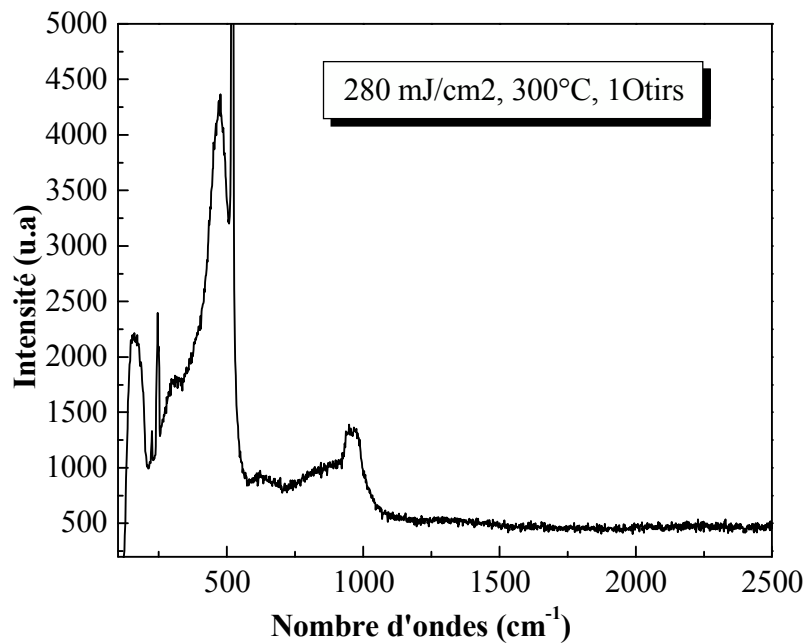


Fig.IV.8 : Spectre Raman d'un échantillon irradié par 280mJ/cm² pour 10 tirs.

L'investigation par spectroscopie infrarouge concorde parfaitement bien avec les résultats donnés par DRX et analyse micro-Raman. En effet, du spectre infrarouge de la figure IV.9, nous pouvons remarquer un pic étroit à 840 cm^{-1} . Un déplacement du pic vers 840 cm^{-1} et une diminution de la largeur sont caractéristiques d'une transformation désordre-ordre. Le spectre infrarouge est du type Lorentzien signifiant que le recuit laser a entraîné une cristallisation de la couche amorphe c-à-d formation du carbure de silicium cristallin [64-66].

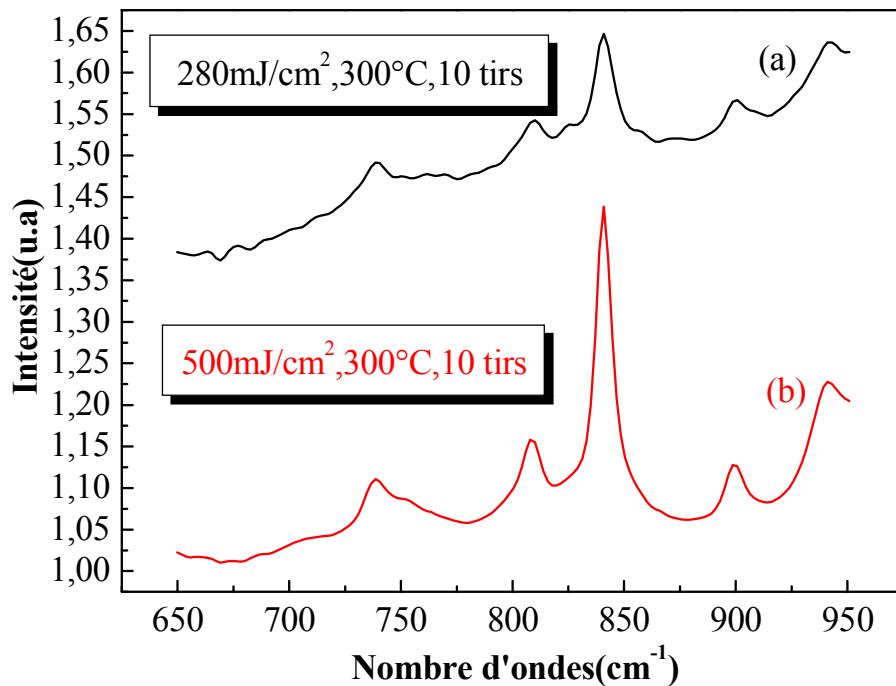


Fig.IV.9 : Spectres infrarouge d'un échantillon irradié par 280 mJ/cm^2 pour 10 tirs (a) et d'un autre irradié par 500 mJ/cm^2 pour 1 tir (b).

En résumé, nous avons schématisé sur la figure IV.10 L'évolution de la couche amorphe après irradiation laser. Pour la faible densité d'énergie, à savoir 200 mJ/cm^2 , la couche est chauffée en surface. Une seule impulsion laser n'est pas suffisante pour entraîner une cristallisation. Des tirs successifs (1-10) engendrent une germination et une cristallisation du carbure de silicium. En augmentant l'énergie (280 mJ/cm^2) le même phénomène se produit, sauf que la couche cristalline de SiC voit son épaisseur augmenter. Nous notons que pour ces énergies le silicium amorphe riche en carbone subsiste entre le substrat de silicium monocristallin et la couche cristallisée.

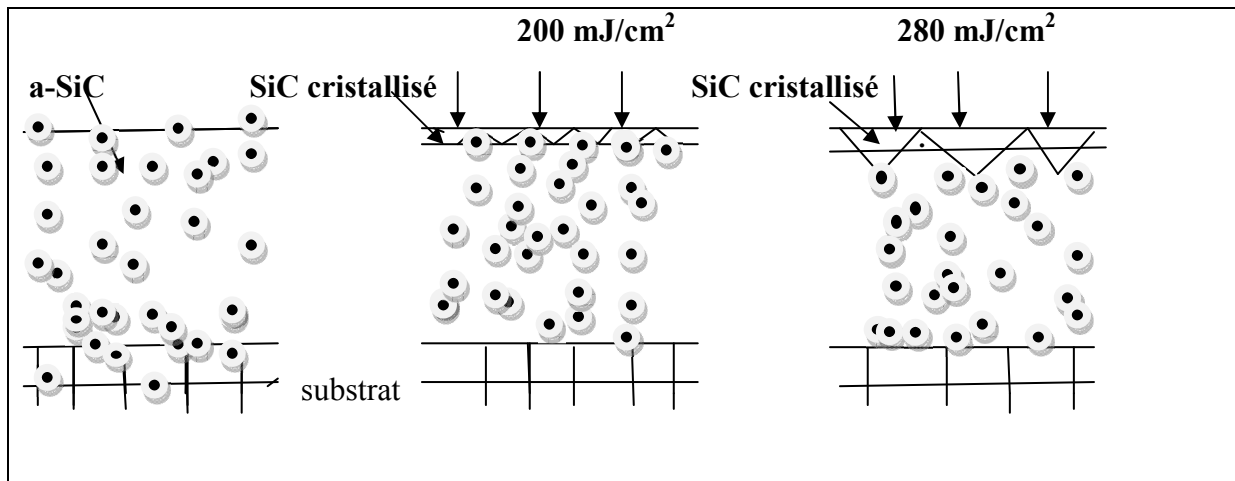


Fig.IV.10 : Représentation schématique des transformations microstructurales après recuit laser.

Nous pouvons donc dire que pour les densités d'énergie 160, 200 et 280 mJ/cm² et pour 1 seul tir laser, les couches minces irradiées restent amorphes. La cristallisation de ces couches amorphes se produit seulement après plusieurs tirs laser. Ces résultats sont très conformes avec ceux obtenus par P. Baeri et al. [67] dans le cas de la cristallisation en phase solide.

IV.1.5. Echantillon recuit à 500 mJ/cm² pour 1 tir laser

L'échantillon recuit à 500 mJ/cm² pour 1 tir a été caractérisé par: DRX en incidence et en (θ , 2 θ) et la spectroscopie d'absorption infra-rouge.

IV.1.5.1. Analyse par DRX en incidence rasante

La figure IV.11 montre le spectre DRX d'un échantillon recuit avec une énergie de 500 mJ/cm². On peut observer un pic intense à 65,65° et un autre de très faible intensité à 49,75°, correspondant au carbure de silicium de structure hexagonale. De ce type de spectre, on peut suggérer que le film cristallin obtenu est épitaxié ou fortement texturé.

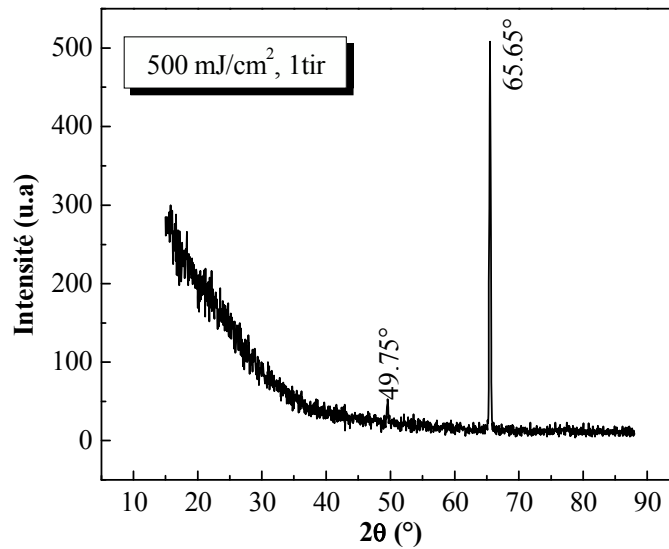


Fig.IV.11 : Spectre DRX en incidence rasante d'un échantillon irradié par 500mJ/cm² pour 1 tir

IV.1.5.2. Analyse par DRX en (θ , 2θ)

Nous avons effectué une caractérisation par diffraction des rayons X en (θ , 2θ). Le spectre DRX obtenu est donné par la figure IV.12. Il renferme un grand nombre de pics contrairement à celui obtenu en incidence rasante. Ceci écarte l'hypothèse d'une cristallisation épitaxiale. La cristallisation et la formation de poly-types de SiC semblent être très importantes.

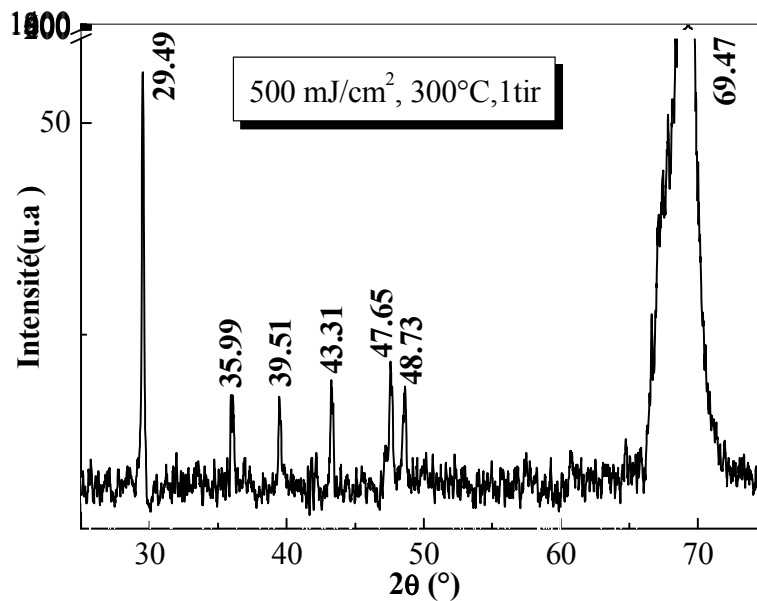


Fig.IV.12 : Spectre DRX en (θ , 2θ) d'un échantillon irradié par 500 mJ/cm² pour 1tir.

L'identification des polytypes SiC formés est donnée par le tableau IV.1.

Angle	Phase
29.49°	α -SiC
35.99°	3C-SiC
39.51°	Si ₅ C ₃
43.31°	4H-SiC
47.65°	Si
48.73°	6H-SiC
69.47°	Si

Tableau IV.1 : Identification des polytypes de SiC formés.

Le spectre de diffraction de rayon X comporte un pic à $2\theta=39,51^\circ$ non spécifique au carbure de silicium. Il correspond au composé Si₅C₃. La formation de ce composé est due à une décomposition de SiC lors de sa fusion. Ce phénomène de formation de composés à base de silicium et de carbone a été évoqué par P. Baeri et al [67] pour les températures supérieures à 2800°C.

IV.1.6. Echantillon recuit à 720 mJ/cm² pour 1tir.

Pour avoir une idée sur l'effet de l'augmentation de la densité d'énergie laser sur la cristallisation et la nature des polytypes pouvant se former, nous avons utilisé une énergie de 720 mJ/cm² pour une seule impulsion laser. L'échantillon traité par recuit laser a été caractérisé par DRX en incidence rasante et en ($\theta, 2\theta$).

IV.1.6.1. Analyse par DRX en incidence rasante

Le spectre DRX (Fig. IV.13) montre un pic intense à 66,96° et deux pics de faible intensité à 50,71° et 78,91°, correspondant respectivement aux réflexions des plans (009), (007) et (204) du polytype 5H-SiC (JCPDS card 42-1360). Ceci laisse à penser que le recuit à 720 mJ/cm² conduit à une couche fortement texturée. Nous notons que la formation du polytype 5H-SiC est inattendue. A notre connaissance 5H-SiC n'est pas mentionné par la littérature concernant la synthèse des couches minces cristallines du carbure de silicium.

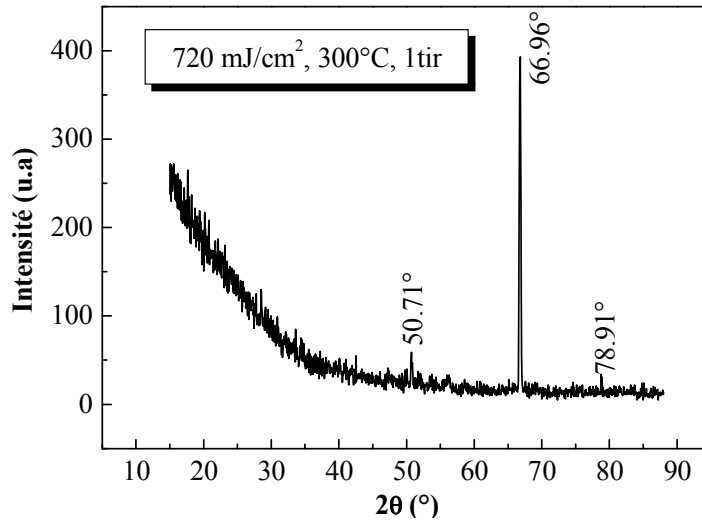


Fig. IV.13 : Spectre DRX en incidence rasante d'un échantillon irradié par 720 mJ/cm² pour 1 tir

IV.1.6.2. Analyse par DRX en (θ , 2θ)

Le spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon irradié par une énergie laser de 720 mJ/cm² pour un tir laser renferme, en plus des pics observés dans le cas de l'échantillon irradié par une énergie laser de 500 mJ/cm² pour un tir, d'autres pics à $2\theta=31,33^\circ$, $56,62^\circ$, $57,63^\circ$, $60,64^\circ$, $64,61^\circ$ et $49,20^\circ$ (Fig. IV.14).

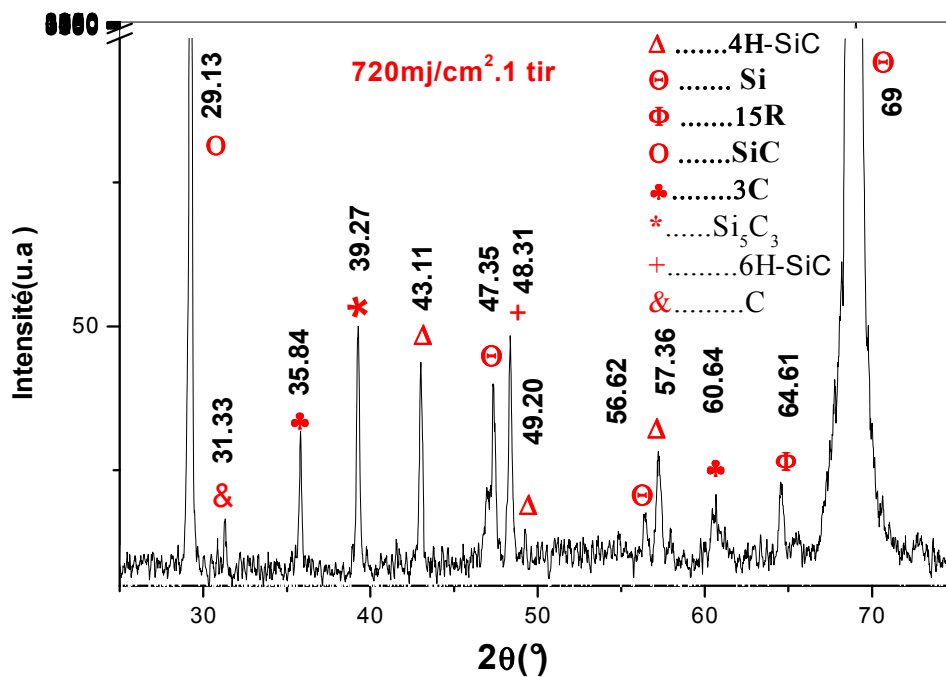


Fig. IV.14 : Spectre DRX en (θ , 2θ) d'un échantillon irradié par 720 mJ/cm² pour 1tir.

Nous constatons que les polytypes 3C-SiC et 4H-SiC se sont bien développés : augmentation de l'intensité des pics et apparition d'autres pics leur correspondant. Nous pouvons penser que les énergies élevées sont favorables à la formation du polytype 3C-SiC. Nous constatons l'apparition d'un pic à $2\theta = 64,61^\circ$ correspondant au polytype 15R. La décomposition de SiC semble être importante. Ceci est montré par la présence des pics à $2\theta = 31,33^\circ$, $2\theta = 56,62^\circ$ et $2\theta = 39,27^\circ$ correspondant, respectivement, au carbone, au silicium et à la formation du composé Si_5C_3 .

En conclusion, nous avons montré pour les deux énergies laser utilisées, à savoir 500 et 720 mJ/cm^2 pour un seul tir, la possibilité de synthétiser le carbure de silicium cristallin en couches minces. L'élaboration d'un seul polytype de SiC semble être difficile à réaliser.

Pour ces deux densités d'énergie la cristallisation est considérée se passer en phase liquide, contrairement aux autres densités d'énergie, à savoir 160, 200 et 280 mJ/cm^2 où les transformations microstructurales se sont produites en phase solide.

IV.1.7. Echantillon recuit à 1500 mJ/cm^2 pour 1tir

Le spectre DRX en incidence rasante correspondant à une couche amorphe traitée par une densité d'énergie de 1.5 J/cm^2 (fig.IV.15), révèle en plus des pics indiquant la formation de la phase α -SiC, l'apparition de pics spécifiques au polytype 3C-SiC à $2\theta = 35.43^\circ$ et 60.74° qui sont attribués successivement aux plans (111) et (220).

Cependant, on remarque que le pic à 60.74° est plus intense que celui à 35.43° ce qui est contraire au spectre typique de diffraction du polytype β -SiC (fig.IV.16). On pense donc à une croissance orientée de 3C-SiC suivant la direction [220]. D'autre part on constate que parmi tous les spectres de DRX en incidence rasante des échantillons étudiés, celui de l'échantillon ayant subi une énergie de 1.5 J/cm^2 montre un développement de la phase cubique de SiC en surface. Ainsi, il semble que la synthèse de β -SiC à l'interface couche amorphe/Si est probablement plus sûre et plus importante d'après les résultats mentionnés ci-dessus.

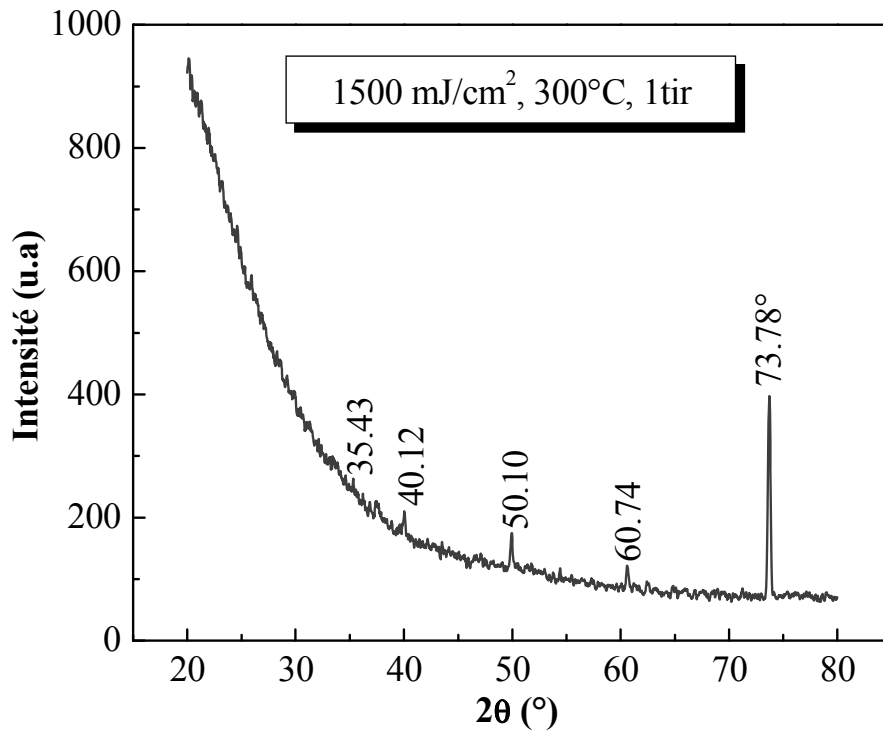


Fig.IV.1 : Spectre DRX en incidence rasante d'un échantillon recuit à 1.5 J/cm² pour 1tir.

Nous avons commencé à étudier l'effet de la température de dépôt et du type de laser utilisé. Pour ce faire nous avons caractérisé quelques couches déposées par DC magnétron pour une température de 500°C et irradiées à l'aide d'un laser YAG avec des densités d'énergie de 850 et 950 mJ/cm² pour une seule impulsion.

IV.1.8. Echantillon irradié par 850 mJ/cm² pour 1tir

La figure IV.15 montre le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon non irradié (a) et de l'échantillon irradié (b) avec une énergie laser de 850 mJ/cm² pour seulement un tir laser.

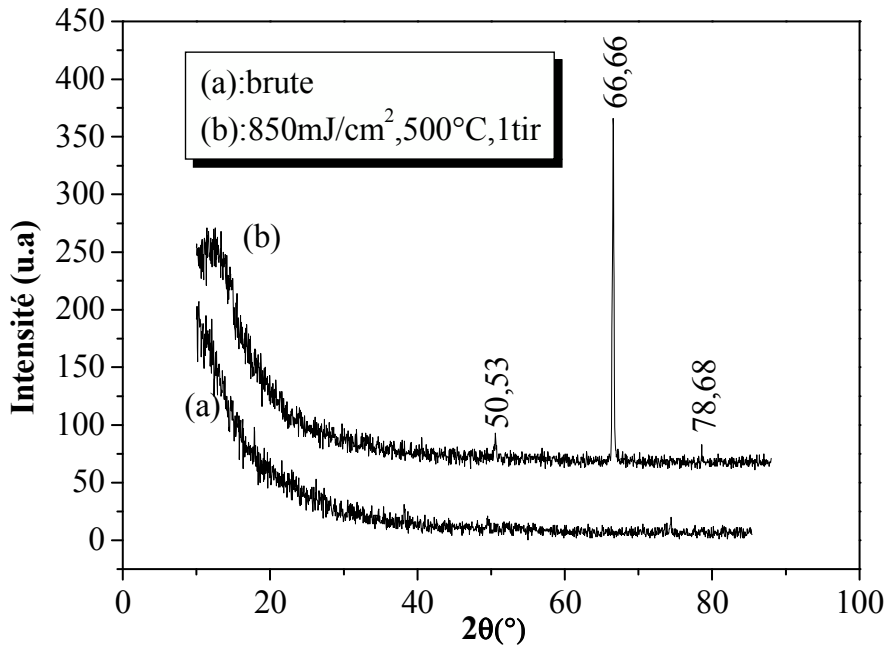


Fig.IV.17 : Spectres de diffraction des rayons X de deux échantillons l'un non irradié et L'autre irradié par une énergie de 850mJ/cm^2 pour 1 tir.

Le spectre correspondant à la couche déposée ne renferme aucune raie de diffraction attestant de son état amorphe. Son irradiation par une énergie de 850 mJ/cm^2 pour un seul tir a conduit à des transformations microstructurales. En effet celui correspondant au film irradié comporte deux pics , de faible intensité, $2\theta = 50,36^\circ$ et $78,52^\circ$ et un pic très intense à $2\theta = 66,46^\circ$, indiquant que la phase SiC cristalline est de structure hexagonale. Nous pouvons penser que cette densité d'énergie est très favorable pour synthétiser du carbure de silicium.

IV.1.9. Echantillon irradié par 950 mJ/cm^2 pour 1 tir

Le spectre de diffraction X de l'échantillon ayant subi une irradiation de 950 mJ/cm^2 pour un tir (figure IV.16) présente un aspect différent de ceux observés dans le cas de 850 mJ/cm^2 il ressemble beaucoup plus au spectre obtenus dans le cas des couches minces déposées à 300°C et irradiées par laser excimère avec 200 mJ/cm^2 pour 10 tirs. Dans ce dernier cas, la cristallisation est supposée avoir lieu en phase solide alors que pour 950 mJ/cm^2 la synthèse de SiC s'est produite en phase liquide. Cependant l'identification du polytype SiC est difficile.

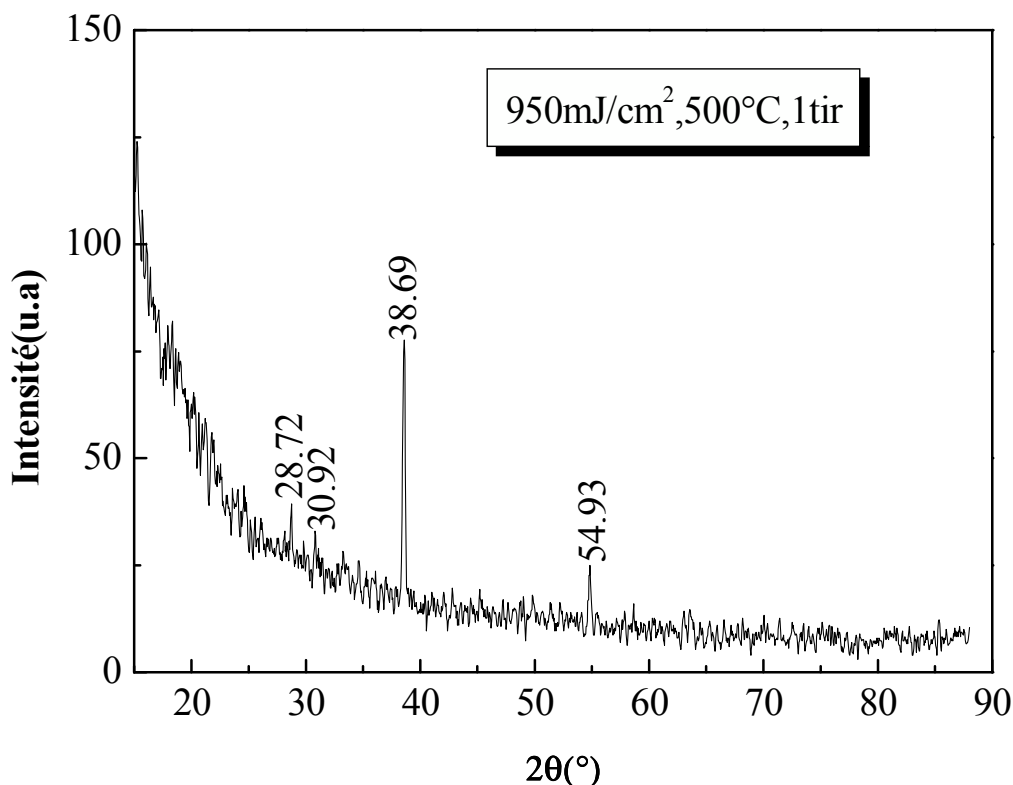


Fig.IV.16 : Spectre de diffraction d'un échantillon irradié par 950 mJ/cm² pour un 1 tir laser.

IV.2. Partie B : Echantillons élaborés par implantation ionique des ions C⁺

Cette partie sera consacrée à l'étude de la synthèse de SiC par irradiation laser du silicium monocristallin d'orientation (100) implanté par ions C⁺.

La synthèse de SiC par le procédé de l'implantation ionique a été étudiée depuis plus d'une quarantaine d'années. La formation du carbure de silicium se fait par des traitements thermiques à haute température et pour des temps très longs. Ceci a conduit à l'abandon de cette méthode. Durant les dernières années un intérêt particulier s'est porté sur l'utilisation des lasers comme source de traitement thermique des couches minces formées par implantation afin de synthétiser le carbure de silicium.

Pour élaborer le carbure de silicium en couches minces nous avons implanté des ions C⁺ dans un substrat de silicium monocristallin d'orientation (100). Quatre doses ont été utilisées : 10¹⁶, 5.10¹⁶, 10¹⁷ et 5.10¹⁷ C⁺/cm². Après implantation, les échantillons ont été

irradiés par le laser excimère KrF (de longueur d'onde égale à 248 nm et d'une durée de 20 ns) pour une densité d'énergie de 1 J/cm^2 et trois impulsions laser successives.

Les échantillons, ainsi préparés, ont été caractérisés par la microscopie électronique à transmission (MET), en coupes planes et transversales.

VII.2.1. Echantillons implantés 10^{16} et $5.10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$:

Considérons l'échantillon de silicium monocristallin implanté $10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ et non irradié par le laser. Le diagramme de diffraction, pris sur une coupe transversale, ne renferme que des anneaux diffus spécifiques au silicium amorphe, ordre à courte distance (Fig.IV.17). Ceci montre clairement que l'implantation des ions C^+ a induit une amorphisation du silicium, mais n'a pas conduit à la formation de SiC.

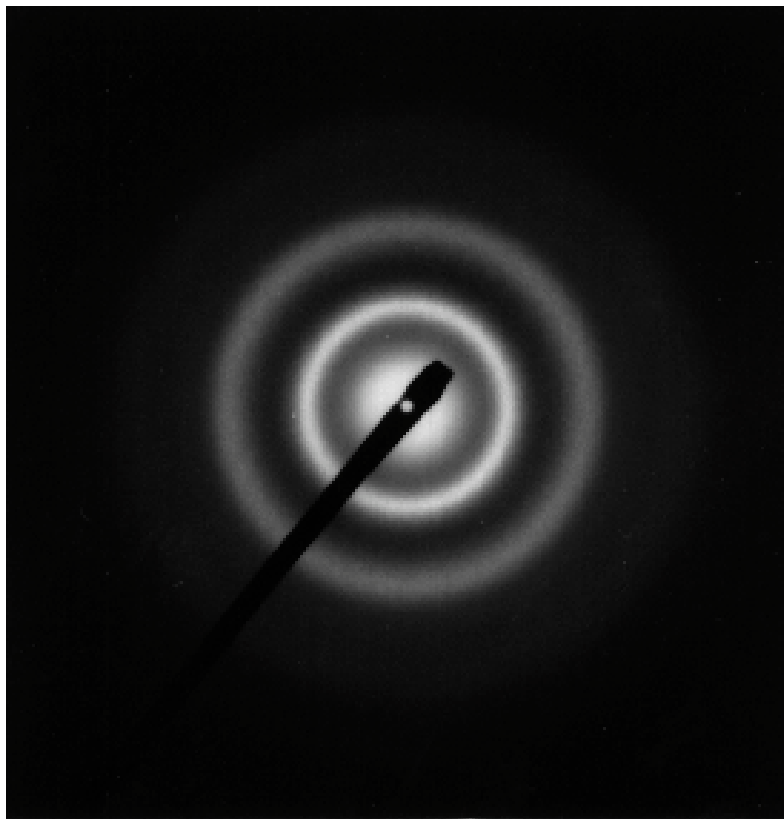


Fig. IV.17 : Diagramme de diffraction d'un échantillon de silicium implanté $10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$, pris sur une coupe transversale.

Le diagramme de diffraction électronique, d'une coupe transversale, de l'échantillon irradié par une densité laser égale à $1\text{J}/\text{cm}^2$ pour 3 impulsions successives est donné par la figure IV.18. Il ne renferme que des taches de diffraction correspondant au silicium monocristallin. Ceci signifie que le traitement laser effectué a conduit à une croissance cristalline épitaxiale de la couche du silicium amorphe.



Fig.IV.18 : Diagramme de diffraction électronique d'un échantillon de silicium implanté $10^{16}\text{C}^+/\text{cm}^2$ et irradié par trois impulsions laser successives d'énergie de $1\text{J}/\text{cm}^2$ montrant la croissance épitaxiale.

Nous notons que la transition amorphe - monocristal se produit à une valeur "seuil" de la densité d'énergie laser dépendant de l'épaisseur de la couche amorphe. Au voisinage de cette énergie l'orientation du substrat et l'état d'interface amorphe/cristal jouent un rôle important dans la détermination des défauts contenus dans la couche irradiée.

Nous avons augmenté la dose d'implantation à $5.10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ et nous avons effectué le même recuit laser. A l'état non irradié l'observation par MET montre que l'implantation a conduit à la formation du silicium amorphe, comme nous pouvons le voir sur le diagramme de diffraction pris sur une coupe plane et donné par la figure IV.19. Ce diagramme de diffraction électronique présente des taches de diffraction, dues au substrat Si monocristallin et des anneaux diffus propres au silicium amorphe.

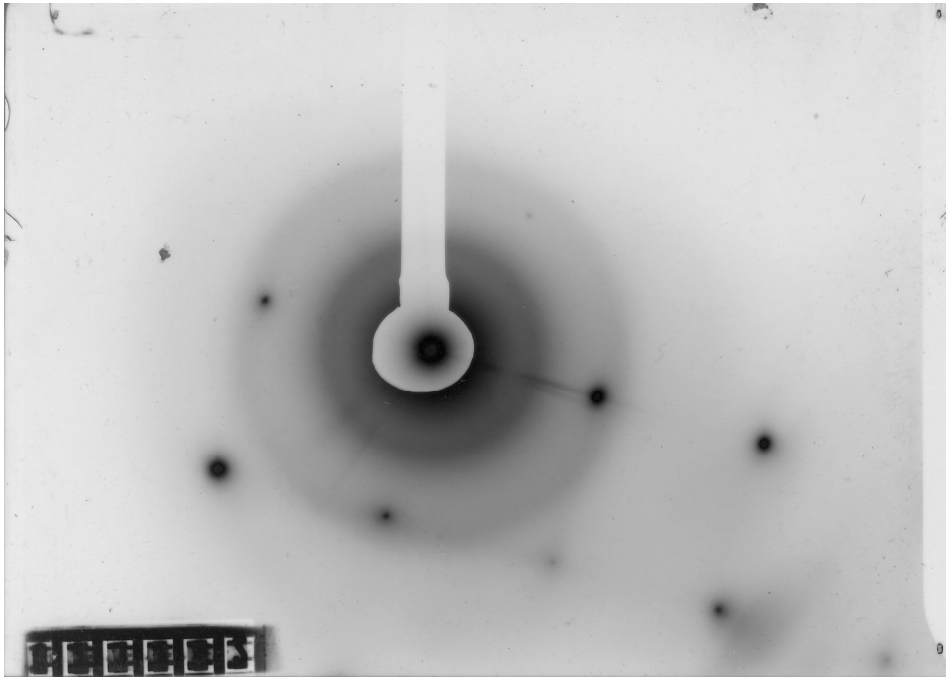


Fig.IV.19 : Diagramme de diffraction électronique montrant des taches correspondant au Si monocristallin et des anneaux diffus caractéristiques d'un état amorphe

L'irradiation de cet échantillon par une densité d'énergie de $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ pour 3 impulsions successives a entraîné aussi une croissance cristalline épitaxiale du silicium amorphe, comme le montre le diagramme de diffraction électronique de la figure IV.20 obtenu à partir d'une coupe transversale.

Cependant, nous notons que le polytype 3C-SiC a pu être observé sous forme de précipités à l'interface couche implantée/silicium monocristallin en faisant diffracter une aire sélectionnée à cet interface (fig. IV.21).

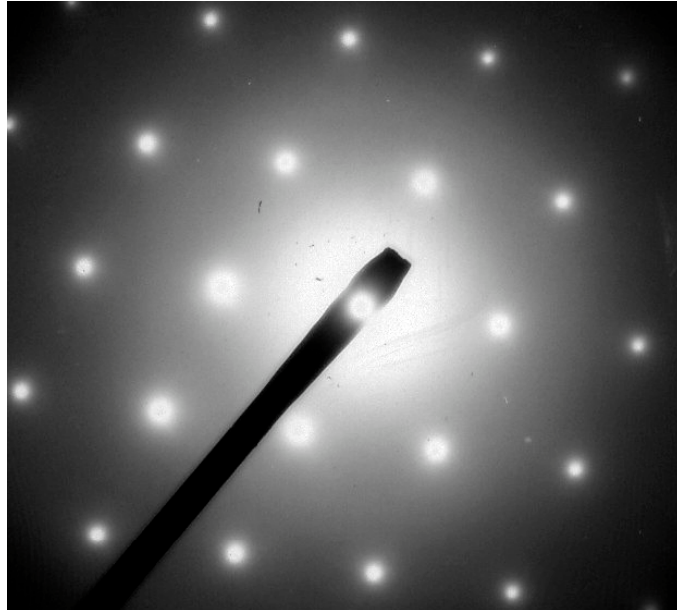


Fig.IV.20 : Cliché de diffraction électronique montrant la croissance cristalline épitaxiale du silicium amorphe.

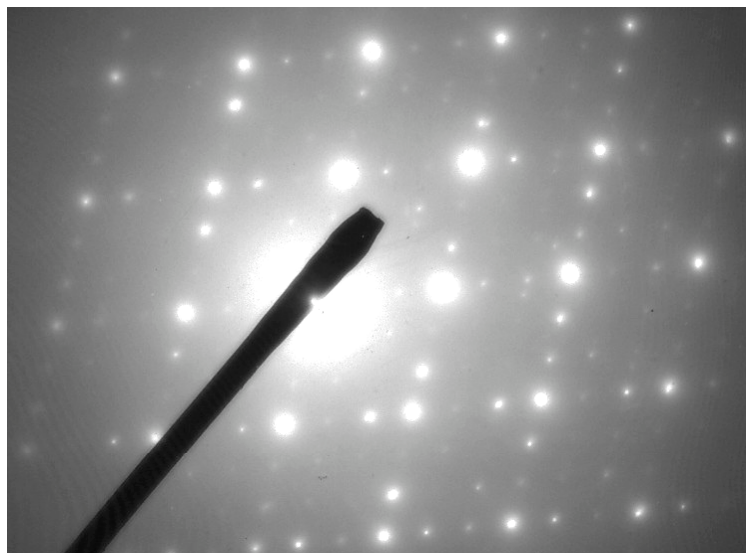


Fig. IV.21 : Diagramme de diffraction pris à l'interface d'un échantillon de silicium implanté $5.10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ montrant la formation du carbure de silicium β -SiC sous forme d'un précipité.

VII.2.2. Echantillon implanté par une dose 1017 C+/cm2

L'échantillon implanté par une dose de 10^{17} C⁺/cm² ne diffère pas des autres échantillons ayant reçu les doses 10^{16} et 5.10^{16} C⁺/cm² et non irradiés par le laser excimère KrF. Il est amorphe et ne présente aucune réactivité entre le silicium et le carbone.

Son irradiation par une densité d'énergie de 1J/cm² pour 3 tirs laser a conduit à la formation du carbure de silicium de structure cubique (3C-SiC), comme le montre le fond clair et le diagramme de diffraction électronique lui correspondant (fig. IV.22).

L'analyse par diffraction électronique d'une coupe transversale révèle que la phase 3C-SiC est en couche enterrée à la surface du substrat monocristallin, recouverte par une couche de silicium amorphe. La formation de β-SiC est un peu attendue car son énergie de formation est inférieure à celles des polytypes de structures hexagonales, alors que celle du silicium amorphe en surface est probablement due à la présence d'une grande quantité de carbone ayant pour effet de retarder sa cristallisation.

VII.2.3. Echantillon implanté par une dose 5.1017 C+/cm2

L'implantation du silicium monocristallin par une dose de 510^{17} C⁺/cm² a conduit à la formation du carbure de silicium de structure hexagonale comme le montre le fond clair d'une coupe plane de l'échantillon et le diagramme de diffraction électronique lui correspondant (Fig.IV.25). La formation de ce carbure a été conditionnée par une quantité suffisante de carbone et un courant ionique assez élevé permettant de maintenir l'échantillon à une température assez importante durant tout le processus de l'implantation ionique.

L'observation par MET en coupes transversales de cet échantillon irradié par une densité d'énergie de 1 J/cm² pour 3 impulsions laser successives montre la formation des polytypes de structure cubique (β-SiC) et hexagonale (α-SiC) comme le montre la figure IV.26. En effet, des microdiffractions réalisées sur des aires d'une dizaine Å² (MBD : Micro Beam Diffraction) et sur toute la couche montrent la formation du polytype β-SiC à la surface de l'échantillon (Fig.IV.27a), la coexistence des deux polytypes β-SiC et α-SiC, en couche enterrée, à la surface du substrat (Fig.IV.27b) et en sandwich entre ces deux couches, d'une phase Si-C riche en carbone.

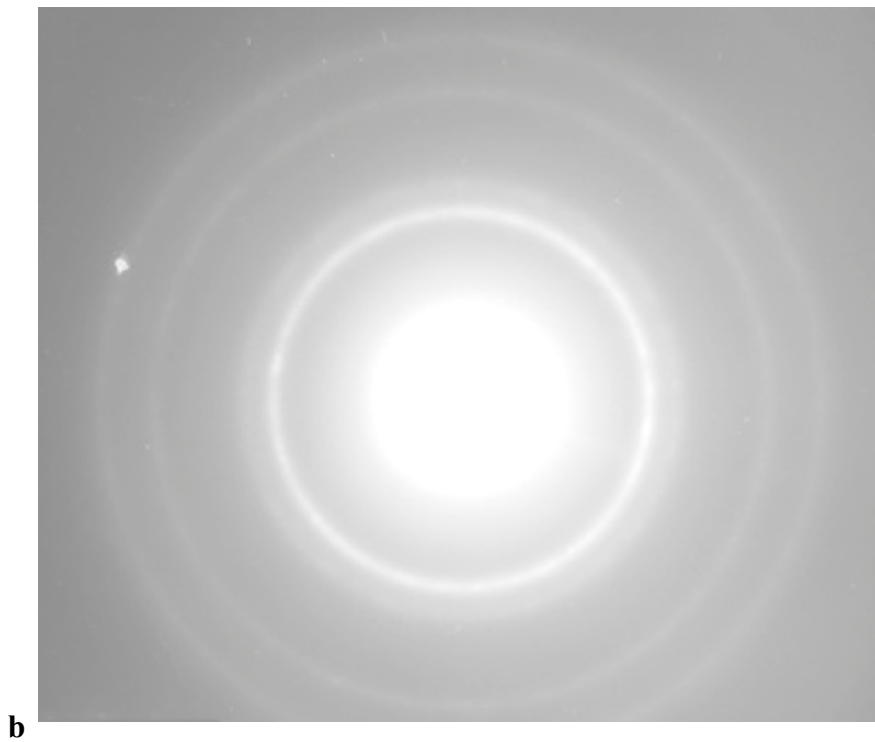
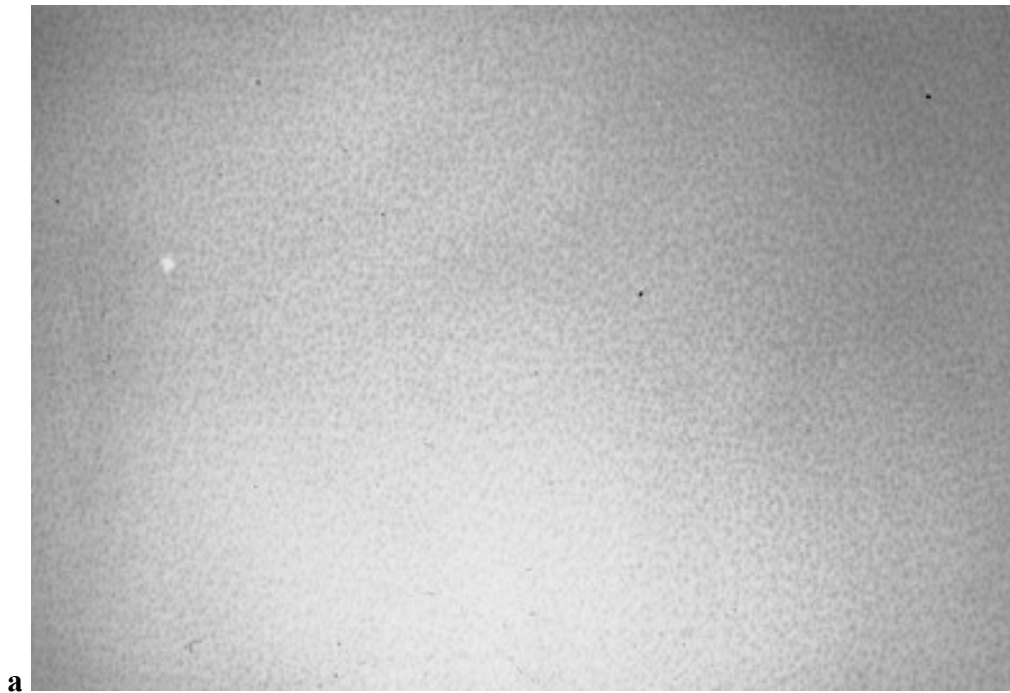


Fig.IV.22 : Fond clair d'une coupe plane d'un échantillon de silicium implanté $10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ montrant la formation du carbure de silicium β -SiC (a) et diagramme de diffraction électronique associé (b).

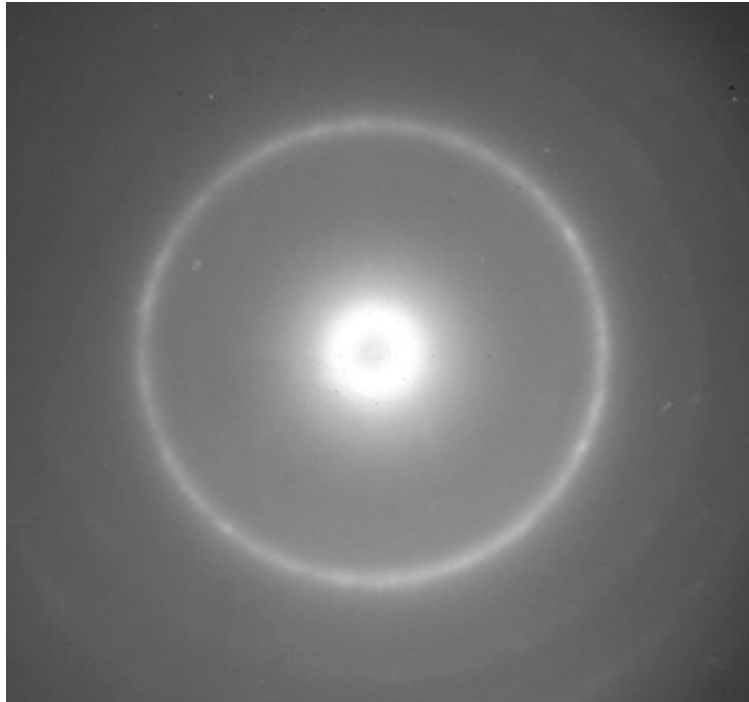


Fig.IV.23 : Diagramme de diffraction électronique montrant la formation de α -SiC après implantation avec une dose $5.10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$

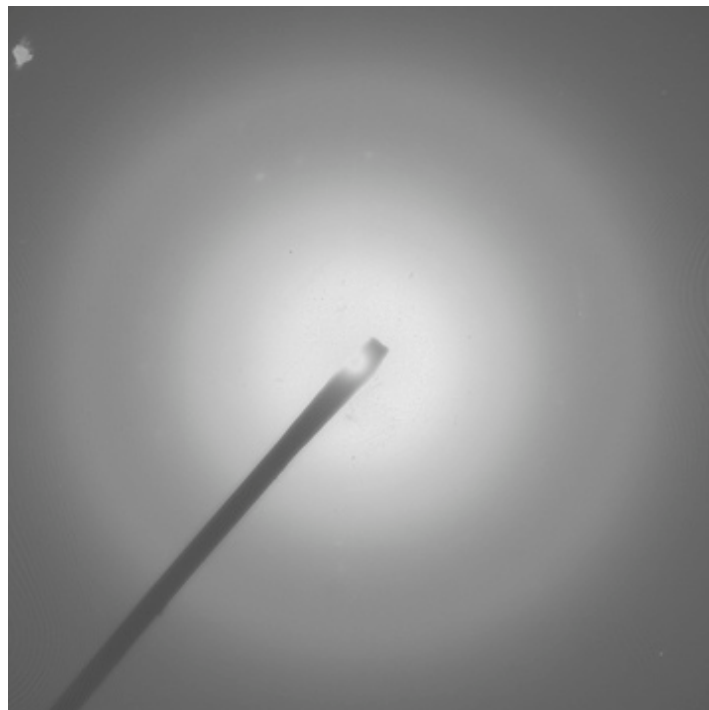
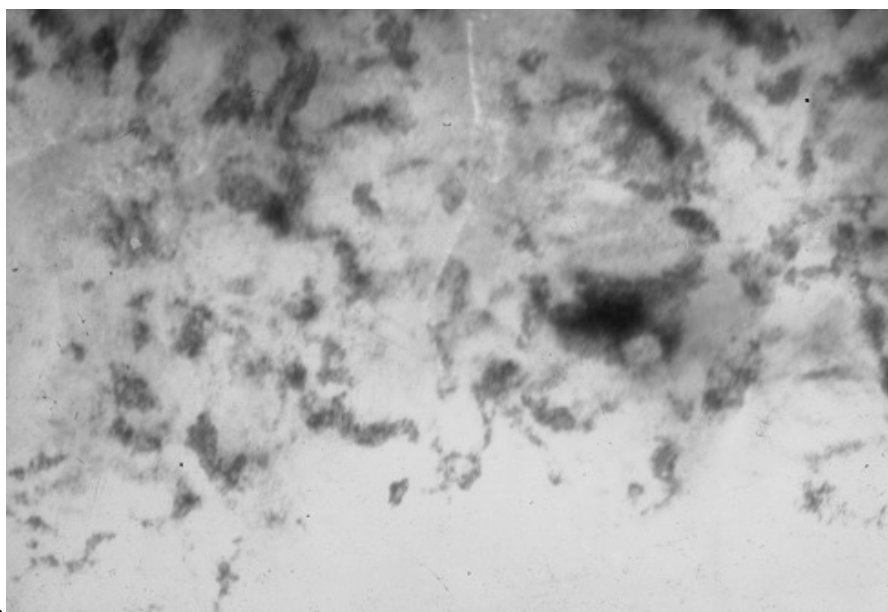
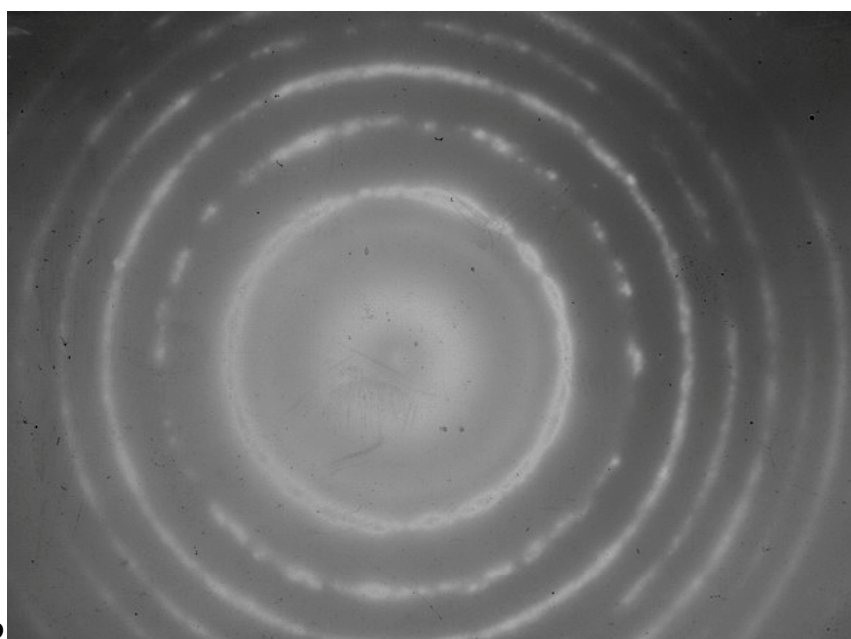


Fig.IV.24 : Diagramme de diffraction électronique montrant la présence du silicium amorphe.



a



b

Fig.IV.25 : Fond clair d'une coupe plane d'un échantillon de silicium implanté $5 \cdot 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ montrant la formation du carbure de silicium $\alpha\text{-Si}$ (a) et diagramme de diffraction électronique associé (b)

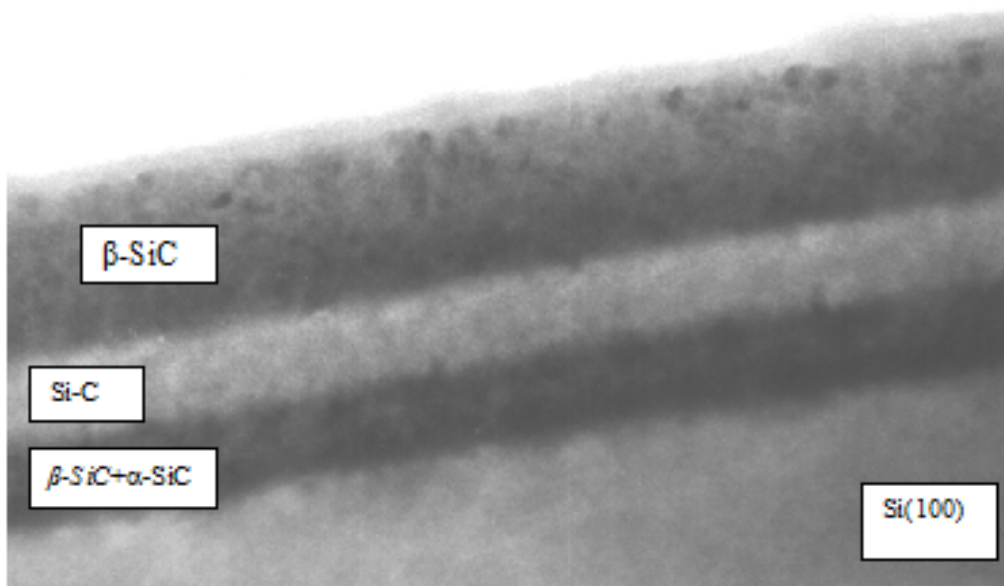


Fig.IV.26 : Micrographie MET, en coupes transversales, d'un échantillon de silicium implanté $5.10^{17} \text{C}^+/\text{cm}^2$ et recuit par laser.

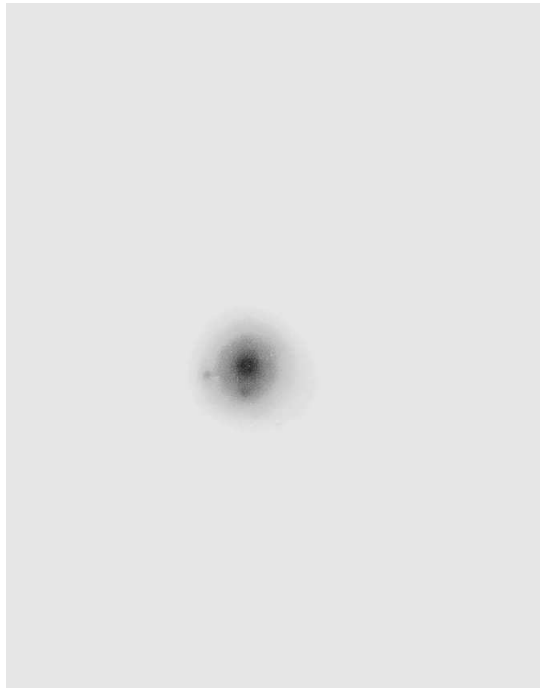


Fig.IV.27a : Diagramme de diffraction de la couche en surface d'un échantillon implanté $5.10^{17} C^+/cm^2$ et recuit par laser montrant des taches correspondant au polytype β -SiC.

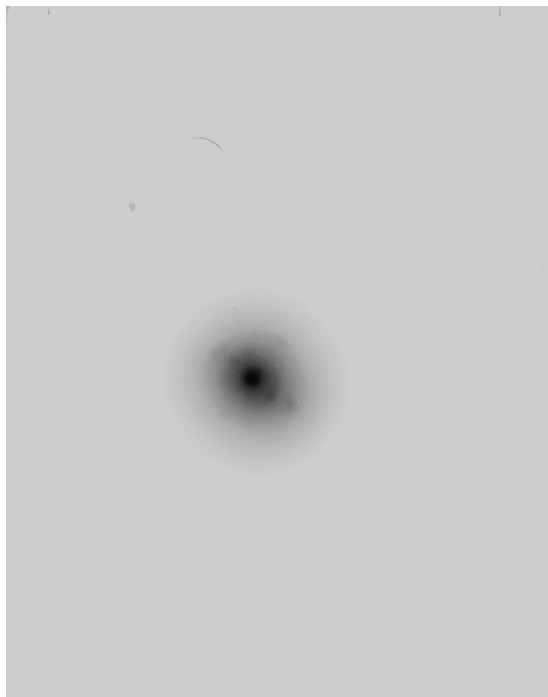


Fig.IV.27b :Diagramme de diffraction électronique de la couche située à la surface du substrat d'un échantillon implantée $5.10^{17} C^+/cm^2$ et irradié par laser montrant des taches de diffraction correspondant à β -SiC et α -SiC.

D'après ces résultats, nous constatons que le polytype 3C-SiC se forme pour les faibles doses de carbone. Tandis que la phase hexagonale apparaît et coexiste avec la phase cubique pour les fortes doses. Ces résultats concordent parfaitement bien avec les résultats rencontrés dans la littérature [68,69].

En regroupant les figures I.7 et IV.28, on s'aperçoit que les polytypes 4H, 6H et 15R se forment dans une atmosphère riche en C alors que la phase 3C-SiC apparaît plutôt dans des conditions riches en Si. Ces résultats ont été confirmés par M.Tairov et al. [5] qui a montré que la phase hexagonale de SiC en phase vapeur riche en Si est moins présente que la phase cubique. De même les travaux menés dans ce sens et basés sur les énergies de formation de chaque polytype, ont montré que la phase 3C-SiC est la première à se former et possède une énergie de formation faible.

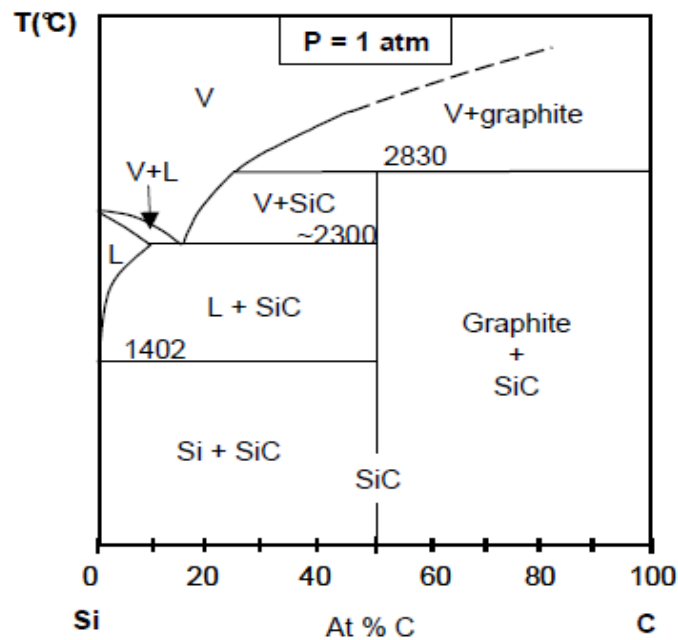


Fig. IV.28. : Diagramme de phases du système Si-C d'après Nowotny [69].

Conclusion

Le travail de thèse de doctorat d'état porte sur l'élaboration et l'étude des couches minces de carbure de silicium. Nous avons étudié deux séries de couches minces :

- Les films minces élaborés par DC magnétron et,
- les couches obtenues par implantation ionique des ions C^+ dans un substrat de silicium monocristallin.

Concernant la première série, les films minces, d'épaisseur d'environ 1000 Å, ont été déposés par pulvérisation DC magnétron sur un substrat de silicium monocristallin de type p d'orientation (100). Les couches obtenues ont été irradiées par deux types de laser pulsés (excimère, YAG) de durée 20 ns pour la gamme de densités d'énergie 0.160 -2 J/cm² et pour différents nombres d'impulsions laser. Les moyens essentiels de caractérisation utilisés sont la diffraction des rayons X et les microspectroscopies Raman et infra-rouge.

Pour Les faibles énergies laser utilisées (160-280 mJ/cm²), la synthèse des carbures de silicium cristallin se produit en phase solide et nécessite un nombre important d'impulsions laser conduisant à la formation du polytype α -SiC. Tandis que les fortes énergies ($E \geq 500$ mJ/cm²) entraînent la formation des carbures de silicium en phase liquide en quantité importante. En effet la diffraction des rayons X a révélée la formation des polytypes 4H-SiC, 5H-SiC, 6H-SiC et le 3C-SiC.

L'apparition du polytype 5H-SiC est inattendue et n'a pas été mentionnée dans la littérature. Alors que la formation de 3C-SiC semble être un résultat important dans la mesure où beaucoup de travaux se sont accentués sur son élaboration compte tenu de ses propriétés semiconductrices importantes.

Néanmoins, nous avons montré que les fortes énergies peuvent entraîner la décomposition de SiC conduisant à la formation de Si₅C₃ et du silicium polycristallin.

Pour la deuxième série, les couches minces ont été élaborées par implantation ionique des ions C^+ dans le silicium monocristallin pour différentes doses (10^{16} , 5.10^{16} , 10^{17} , 5.10^{17} C⁺/cm²). Ces échantillons ont été irradiés par le laser excimere KrF. La microscopie électronique à transmission a été le moyen essentiel de caractérisation. Les observations ont été réalisées sur les coupes planes et transversales. Les résultats obtenus ont montré que pour les doses 10^{16} et 5.10^{16} , l'implantation a engendré une amorphisation du silicium sur une

épaisseur d'environ 2000 Å. Le recuit laser a conduit à une cristallisation épitaxiale accompagnée de la formation de SiC sous forme de précipités pour la dose $5.10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$. Le polytype 3C-SiC a été observé en couche enterrée pour la dose $10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ après recuit laser. Pour la dose $5.10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$, le α -SiC a été observé après implantation. Le traitement laser a entraîné la synthèse de 3C-SiC à la surface de l'échantillon, un mélange de α -SiC et de β -SiC à la surface du substrat et entre les deux du silicium amorphe riche en carbone.

Références

- [1] J.J. Berzelius, Ann. Phys. Lpz. 1 (1824) 169.
- [2] H. Moissan, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 140, (1905), 405.
- [3] E.G. Acheson, Engl. Patent 17911 (1892).
- [4] J.A. Lely, Bericht. DeutschenKeram. Ges.32, (1955), 229.
- [5] Y. M. Tairov and V.F. Tsvetkov, J. Cryst. Growth 43, (1978) 209.
- [6] CREE RESEARCH, http://www.cree.com/products/sic_silicarb.asp.
- [7] M. Soueidan, G. Ferro, Adv. Funct. Mater. 16, (2006), 975-979.
- [8] W. F. Knippenberg, Philips Recherch Reports, 18, (1963), 161-274.
- [9] P. Priouze et J.W. Yang, Ultramicroscopy 51, (1993), 189.
- [10] W. R. L. Lambrecht; S. Limpijumnong; S. N. Rashkeev; B. Segall, Electronic Band Structure of SiC Polytypes: A Discussion of Theory and Experiment – Phys. Stat. Sol. (b), 202, (1997), 5-33.
- [11] A. Ekoué, " Caractérisations électriques et physico-chimiques des oxydes sur carbure de silicium; Application à une technologie MOSFET " thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées Lyon.
- [12] R. S. Ramsdell, Amer. Mineralogist 32, (1947), 64.
- [13] El Harouni ep. I. Hida, "Analyse des défauts et des propriétés électroniques du 4H-SiC par voie optique, " thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon.
- [14] M^{me} H. Colder, "Croissance basse température de films minces de carbure de silicium nanocristallisé : Propriétés et performances d'hétérojonctions SiC/Si ", thèse de doctorat, université de Caen.
- [15] Ch. Schubert, U. Kaiser, A. ADLER, W. WASCH, T. Gorelik, U. Glatzel, J. Kräublich, B. Wunderlich, G. Heb, K. Goetz, J. Appl. Phys. 91, (2002), 1520-1524.
- [16] M. Ruff, H. Mitlehner, R. Helbig– SiC Devices : Physics and Numerical Simulation – IEEE Trans. Electron Devices, 41, (1994), 1040-1054.
- [17] J. B. Casady and R. W. Johnson "Status of Silicon Carbide as a Wide-bandgap Semiconductor for High-Temperature Applications" Sol. Stat. Elect, 39, (1996), 1409- 422.
- [18] K. Asano, J. Hayashi, R. Saito and Y. Sugawara" High Temperature Static and Dynamic Characteristics of 3,7 kV High Voltage 4H-SiC JBS "ISPSD'2000, 22-25 Mai, Toulouse (France), 97-100.
- [19] D. Peter, P. Friedrichs, H. Mitlehner, R. Shoerner, U. Weinert, B. Weis, D. Stephan "Characterization of fast 4,5kV SiC P-N diodes"ISPSD'2000, 22-25 Mai, Toulouse (France), 241-244.

- [20] E. O. Johnson - Physical Limitations on Frequency and Power Parameters of Transistors - RCA Rev., 26, (1963), 163-177.
- [21] B. J. BALIGA- Power Semiconductor Device Figure of Merit for High-Frequency Applications - IEEE Trans. Electron Devices, 10, (1989), 455-457
- [22] R. Keyes- Figure of Merit for Semiconductors for High-Speed Switches - Proc. I EEE, 60,(1972), 225-232.
- [23] A. K. Agarwal, S. Seshadri, J. B. Casady, S. S. Mani, M. Macmillan, C. D. Brandt, R. Rodrigues- Status of SiC power devices at Northrop Grumman- Diamond and Related Materials, 8, (1999), 295-301.
- [24] J. Camassel S. Contreras J. L. Robert- SiC materials : a semiconductor family for the next centry - C. R. Acad. Sci. Paris, 4, (2000), 5-21.
- [25] M. Bhatnagar, B. J. Baliga- Comparaison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices - IEEE transactions on Electron Devices, 40,(1993), 645-655.
- [26] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin B. Sverdlov, M. Burns- Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies - J. Appl. Phys., 76, (1994), 1363-1398.
- [27] P. G. Neudeck- Progress in silicon carbide semiconductor electronics technology Journal of Electronic Materials, 25, (1995), 283-288.
- [28] E. Neyret "Croissances de couches homoépitaxiales de carbure de silicium pour applications forte puissance", thèse physique de la matière condensée, Université Montpellier II, 2000, p.16.
- [29] J. B. CASADY, R. W. JOHNSON- Status of Silicon Carbide (SiC) as a widebandgap semiconductor for high-temperature applications : a review - Solid-State Electronics, 1996, vol. 39, n° 10, p. 1409-1422.
- [30] [http:// mems. cwru. edu / SiC/](http://mems.cwru.edu/SiC/).
- [31] P. Roussel, Compound semiconductor magazine (sept. 2003).
- [32] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A.S. Bakin, I. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Tuominen, A. Vahanen et A. Janzen, J. Appl. Phys. Lett., 69, (1996), 1456.
- [33] A. Ellison, T. Kimoto, I. G. Ivanov, Q. Wahab, A. Henry, O. Kordina J. Zhang, C. G. Hemmingsson, C. Y. Gu, M. R. Leys, E. Janzen -Growth and characterisation of thick SiC epilayers by high temperature CVD-Materials Science Forum. (1998); 264-268, 103-106.
- [34] U. Koster- phys. Stat .Sol. 48 , (1978), 313.

- [35] R. David, Richard, "Le vide et formation et contrôle des couches minces .Ed Dunod, Paris (1970).
- [36] A. Gat, L. Gerzberg, J.F. Gibson, T.G. Magee, P. Peng et J.I. Hond, Appl. Pys. Lett. 33, (1987), 775.
- [37] K. Mirouh, "caractérisations des couches minces de silicium amorphe cristalline par faisceau laser" thèse de doctorat, Université de Poitiers, (1985), 32.
- [38] H.S. Carlo, J.C. Jaeger; conduction of heat in solides 2^{ème} edit (Clarendon press, Oxford 1959), 10.
- [39] A. Sollier " Etude des plasmas générés par interaction laser-matiere en régime confiné. Application au traitement des matériaux par choc laser" these de doctorat, Université de Versailles et St.Quentin ; (2002), 7-9.
- [40] N.C. Anderholm, Appl. Phys.Lett.16, (1970), 113.
- [41] J.A. Fox, Appl. Phys. Lett. 24, (1974), 461.
- [42] L.C. Yang, J. Appl. Phys. 45, (1974), 2601.
- [43] D.H. Houston, J.A. Golovchenko, A.L. Simons, R.E.Slusher, P.R. Smith, C.M. Surko, And T.N.C. Venkatesan, Laser Solid Interaction and laser Processing, (1978), 11.
- [44] P. Baeri, C. Spinella and R. Reinato, International Journal Thermophysics, 20, 1999, 1211-1221.
- [45] A. Hedler, S. Urban, F. Falk, H. Hobert, Applied Surface Science, 205, (2003),240-248.
- [46] L. Csepregi, E.F. Kennedy, J.W. Mayer, T.W. Sigmon, J. Appl. Phys. 49, (1978), 3906.
- [47] E. Fogarassy et al, "Super-lateral-growth regime analysis in long-pulse-duration excimer laser crystallization of *Si-a* films on SiO₂", Appl. Phys A, 68, (1999), 631-635.
- [48] E. Fogarassy et al, "Surface melt dynamics and super lateral growth regim in long pulse duration excimer laser crystallization of amorphous Si films", Thin solid Films 337, (1999), 143-147.
- [49] E. Fogarassy et al, "Experimental and numerical analysis of surface melt dynamics 200ns- excimer laser crystallization of amorphous *Si-a* films on glass", Thin solid Films 383, (2001), 48-52.
- [50] K. Kis-Sion, T. Mohammed-Brahim et al, "Single shot excimer laser crystallization of silicon films deposited by LPCVD", Thin solid Films 296, (1997), 53-56.
- [51] P. Mei, J.B. Boye et al, "Pulsed laser crystallization and doping for thin film transistors", journal of Non-crystalline solids 266-269 (2000), pp.1252-1259.

- [52] J.B. Boyce, R.T. Fulks et al, "Laser processing of amorphous silicon for large-area polysilicon imagers", *Thin solid Films* 383 (2001), pp.137-142.
- [53] 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.
- [54] A. Benatmane "Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaissées des matériaux semiconducteurs et optiques", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I.
- [55] <http://rapport-physique.over-blog.com/20-index.html>.
- [56] A.Fopah Lélé "Etude des nano-cavités en vue de la réalisation des matériaux alternatifs à base de semiconducteurs", DEA en physique option sciences des matériaux, université de yaoundé, 2009.
- [57] R.Nouar "Etude de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs GMI", thèse de doctotat, université de Belfort-Montbéliart, 2009.
- [58] P.Colomban "Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes, techniques de l'ingénieur, RE 5-2, 04-2002.
- [59] L.Ophélie "Etude par microspectrométrie Raman de matériaux et composants microélectroniques à base de semiconducteurs III-V grand gap" thèse de doctorat, université des sciences et technologies de Lille, 2009.
- [60] J. Ghanbaja "Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses" Faculté des sciences, université de Nancy.
- [61] J.A Boarders, S.T Picraux, W. beezhold, *Appl. Phys. Lett.* 18, (1971), 509.
- [62] C. Than, X. L. Wu, S. S. Deng, G. S. Huang, X. N. Liu, X. M. Bao, *Phys. Let.* 310, (2003), 236.
- [63] Z. D. Sha, X. M. Wu, L. J. Zhug, *Vacuum* 79, (2005), 250.
- [64] T. Rajagopalan, X. wang, B. Lahlouh, C. Ramkumar, P. Dutta, S. Gangopadhyay, *J. Appl. Phys.* 94, (2003), 5245.
- [65] M. Dkaki, L. Calgagno, A. M. Makthari, V. Rainero, *Mater. Sci.Semicond.Process.* 4(1-3) 2001, 201.
- [66] D. Gracin, K Juraic, P. Dubcek, A. Gajovic, S. Bernstorff, *Vacuum* 80 (1-3) 2005, 98.
- [67] P. Baeri, C. Spinella, R. Reinato, *Inter. J. Thermophys.* 20, (1999),122.
- [68] S.Y. Karpov, Y.N. Makarov, S. Ramm, *Phys. Stat. Soli.* 201, (1997), 202.
- [69] W. Nowotny, *Monatch. Chem.* 225, (1954), 85.

ملخص

تتضمن أطرحة الدكتوراه ترسيب و دراسة شرائح رقيقة من مادة فحم السلكون(Si) لقد تم ترسيب هذه الشرائح ، ذات سمك يقارن 1000 \AA ، عن طريق رش مهبطي تحت توتر وحقل مغنطيسي ثابتين ، على مسند من السيليسيوم أحادي التبلور من نوع P و ذو توجيه (100) . قمنا بعض ذلك بتعريض هذه الشرائح لنوعين من الإشعاعات الليزر (YAG , laser excimère) ذات دور 20 ns و كثافة الطاقة تتراوح بين 0.16 و 2 mJ/cm^2 من أجل عدد مختلف لنبضات الليزر. لدراسة الشرائح المحصل عليها استعملنا أساسا إنعراج أشعة X، التحليل الضوئي Raman و الأشعة تحت الحمراء. النتائج المحصل عليها بينت انه يمكن حدوث تبلور في طور الصلب أو الطور السائل تبعا لكثافة طاقة الليزر و عدد نبضاته يمكن الحصول على :

أ) الطور الصلب من اجل 160 ، 200 و 280 mJ/cm^2 ،

ب) الطور السائل من اجل 500 mJ/cm^2 أو أكثر.

إن تبلور SiC يبدو مناسبا أكثر في الطور السائل ، حيث حصلنا على أصناف مختلفة و خاصة البنية المكعبة $3C\text{-SiC}$. وسعنا هذه الدراسة لتشمل ترسيب SiC ، كشريحة رقيقة ، عن طريق ألزرع الأيوني (C^+) في نفس نوع المسند ، متبوع بتسخين عن طريق الليزر excimère النتائج المحصل عليها بينت إن الكمية الكبيرة للشوارد (C^+) تسهل في تكوين أصناف SiC وخصوصا أالصنف $3C\text{-SiC}$.

Résumé

Le travail de thèse de doctorat d'état porte sur l'élaboration et l'étude des couches minces de carbure de silicium. Les films minces de SiC, d'épaisseur avoisinant 1000 Å, ont été déposés par pulvérisation DC magnétron sur un substrat de silicium monocristallin de type p et d'orientation (100). Les couches, ainsi obtenues, ont été irradiées par deux types de laser pulsés (Excimère KrF, YAG) de durée 20 ns pour la gamme de densité d'énergie 0.160 -2 J/cm² et pour différents nombres d'impulsions laser. Les moyens essentiels de caractérisation utilisés sont la diffraction des rayons X, la microspectroscopie Raman et l'infrarouge.

Les résultats obtenus ont montré que la cristallisation peut avoir lieu en phase solide ou en phase liquide, suivant la densité d'énergie laser utilisée. La cristallisation en phase liquide semble être la plus favorable pour l'élaboration de SiC. Différents polytypes de SiC ont été obtenus et en particulier 3C-SiC de structure cubique.

Cette étude a été élargie à l'élaboration de SiC, en couches minces, par implantation ionique (C⁺) dans le même type de substrat, suivi d'un recuit par laser excimère. Les résultats obtenus ont montré que les fortes doses ont entraîné la formation de polytypes de SiC et plus particulièrement le 3C-SiC.

Abstract

The work of the doctorat thesis concerns the elaboration and the study of thin silicon carbide layers. Amorphous silicon carbide thin films, of 1000 Å thickness, were deposited using a DC magnetron sputtering system onto (100) p-type silicon substrate heated at 300°C. The as-deposited samples were irradiated with Two types of laser KrF excimer laser and YAG with 20 ns pulse duration and fluence ranging from 0.160 to 2 mJ/cm². They were analyzed by means X-rays diffraction (XRD), micro-Raman and infrared spectroscopy.

The obtained results show that crystallization has strong dependence on laser annealing conditions, such as laser energy and the number of laser pulses. Two types of crystallization can take place: a) solid phase crystallization for 160, 200 and 280 mJ/cm², b) liquid phase crystallization for 500 mJ/cm² and more. Liquid phase crystallization seems to be the most favorable for the formation of crystalline SiC. Different polytypes of SiC have been achieved and in particular 3C-SiC, cubic structure.

This study has been extended to the synthesis of SiC thin films by C⁺ ion implantation in the same type of substrate, followed by KrF excimer laser annealing. The results showed that high doses induce the formation of different crystalline SiC polytypes and especially the 3C-SiC.