

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR*

*ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Semi Conducteurs**

**THEME**

**Etude des Transformations de phase dans le  
Silicium**

Par :

*M<sup>lle</sup> Touil Asma*

Soutenu le : 13 / 11 / 2007

Devant le jury :

Président :	A. Bouabellou	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	K. Mirouh	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	N. Boukheit	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
	A. Karaali	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
	B. Boudine	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine

*Mon père*

*Ma mère*

*Merci pour tout. J'espère que vous êtes tout simplement fiers de moi, et je vous dédie ce travail.*

*À mes chères frères*

*Abd Raouf*

*Mohamed zine dine*

*À mes chères sœurs*

*Manelle*

*Sihem*

*Wafia*

*Un grand merci à mes collègues de laboratoire qui ont contribué à créer une atmosphère conviviale, détendue et joviale. Plus particulièrement, je tiens à remercier :*

*Belameri zahira*

*Darnafad ouarda*

*Chetibi loubna*

*Haffdallah abdkader, leket hichem*

*Bouhajar nassima, khaled amira*

*Baghriche lilia.*

*avec qui j'ai passé de très bons moments.*

*Enfin je remercie tous ceux qui de près ou de loin m'ont permis de mener ce travail à son terme.*

## Remerciements

---

---

*Le travail de ce mémoire de magistère a été réalisé au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) – Université Mentouri de Constantine, grâce à l'accueil de son directeur le Professeur **R. HALIMI**.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **K. Mirouh**, Maître de Conférences à l'université de Constantine, car il a été un excellent encadreur, J'ai bénéficié de ses grandes connaissances scientifiques, de sa rigueur, sa persévérance. Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Il a suivi attentivement et activement la progression de mon travail. Il a toujours su comment me motiver, me diriger et me soutenir. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyée.*

*Monsieur **A. Bouabellou**, Professeur à l'université de Constantine m'a fait l'honneur d'examiner ce travail et de présider le jury de soutenance, je tiens à lui adresser ma considération distinguée.*

*Mes remerciements les plus vifs à Monsieur **N. Boukheit**, Maître de Conférences à l'université de Constantine et Chef de Département de Physique pour l'intérêt manifesté à mon travail et l'aide précieuse qu'il m'a apportée et avoir accepté d'en être membre de jury.*

*Je remercie également Monsieur **B. Boudine**, Maître de Conférence à l'université de Constantine, et à Monsieur **A. Karaali** Maître de Conférences à l'université de Constantine, d'accepter de faire partie de ce jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **M.S. Aida**, Professeur à l'université de Constantine pour son aide précieuse et la qualité des discussions que nous avons eu.*

*J'aimerais remercier mes parents pour leur incroyable gentillesse, leur aide et leur patience et leur précieux conseil constant dans mes études parce que tout ça c'est un peu grâce à eu.*

## Introduction Générale

### *CHAPITRE I : Les couches minces de silicium amorphe*

<b>I.1 Description générale du matériau</b> .....	1
I.1.1 Arrangement atomique.....	1
I.1.2 Les différentes formes du silicium.....	2
I.1.2-1 Le silicium monocristallin.....	2
I.1.2-2 Le silicium amorphe.....	3
I.1.2-3 Le silicium amorphe hydrogéné.....	5
I.1.2-4 Le silicium polycristallin.....	7
<b>I.2 Les procédés de fabrication de couches minces de silicium</b> .....	7
I.2.1 Les Méthodes basées sur le dépôts physique en phase vapeur PVD.....	8
I.2.1-1 L'évaporation.....	8
I.2.1-1.1 L'évaporation thermique sous vide.....	8
I.2.1-1.2 L'évaporation par canon à électrons.....	9
I.2.1-2 La pulvérisation cathodique.....	9
I.2.1-2.1 Pulvérisation DC.....	10
I.2.1-2.2 Pulvérisation radio- fréquence RF.....	11
I.2.1-2.3 Pulvérisation magnétron.....	11
I.2.1-2.4 Pulvérisation réactives.....	12
I.2.1-3 Implantation ionique.....	12
I.2.2 les Méthodes basées sur la dépôts chimique en phase vapeur CVD.....	14
I.2.2-1 Dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle CVD.....	15
I.2.2-2 Dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma PECVD.....	17
I.2.2-3 Dépôts chimiques en phase vapeur à basse pression LPCVD.....	18
I.2.2-4 Dépôt chimiques en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD.....	19
I.2.2-5 Dépôt chimiques en phase vapeur par filament chaud HWCVD.....	19
I.2.2-6 Dépôt chimiques en phase vapeur homogène HOMOCVD.....	19
I.2.2-7 Dépôt chimiques en phase vapeur assistée par lumière Photoassisted CVD.....	20
<b>I.3 Propriété du silicium</b> .....	20
I.3.1 Propriété structurale du silicium amorphe déposer par CVD.....	20
I.3.2 Effet de la température de dépôt.....	20
I.3.3 Propriété électronique du silicium amorphe.....	22

I.3.4 Propriété optique du silicium amorphe.....	23
<b>I.4 Application du silicium amorphe.....</b>	<b>24</b>

## ***CHAPITRE II : Transformation de phase dans le silicium***

<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>II.2 Rappel sur les propriétés mécaniques.....</b>	<b>26</b>
II.2.1 L'élasticité.....	26
II.2.2 La dureté.....	27
<b>II.3 Les contraintes mécaniques dans les couches minces.....</b>	<b>28</b>
II.3.1 Relation contraintes- déformation.....	28
II.3.1-1 Généralité .....	28
II.3.2 Cas des films minces.....	30
II.3.2-1 Origine des contraintes mécaniques.....	31
II.3.2-1.1 La contrainte intrinsèque.....	32
II.3.2-1.2 La contrainte thermoélastique.....	33
II.3.3 Effet des contraintes dans une couche mince.....	34
<b>II.4 Détermination de la dureté d'un dépôt.....</b>	<b>35</b>
II.4.1 Indentation.....	35
II.4.2 Variation de la dureté avec la charge d'indentation.....	37
<b>II.5 transformation de phase dans le silicium .....</b>	<b>39</b>

## ***CHAPITRE III : les techniques expérimentales***

<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>45</b>
<b>III.2 Dépôt des couches minces de silicium amorphe.....</b>	<b>45</b>
III.2.1 Le choix du substrat.....	46
<b>III.3 Microindentation .....</b>	<b>47</b>
<b>III.4 Techniques de caractérisation.....</b>	<b>48</b>
III.4.1 Spectroscopie Raman.....	48
III.4.2 Principe de la spectrométrie Raman.....	49
III.4.2-1 Structure d'un spectromètre Raman.....	51
III.4.2-2 Calcul des contraintes.....	52
III.4.2-3 Les avantages de la spectroscopie Raman.....	52
III.4.3 Diffraction des rayons X.....	53
III.4.3-1 Production des rayons X.....	53

III.4.3-1.1 Loi de Bragg.....	54
III.4.3-2 Exploitation des diffractogrammes.....	56
III.4.3-3 Positions angulaires des raies de diffraction.....	56
III.4.3-4 Intensité de raies de diffractions .....	56
III.4.3-5 Configuration de mesure.....	57
III.4.3-6 Le calcul de la taille des grains.....	58
<b>III-4.3 microscope optique.....</b>	<b>59</b>

## **CHAPITRE IV : Les résultats expérimentaux**

<b>IV.1 Introduction.....</b>	<b>60</b>
<b>IV.2 Caractérisation des échantillons d'épaisseur 1000Å.....</b>	<b>60</b>
IV.2.1 Caractérisation des échantillons par microscope optique.....	61
IV.2.1-1 La couche a-Si indentée avec une charge 15 gf pour 50 et 100 indentations .....	61
IV.2.1-2 La couche a-Si indentée avec une charge 20 gf pour 50 et 100 indentations.....	62
IV.2.2 Caractérisation des échantillons par microspectroscopie Raman.....	64
IV.2.2 -1 Caractérisation des couches minces a-Si non indentées.....	64
IV.2.2 -2 La couche a-Si indentée avec une charge 15 gf pour 50 et 100 indentations .....	65
IV.2.2 -3 La couche a-Si indentée avec une charge 20 gf pour 50 et 100 indentations .....	67
IV.2.2 -4 La couche a-Si indentée avec une charge 30 gf pour 100 indentations.....	69
<b>IV.3 Caractérisation des échantillons d'épaisseur 2000Å.....</b>	<b>70</b>
IV.3.1 Caractérisation des échantillons par microscope optique.....	70
IV.3.1-1 La couche a-Si indentée avec deux charge 20gf et 30gf pour 100 indentations.....	70
IV.3.2 Caractérisation des échantillons par microspectroscopie Raman.....	71
IV.3.2-1 La couche a-Si indentée avec une charge de 5gf pour 50 et 100 indentations.....	71
IV.3.2-2 La couche a-Si indentée avec une charge 20gf pour 100 indentations.....	73
IV.3.2-3 La couche a-Si indentée avec une charge de 30gf pour 100 indentations.....	74
IV.3.3 Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X.....	75
IV.3.3-1 La couche a-Si indentée avec une charge de 5 gf pour 50 indentations.....	75
IV.3.3-2 La couche a-Si indentée avec une charge de 5 gf pour 100 indentations.....	76
IV.3.3-3 La couche a- indentée avec deux charge de 20 gf et 30 gf pour 100 indentations.....	77
<b>IV.4 Effet des procédés du dépôt.....</b>	<b>79</b>

**Conclusion**

**Références**

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

---

Durant les deux dernières décennies, des techniques d'indentation instrumentée et rayage ont été mises au point pour sonder la matière à l'échelle du micro- voire du nanomètre. Ces techniques permettent d'enregistrer la charge appliquée sur la surface d'un matériau en fonction du déplacement de l'indenteur. L'analyse des courbes obtenues permet de déterminer diverses grandeurs mécaniques, en particulier le module d'indentation, la dureté, voire la ténacité. Ces propriétés traduisent la résistance des matériaux aux déformations élastiques, plastiques et à la fissuration.

La compréhension des propriétés mécaniques aux faibles échelles est indispensable pour, par exemple, développer de nouveaux systèmes micro- et nano-électromécaniques (MEMS et NEMS) ou de nouveaux matériaux (matériaux nanostructurés, ultradurs). En effet, les nano-matériaux sont plus durs que leurs équivalents massifs. Rappelons que les matériaux durs sont très utilisés dans l'industrie (outils de coupe, abrasifs, instruments chirurgicaux, implants, prothèses, etc.) sous forme de couches minces (revêtements) ou massifs. Du point de vue théorique, l'indentation est un problème de contact, qui a été partiellement résolu.

Au cours de la dernière décennie, un intérêt particulier a été porté sur l'élaboration de nouvelles phases de silicium, de structure autre que la structure diamant, par micro ou nano-indentation du silicium monocristallin.

Pendant l'indentation, des matériaux sont soumis aux contraintes fortement localisées. Ces dernières causent non seulement la formation des fissures mais aussi la déformation plastique par glissement de dislocation; mais le changement complet de la structure cristalline et la formation des phases amorphes ou polymorphes à haute pression peuvent se produire dans la zone des contraintes où il y a un contact maximum. Un tel contact induisant des transformations de phases a été observé dans les matériaux durs et fragiles, incluant les semi-conducteurs (Si, Ge, GaAs et InSb) et les matériaux céramiques tels que Sic et SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartz et verre de silice). Dans le cas de Si il y a une transformation initiale à des phases à haute pression sous l'effet de l'indentation et aussi la formation des phases cristallines, nanocristallines et amorphes selon les conditions de l'essai d'indentation, en particulier le taux de déchargement [90].

Nous notons que l'étude des transformations de phases, par indentation du silicium monocristallin, a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux scientifiques.

Mais si la micro ou nano-indentation est la technique la plus utilisée pour évaluer les propriétés mécaniques locales de films minces déposés sur un substrat, La littérature consacrée aux transformations de phase à haute pression dans les couches minces de silicium est beaucoup moins fournie que celle consacrée au silicium monocristallin.

Les propriétés mécaniques d'un matériau utilisé sous forme de couche mince diffèrent de celles du même matériau massif ou même utilisé sous forme de film épais. Les propriétés mécaniques du film dépendent non seulement de sa nature physico-chimique mais aussi du procédé de dépôt, c'est pourquoi il est important de pouvoir étudier les films dans les conditions les plus proches possibles de leur utilisation réelle.

Ce travail de magistère, portant sur l'étude des transformations de phases dans les couches minces de silicium amorphe, comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous présenterons les propriétés du matériau utilisé, silicium amorphe, ainsi que les différentes méthodes de dépôts. Le deuxième chapitre sera consacré à la transformation de phase dans les couches mince de silicium amorphe. Les méthodes de caractérisation des films mince amorphe seront mentionnées dans le troisième chapitre. Enfin les résultats expérimentaux et leur interprétation seront exposés dans le quatrième chapitre.

# Chapitre I

## *Les couches minces de silicium amorphe*

## *Les couches minces de silicium amorphe*

Dans ce chapitre nous allons présenter une description générale des trois différentes formes du silicium monocristallin, amorphe, et polycristallin. Cette description comporte les principales propriétés de ce matériau. Nous commençons par rappeler son arrangement atomique, suivi par, les différentes formes du silicium ainsi que ces applications, et pour finir nous exposons les diverses méthodes de fabrication du silicium en couche mince, notamment la technique CVD, LPCVD, PECVD.

### **I.1 Description générale du matériau**

#### **I.1.1 Arrangement atomique**

Dans un cristal idéal de silicium, les atomes sont arrangés selon une cellule tétraédrique d'arrête  $2,35\text{\AA}$  et d'angle de liaison  $109^{\circ}28'$ . Cet arrangement est périodique, il se répète dans tout le cristal.

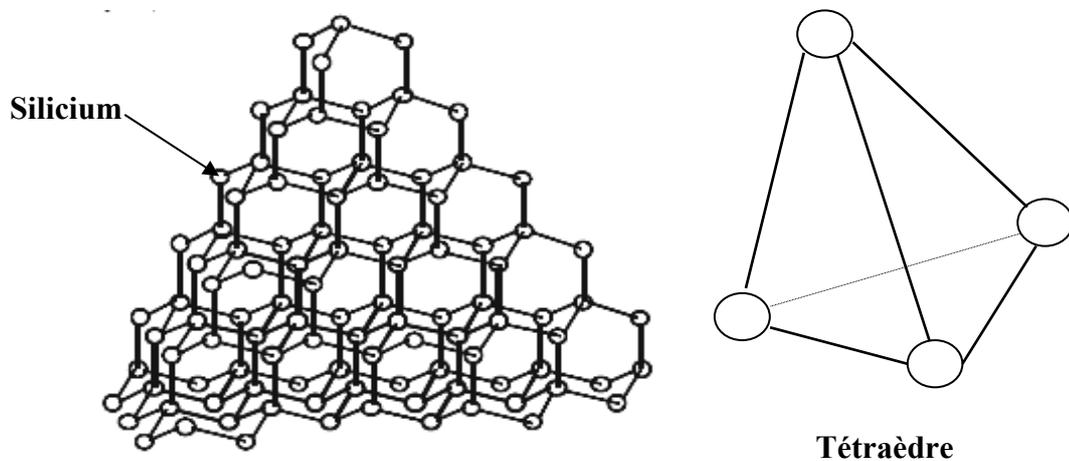


Fig.I.1 : Structure cristalline du silicium.

## I.1.2. Les différentes formes du silicium

### I.1.2.1. Le silicium monocristallin

Le silicium cristallin se cristallise dans une structure de type diamant (Fig.I.2a). Chaque atome du réseau est entouré par quatre proches voisins équidistants, formant un tétraèdre, avec lesquels il échange ses quatre électrons de valence. Dans ce réseau, les atomes occupent des positions bien définies et périodiques avec une distance inter-atomique de l'ordre de 2.37 Å. La liaison entre les plus proches voisins est de type  $sp^3$  (angle de liaison  $109^\circ 28'$ ), ce qui donne des états électroniques conduisant à des bandes d'énergies permises et interdites. La largeur de la bande interdite "gap" à  $0^\circ\text{K}$  est de l'ordre de  $E_g = 1.12\text{eV}$ . La largeur du gap  $E_g$  détermine l'importance des propriétés électroniques du semi-conducteur [1-2]. A ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dans le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permises et interdites pour les électrons. La bande interdite, appelée "gap" et séparant la bande permise supérieure, appelée bande de valence (BV) et pleine au zéro absolu, de la bande permise au dessus, appelée bande de conduction (BC) et vide au zéro absolu, est égale à  $E_g = 1.12\text{eV}$  à température ambiante (Fig.I. 2b). Comme le minimum de la bande de conduction est repéré à un autre point dans la zone de Brillouin que le maximum de la bande de valence, on parle d'un gap indirect, contrairement au gap direct comme par exemple dans le cas du semi-conducteur GaAs. L'importance du gap,  $E_g$  détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semiconducteur [3].

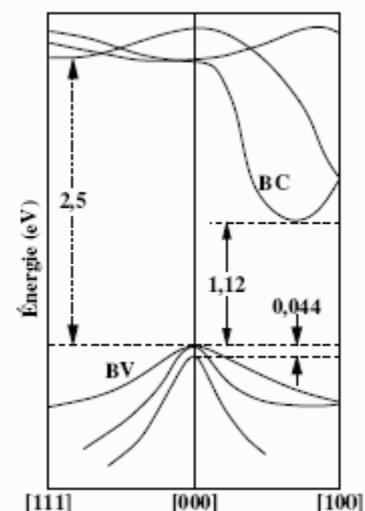
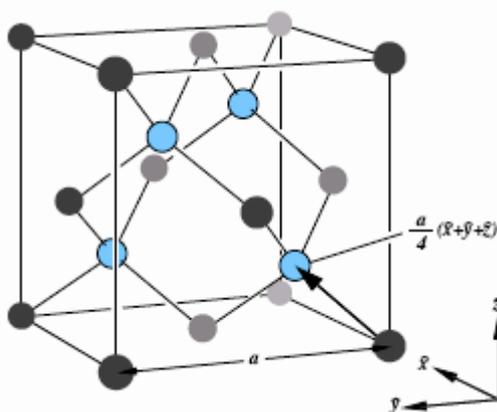


Fig.I.2 a – Maille cubique conventionnelle de la structure diamant.  
b – Bandes d'énergie dans le silicium [3].

## I.1.2-2 Le silicium amorphe

Le silicium amorphe a considérablement retenu l'attention durant les dernières décennies et a été l'objet de recherches intenses. Ce matériau présente un grand intérêt pour son utilisation en grandes surfaces [4]. Au delà du deuxième proche voisin, l'arrangement des atomes dans le silicium amorphe (a-Si) n'est plus régulier. On observe, par l'analyse de diffraction électronique, qu'un certain ordre à courte distance persiste, c'est-à-dire que le nombre des plus proches voisins reste quatre et la distance inter-atomique environ de 2,35 Å [5-6]. À cause d'une certaine distribution de la distance inter-atomique et de l'angle de liaison, des distorsions apparaissent dans le réseau, induisant une distribution des états électroniques. Ceci se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction. Ils forment ce que l'on appelle les queues de bande. D'autre part, ces distorsions peuvent devenir suffisamment importantes pour empêcher une liaison de se former et ainsi donner lieu à des liaisons insatisfaites que l'on appelle également liaisons pendantes. Ce défaut introduit deux états électroniques au milieu de la bande interdite : l'un avec un électron, et l'autre avec deux électrons. Ceci s'explique par le fait que :

- \* La distorsion angulaire devient très large et la liaison entre deux atomes voisins ne peut se former : ceci conduit à une paire de liaisons pendantes, cette distorsion  $\delta\theta$  où l'angle  $\theta$  représente l'angle tétraédrique ( $\theta = 109^{\circ}28'$ ) peut atteindre  $30^{\circ}$  dans le silicium.
- \* Une liaison insatisfaite n'en trouve pas d'autre disponible dans son entourage : Ceci conduit à une liaison pendante isolée [7].

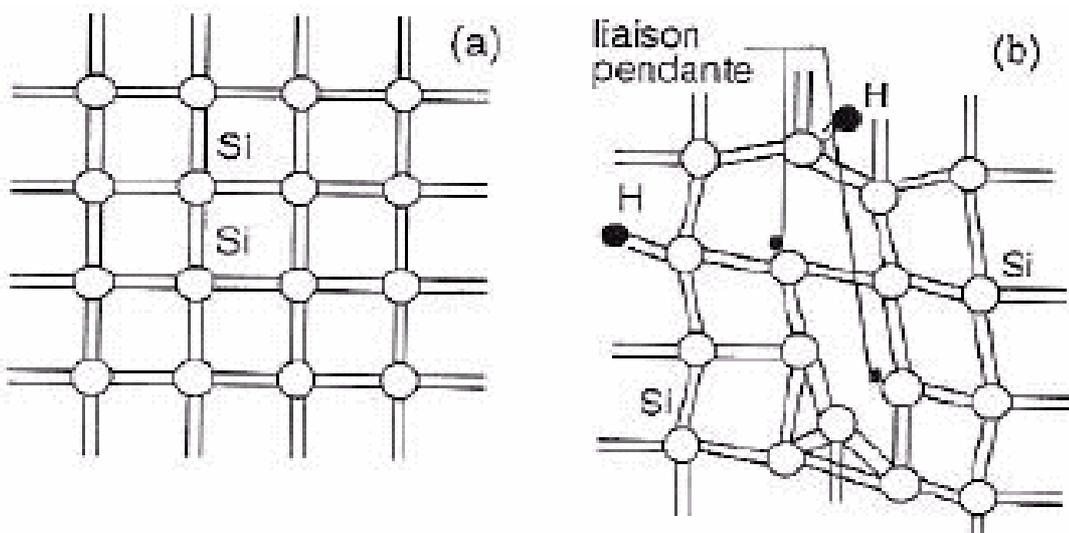


Fig.I.3: - a Structure du silicium cristallin.

- b Silicium amorphe hydrogéné [8].

## ❖ les avantages du silicium amorphe

- ★ possibilité de le déposer sur de grandes surfaces;
- ★ possibilité de le déposer sur des surfaces non planes ou souples : intéressant pour la déposition sur cylindres ou sphères (axes de symétrie) ;
- ★ facilité de fabrication et technologie basse température ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) ;
- ★ forte absorption de la lumière visible ;
- ★ peu de dégradation par les rayons X ;
- ★ bande interdite (gap) plus élevée (1.7 eV contre 1.1 eV pour le silicium cristallin) qui permet d'obtenir des courants inverses plus faibles dans l'obscurité.

## ❖ Les inconvénients du silicium amorphe

- ★ beaucoup de défauts dans la structure ;
- ★ faible mobilité des porteurs libres [9].

Le silicium amorphe présente de faible variation de longueur et d'angle de liaison qui a pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques. Ce désordre engendre des queues de bandes de conduction et de valence dans la densité d'état du matériau (Fig.I.4).

De plus, le réseau amorphe contient aussi des défauts qui se présentent sous la forme d'atomes de silicium n'étant liés que par trois liaisons covalentes à leurs plus proches voisins. La quatrième liaison non satisfaisante (constituant d'un électron célibataire) est dénommée "liaison pendante". La concentration de liaisons pendantes dans le silicium amorphe non hydrogéné est de  $10^{19}$  à  $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ .

Le gap d'un semi-conducteur amorphe peut donc être décrit par deux types d'états localisés :

- \* Des états de queues de bandes qui possèdent une distorsion énergétique exponentiellement décroissante vers l'inférieur de la bande interdite (BI).
- \* Des états profonds, proche du niveau de Fermi, dus aux liaisons pendantes et qui agissent comme des centres de piégeage et de recombinaison par les électrons et les trous ; les queues de bande proviennent des distorsions dans le réseau et descendent exponentiellement dans la bande interdite. Les liaisons pendantes introduisent deux états électroniques au milieu du gap. La densité d'états varie beaucoup selon les conditions de dépôt et n'est pas forcément symétrique [10].

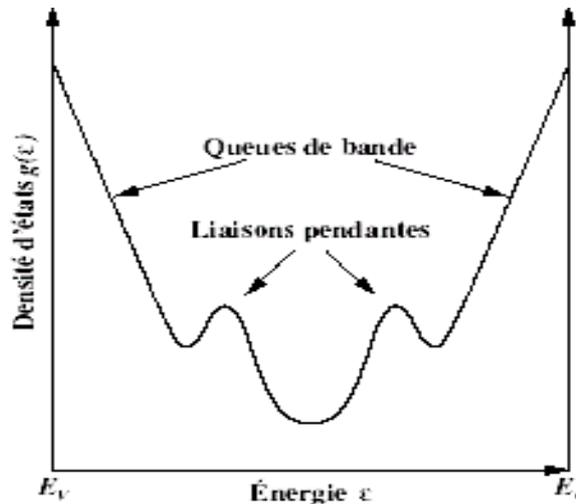


Fig.I.4 : Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium amorphe [10].

Ces défauts créent des états dans le milieu du gap qui rendent le dopage inefficace et donc ce matériau inutilisable pour des applications en microélectronique. Heureusement, ces liaisons pendantes peuvent être passivées par l'hydrogène, ce qui permet de réduire la densité de défauts de  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et de redonner aux matériaux ses propriétés semi-conductrices [8]. C'est pourquoi on nomme ce matériau silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H).

### I.1.2-3 Le silicium amorphe hydrogéné

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), en couche mince, est de plus en plus important du point de vue technologique ou scientifique. Il a une grande variété d'applications dans la microélectronique, l'optoélectronique et le domaine photovoltaïque [2].

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un matériau semi-conducteur. a-Si:H était considéré comme un matériau ne présentant une grande utilité. Ces propriétés semi-conductrices ont été dans les années soixante. En effet, Chittick et al ont observé qu'en déposant le silicium amorphe par un plasma de silane ( $\text{SiH}_4$ ), plus de **99,9%** des défauts étaient saturés par l'hydrogène, ce qui rendait ce matériau utilisable comme semiconducteur.

Dès cette découverte, il fit l'objet de recherches intensifiées. La recherche de nouvelles ressources énergétiques, ainsi que de nouvelles applications en font un matériau actuellement encore en pleine évolution. La structure amorphe signifie "pas d'ordre à grande distance".

Néanmoins, un certain ordre existe à courte distance. La figureI.6 montre une comparaison entre la structure amorphe qui forme des centres de recombinaison pour les porteurs libres. Dans une grande majorité des cas, ces liaisons sont saturées avec les atomes d'hydrogène. Cette structure le différencie du silicium cristallin, tant par les possibilités nouvelles qu'elle offre, que par ses caractéristiques optoélectroniques [11].

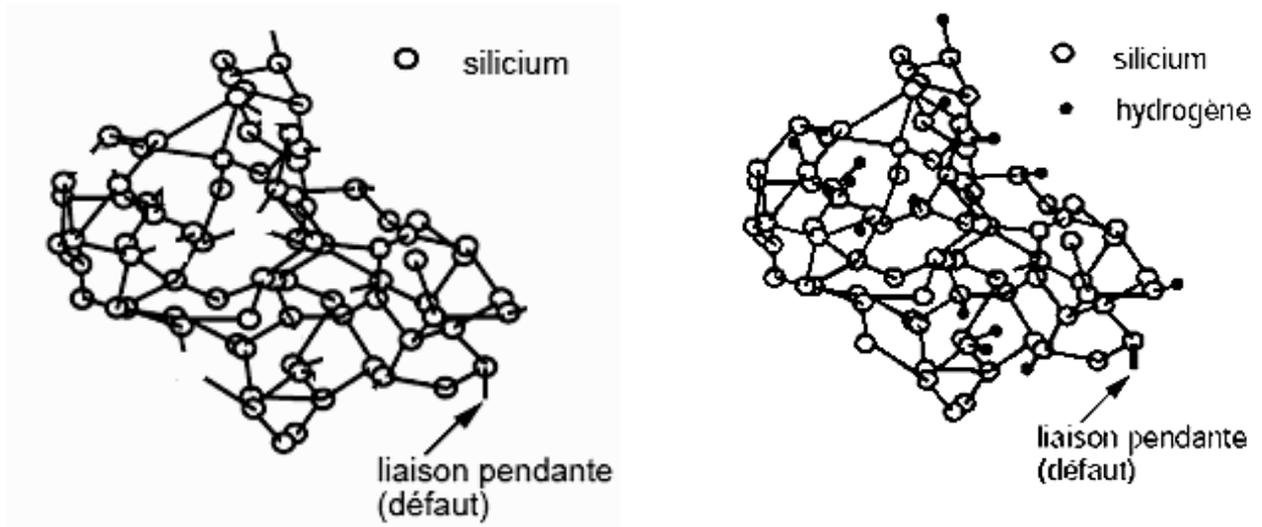


Fig.I.5: structure cristalline et amorphe du silicium [11].

L'incorporation d'atomes d'hydrogène dans le réseau a-Si permet de saturer un grand nombre de liaisons pendantes (Fig.I.5). Les atomes d'hydrogène, qui ont un faible rayon de covalence, peuvent venir se greffer sur les liaisons pendantes des atomes de silicium en formant des liaisons  $\text{SiH}_x$  (des liaisons  $\text{SiH}_2$  ou  $\text{SiH}_3$  pourraient également exister) ; ceci se traduit par la distorsion des états électroniques correspondantes aux liaisons brisées ainsi saturées. Dans ce cas, la densité des états localisés dans la bande interdite est assez faible, environ  $10^{17} \text{ cm}^{-3}/\text{eV}^{-1}$ , pour que le matériau présente les caractéristiques principales d'un semi-conducteur.

Dès qu'un électron occupe un état au-dessus de la bande de valence ( $E_v$ ) et sous la bande de conduction ( $E_c$ ), sa fonction d'onde devient localisée et sa mobilité quasi nulle. Puisqu'il serait inexact de parler de bande interdite (vu la présence d'états dans le gap), on désigne cet intervalle entre  $E_c$  et  $E_v$  où l'électron est immobile, comme gap de mobilité.

Ce dernier est de **1.9eV** à **1.83eV** pour le silicium amorphe hydrogéné (Fig.I.6). Les mesures électriques ont montré que la concentration en hydrogène nécessaire à l'obtention d'un semi-conducteur de bonne qualité optoélectronique est de l'ordre de 10% [12].

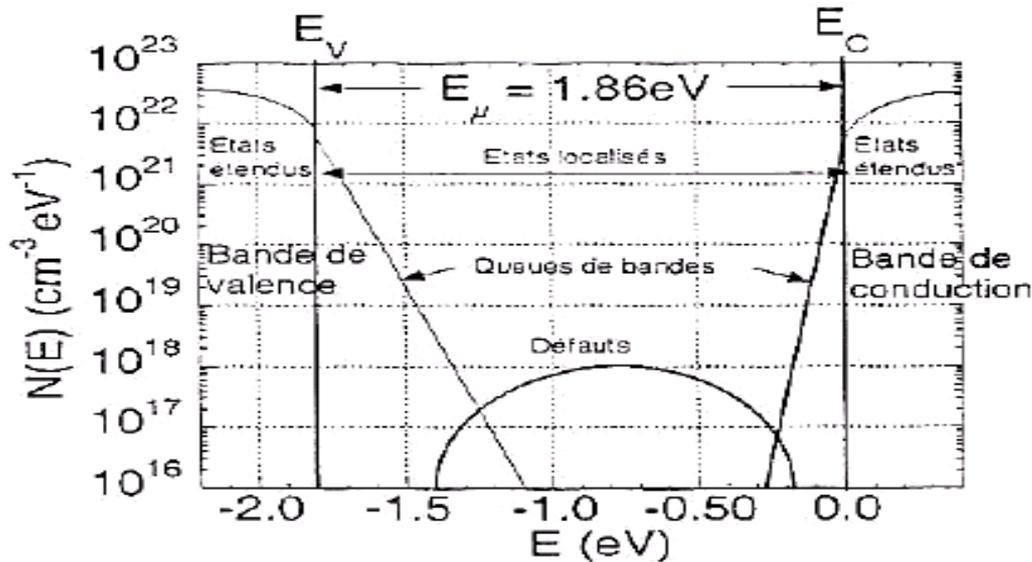


Fig.I.6: Profil de densité d'états du silicium amorphe hydrogéné [8].

#### I.1.2-4 Le silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est utilisé depuis de nombreuses années en microélectronique dans la réalisation de composants électroniques. Les applications du silicium polycristallin se sont développées car c'est un matériau qui peut être déposé sur un substrat amorphe, comme par exemple sur une plaque de verre (en technologie basse température :  $< 600^{\circ}\text{C}$ ) ou sur un oxyde de silicium, tout en conservant des propriétés électriques intéressantes [13]. Le silicium polycristallin est un matériau formé de grains de silicium de structure quasi-monocristalline séparés par des joints de grains qui sont des zones contenant un grand nombre de défauts structurels. Ce matériau possède donc, compte tenu de ces défauts, une qualité électrique moindre que celle du silicium monocristallin.

Par contre, il a l'avantage de pouvoir être déposé sur un substrat de nature amorphe, ce qui permet de diversifier ses applications. Il existe plusieurs méthodes permettant d'obtenir une couche de silicium polycristallin. Ce matériau peut être obtenu à partir d'une source gazeuse.

### I.2 Les procédés de fabrication des couches minces de silicium

Il existe un grand nombre de méthodes de fabrication des couches minces de silicium. Dans cette partie, nous exposerons les principales techniques de préparation et nous insisterons plus particulièrement sur la méthode de décomposition chimique.

## I.2.1 Les Méthodes basées sur le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

### I.2.1-1 L'évaporation

#### I.2.1-1.1 L'évaporation thermique sous vide

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, etc...la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène) [14].

Un dépôt par évaporation met enjeu 3 processus physiques:

-1) Evaporation (ou sublimation):  $T^{\circ}\text{matériau} \Rightarrow 10^{-6} < P_{\text{creuset}} < 10^{-3} \text{ mbar}$ .

-2) Transport en phase vapeur:

- Matière évaporée atteint le substrat sans être déviée  $\Rightarrow$  libre parcours moyen  $\gg$  distance source-substrat,
- bon vide pour éviter « l'oxydation ».

-3) Condensation:  $T^{\circ}\text{substrat}$ ,  $V_{\text{dépôt}}$ , natures matériau et substrat, natures et pression du gaz ambiant[15].

Nous schématisons sur La figure.I.8 le principe de l'évaporation sous vide :

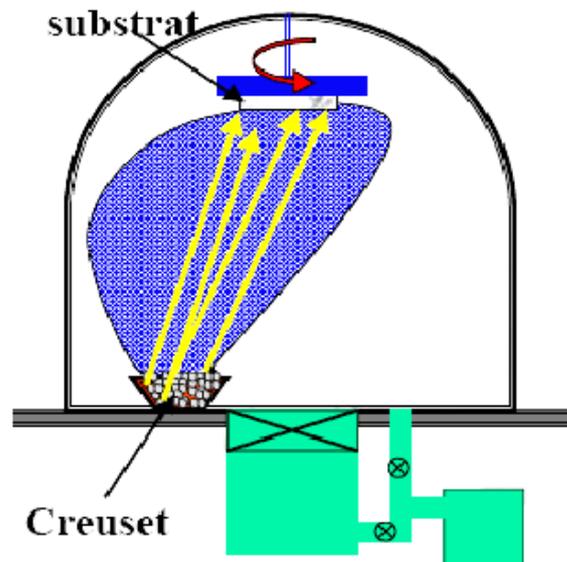


Fig.I.7 : Principe général de fonctionnement de l'évaporation sous vide [15].

### **I.2.1-1.2 L'évaporation par canon à électrons**

Le dépôt s'effectue par évaporation dans une enceinte permettant un vide de  $10^{-9}$  torr. Les évaporations sont obtenues à partir de l'une de sources déposées dans les logements d'un bloc de cuivre refroidi par l'eau. Le chauffage est assuré par un faisceau d'électrons défléchis à  $180^\circ$  et accélérés par une tension de 10kv l'épaisseur et la vitesse de dépôt est contrôlée par un système électronique à quartz piézo-électrique. Des empilements de couches de diverses natures et d'épaisseurs contrôlées peuvent être ainsi réalisées avec cet ensemble.

Les conditions expérimentales usuelles d'un dépôt de silicium amorphe sont les suivantes :

- ✓ Source : lingot ;
- ✓ Pression :  $2 \cdot 10^{-8}$  torr;
- ✓ Courant : 110mA ;
- ✓ Vitesse de dépôt : 115mm/mn ;
- ✓ Température du substrat pendant le dépôt : ambiante [16].

### **I.2.1-2 La pulvérisation cathodique**

C'est au milieu du XIX siècle que Grove met en évidence le phénomène d'érosion de la cathode dans un tube de décharge. La pulvérisation cathodique est alors considéré comme une nuisance. En 1877, Wright propose d'utiliser ce phénomène pour déposer des films minces métalliques. Mais, c'est seulement au milieu du XX siècle que Holland et Sidall (1953) prend une réelle impulsion.

Ce procédé tend à se substituer progressivement à l'évaporation dès lors que l'on souhaite des dépôts de grande surface. Le principe de la pulvérisation est le même que celui régissant le fonctionnement de la pompe ionique et, ce qui est un avantage pour le pompage se retrouve être une source de difficulté pour le dépôt. En effet on dispose à faible distance de deux plans parallèles, l'un support de la source de matériau (cible), l'autre du réceptacle du dépôt. On procède au bombardement de la source par des ions connus (argon le plus souvent) accélérés sous 1kV environ, ces ions vont arracher mécaniquement des atomes de la source et ceux-ci vont être projetés vers le porte substrat refroidi et s'y déposer. La source plane pouvant être de très grande surface on peut théoriquement effectuer des dépôts relativement homogènes sur une grande surface.

Les paramètres de dépôt des couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- La composition de gaz résiduels ;
- La puissance appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation de la porte substrats ;
- La densité de courant ;
- La géométrie de l'ensemble ;
- La présence ou non de champs magnétiques [17-18].

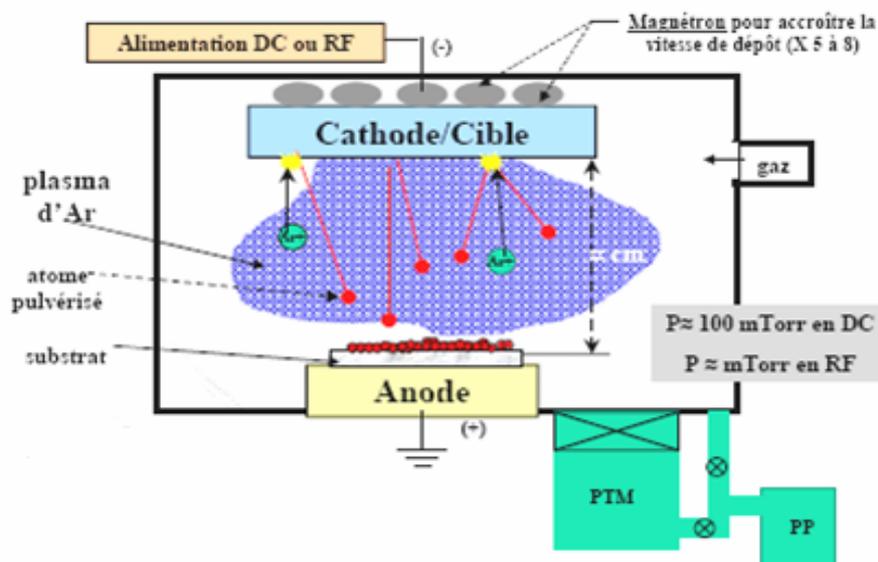


Fig.I.8 : Principe général de fonctionnement de la pulvérisation Cathodique [15].

Les différents types de pulvérisation présentés sont : la pulvérisation DC, RF, magnétron et réactives.

### I.2.1-2.2 Pulvérisation DC

La tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts de couches métalliques ou semi-conducteurs. Au cours du dépôt la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, si ces dernières sont isolantes, la charge positive qui y paraît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôts ne peut se produire. Ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation DC pour les dépôts de couches conductrices ou semi-conductrices seulement.

Les caractéristiques d'un tel dépôt :

- Une vitesse de dépôt supérieur à celle de RF ;

- ✱ Une température durant le dépôt pouvant atteindre  $200^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$  [19-20-21].

### **I.2.1-2.2 Pulvérisation radio- fréquence RF**

Il est impossible de pulvériser des matériaux non conducteurs qui ne permettent pas l'écoulement de charges ioniques en pulvérisation DC. Pour tourner cette difficulté, on utilise une tension de polarisation alternative : pendant l'alternance négative, les ions vont pulvériser la cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges accumulées sur la cible. A haute fréquence (généralement  $13.56\text{MHz}$ ), les ions qui ont une faible mobilité ne voient que les potentiels continus (tension d'auto-polarisation) ; alors que les électrons beaucoup plus mobiles suivent les alternances du potentiel RF d'une électrode à l'autre. A l'application de la tension RF à la cathode, une tension d'auto-polarisation négative se crée à la surface de la cible grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. En pulvérisation R.F le trajet des électrons est plus long que dans le cas de la pulvérisation D.C, il en résulte un meilleur taux d'ionisation dans la première méthode où il est possible de travailler à faible pression de gaz dans la chambre de dépôt (jusqu'à une pression de  $10^{-4}$  mb). Contrairement à la pulvérisation en mode D.C la pression des gaz ne doit pas être inférieure à  $10^{-2}$  mb [22].

### **I.2.2-2.3 Pulvérisation magnétron**

Un meilleur confinement du plasma peut être en plaçant un aimant permanent sous la cible. Le champ magnétique fait tourbillonner les électrons, augmentant ainsi le taux d'ionisation. Les vitesses de dépôt sont toujours élevées en pulvérisation peut être en mode R.F ou D.C.

Il en résulte :

- ✦ l'augmentation de la vitesse de dépôt,
- ✦ l'abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée [22-23].

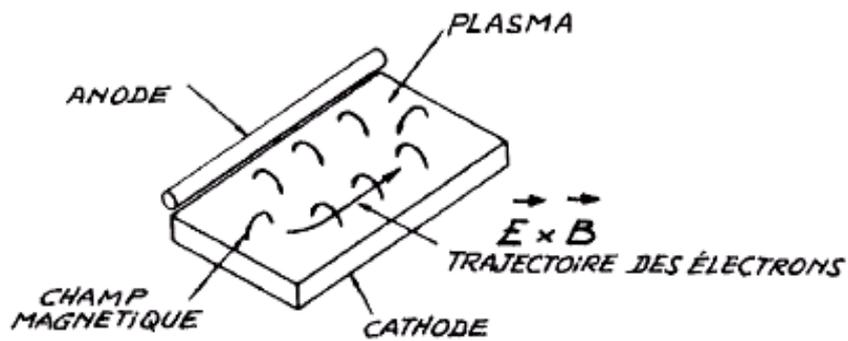


Fig.I.9 : Illustration du fonctionnement d'une cathode magnétron [22].

### I.2.2-2.4 Pulvérisation réactives

La pulvérisation réactive consiste à introduire un gaz réactif (l'oxygène, l'azote,.....) dans le gaz de pulvérisation. Cette technique permet de déposer en pulvérisation diode des matériaux isolants tels que les oxydes..., à partir de cibles métalliques. La pulvérisation réactive permet également de conserver la stoechiométrie lors de la pulvérisation de matériaux comprenant un élément volatil tel que l'oxygène. Cette technique a cependant l'inconvénient de diminuer la vitesse de dépôt [23].

### I.2.1-3 Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui permet de modifier les propriétés et la composition des matériaux solides en y introduisant des particules chargées (ions).

Les ions arrivent sur la surface du substrat avec des énergies pratiquement identiques.

Lorsque ces projectiles pénètrent dans le solide ils perdent leur énergie cinétique par suite des collisions soit avec les électrons libres ou liés, soit avec les noyaux du solide. Les interactions de ces projectiles avec les électrons et les noyaux de la cible sont aléatoires. Les ions se dispersent, ralentissent et s'arrêtent après avoir parcouru une distance  $R$  (Fig.I.10). La profondeur de pénétration est définie par  $R_p$  (Fig.I.10). La distribution des ions est approximativement gaussienne. Balistiquement, l'ion cesse de se déplacer quand son énergie cinétique est de l'ordre de 10 eV. Il peut alors se trouver en position interstitielle ou en position substitutionnelle (Fig.I.11).

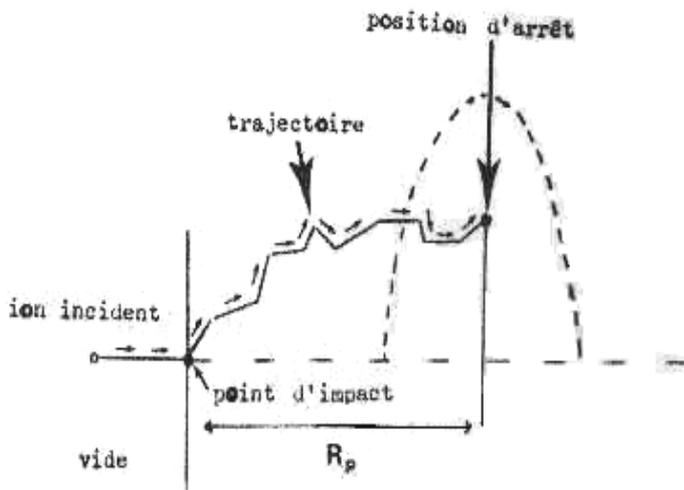


Fig.I.10 : Trajectoire d'un ion implanté :

- \* mouvement réel (fléch)
- \* profondeur de pénétration  $R_p$
- \* distribution gaussienne de ions implantés (pointillés)

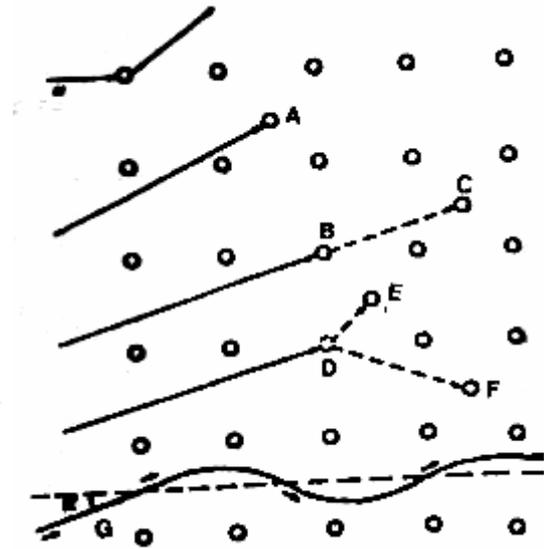


Fig.I.11 : sites possibles occupés par ion implanté

- en A ion implanté en position interstitielle.
- en B ion implanté en position substitution.
- en D (lacune), l'ion s'arrête à la position F.
- en G ion implanté se trouve dans un canal.

La distribution de pénétration des ions dépend des facteurs suivants :

- \* le numéro atomique de l'ion incident ;
- \* le numéro atomique de la cible ;
- \* l'énergie cinétique des ions incidents ;
- \* la température de la cible ;
- \* le nombre d'ions incidents reçu par unité de surface de la cible, appelé dose ;
- \* l'angle d'incidence du faisceau par rapport aux axes cristallographique.

En effet, dans les solides cristallins, le processus d'implantation peut être compliqué par le phénomène de canalisation des ions. Cet effet d'orientation peut être visualisé en observant une maquette de réseau cristallin suivant différentes orientations cristallographiques (Fig.I.12). Le parcours d'un ion canalisé peut être de 2 à 50 fois le parcours des ions décanalisés.

Si chaque ion frappant la cible crée une zone amorphe, une couche amorphe complète sera obtenue quand toutes ces zones individuelles se toucheront (Fig.I.13).

Pour le silicium, une amorphisation complète est obtenue à 77°K par auto-implantation pour des doses supérieures à  $10^{14}$   $\text{Si}^+/\text{cm}^2$ . Suivant l'épaisseur de la couche amorphe désirée, l'énergie des ions incidents est de l'ordre de 50 – 400 keV.

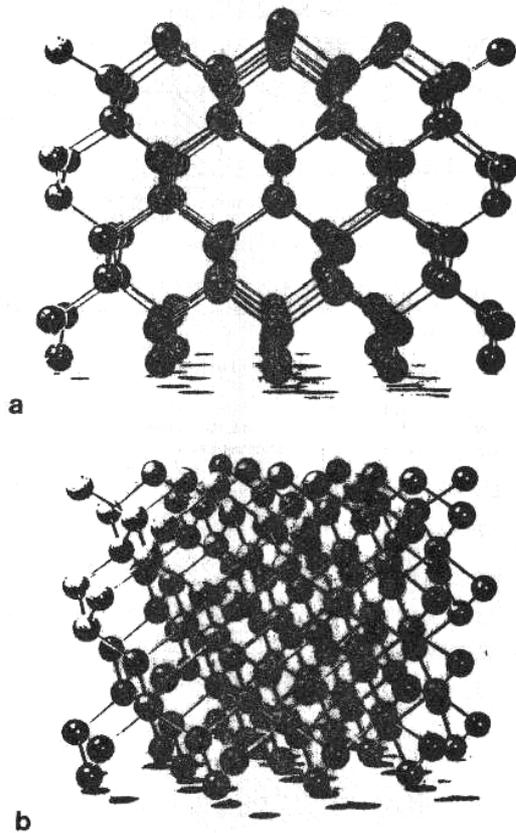


Fig.I.12 :Configuration atomique dans un réseau atomique de type diamant.  
 a-Vue le long de la direction  $\langle 110 \rangle$ .  
 b-Vue le long d'une direction inclinée de  $10^\circ$  de  $\langle 110 \rangle$ .

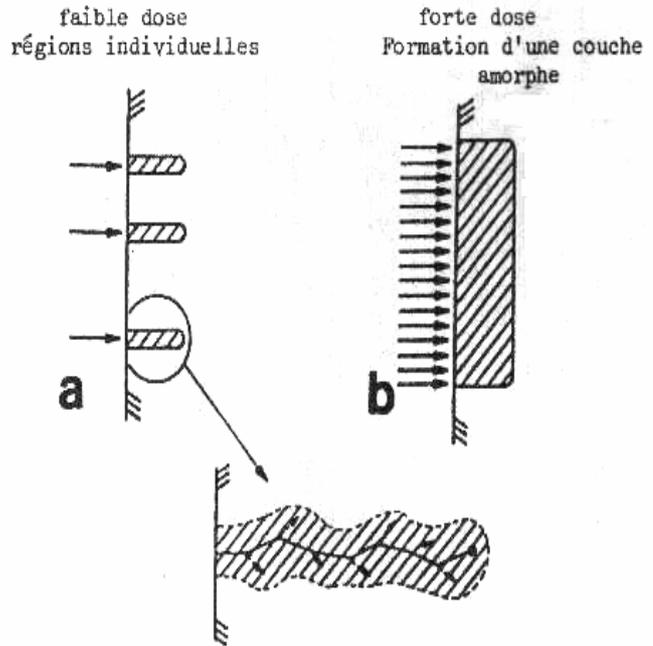


Fig.I.13:Schéma d'un processus d'amorphisation  
 a- pour des doses faibles, les régions désordonnées sont séparées les unes des autres.  
 b- pour des doses fortes, les régions désordonnées se recouvrent. elles forment une couche amorphe complète.

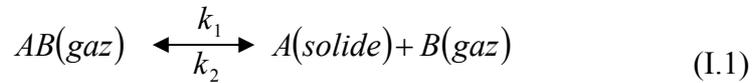
## I.2.2 Les méthodes basées sur le dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le terme CVD "Chemical Vapour Deposition" signifie toute technique de dépôt de film à partir de précurseurs en phase gazeuse, où le film résulte de la décomposition des substances en phase gazeuse initiales via des réactions chimiques.

Il existe un grand nombre de méthodes de dépôt de silicium en couche mince, dont celles du type CVD sont certainement les plus utilisées, dont fait partie les deux techniques utilisées dans ce travail la CVD assisté par plasma (PECVD) et la CVD à basse pression (LPCVD).

### I.2.2-1 Dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle CVD

Le procédé CVD "Chemical Vapor Deposition" est utilisé pour déposer ou faire croître une couche de matériau solide sur un substrat à partir de gaz spécifiques par réaction chimique du type :



Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

La technique de CVD met en jeu de nombreux mécanismes liés à différents domaines tels que la thermodynamique, la mécanique des fluides ou la cinétique de croissance. Le processus de dépôt résulte de la succession de séquences décrites ci-après et sur la figure. I.14

Les précurseurs sont tout d'abord générés à l'état gazeux (1), et sont transportés par diffusion dans la chambre de réaction au voisinage du substrat chauffé (2). Puis, les espèces gazeuses traversent la couche limite avant d'arriver sur le substrat.

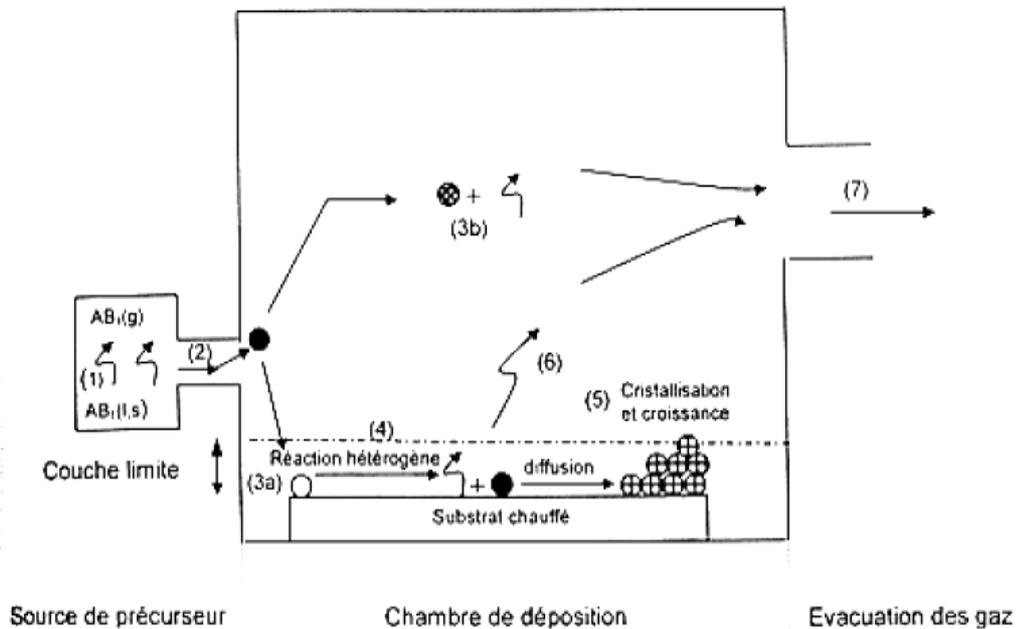


Fig.I.14: Représentation des mécanismes généraux du dépôt chimique en phase vapeur [25].

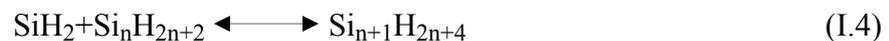
La technique du CVD offre une large gamme de possibilités, Non seulement le type des gaz initiaux peut être très différent, mais également les paramètres comme la pression ou la température dans le réacteur peuvent changer .En outre, plusieurs géométries de réacteur sont utilisées : des fours tubulaires, qui peuvent contenir beaucoup de substrats, ou des petits réacteurs sphériques à substrat unique.

Le gaz les plus couramment utilisés sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ) et à un degré moindre le disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) ou le dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) pour ne mentionner que les plus importants.

Le silane est le plus utile. Il se décompose suivant la réaction globale :



Deux types essentiels de réactions sont à considérer. Les équations 1.3 et 1.4 montrent les réactions qui interviennent en phase gazeuse, que l'on qualifie d'homogènes :



à la température de travail usuelles (aux alentours de  $550^\circ\text{C}$ ), le silane se décompose pyrolytiquement pour donner naissance à la molécule de silylène (équation 1.3), un double radical extrêmement réactifs. Il s'en suit des réactions d'insertion en chaîne qui produisent des silanes d'ordre supérieur (équation 1.4). Les molécules adsorbées sont ensuite dissociées à la surface, libérant ainsi les atomes de silicium qui vont contribuer à la croissance. On qualifie d'hétérogènes les réactions, qui se produisent à la surface du substrat :



On peut noter, que le silicium peut se former également en phase gazeuse sous forme de la molécule  $\text{Si}_2$ , si la température dépasse  $740^\circ\text{C}$ .

Ces réactions sont régies par des cinétiques différentes qui vont dépendre des conditions de dépôt, en particulier de la température, de la pression des gaz, ainsi que du débit. La décomposition chimique du gaz réactif peut être obtenue soit par voie thermique, soit par formation d'un plasma [26].

## I.2.2-2 Dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma PECVD

Le dépôt PECVD "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" est fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en générale). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple.

Le gaz réactif est ionisé par formation d'un plasma généré par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13.56MHz généralement. Turban a étudié en détail les mécanismes de dissociation du silane dans un tel plasma. Les produits de cette réaction sont des ions d'hydrures de silicium qui vont venir réagir à la surface d'un substrat porté à une température d'environ **300°C**. Du fait d'une faible température à la surface du dépôt, l'hydrogène n'exodiffuse pas et par conséquent le matériau obtenu est hydrogéné. La teneur en hydrogène des couches déposées varie selon les conditions expérimentales et est typiquement de l'ordre de **10%** ou bien **20%** dans notre cas. D'autre part, toujours à cause de la relative basse température du substrat, les conditions généralement utilisées aboutissent à un dépôt amorphe.

En générale pour la technique PECVD [24] :

- \* Stoechiométrie de la couche,
- \* Présence de quantité d'hydrogène → paramètres d'excitation du plasma,
- \* Contraintes des couches:
  - En tension à haute fréquence et haute température,
  - En compression à basses fréquence et température [15].

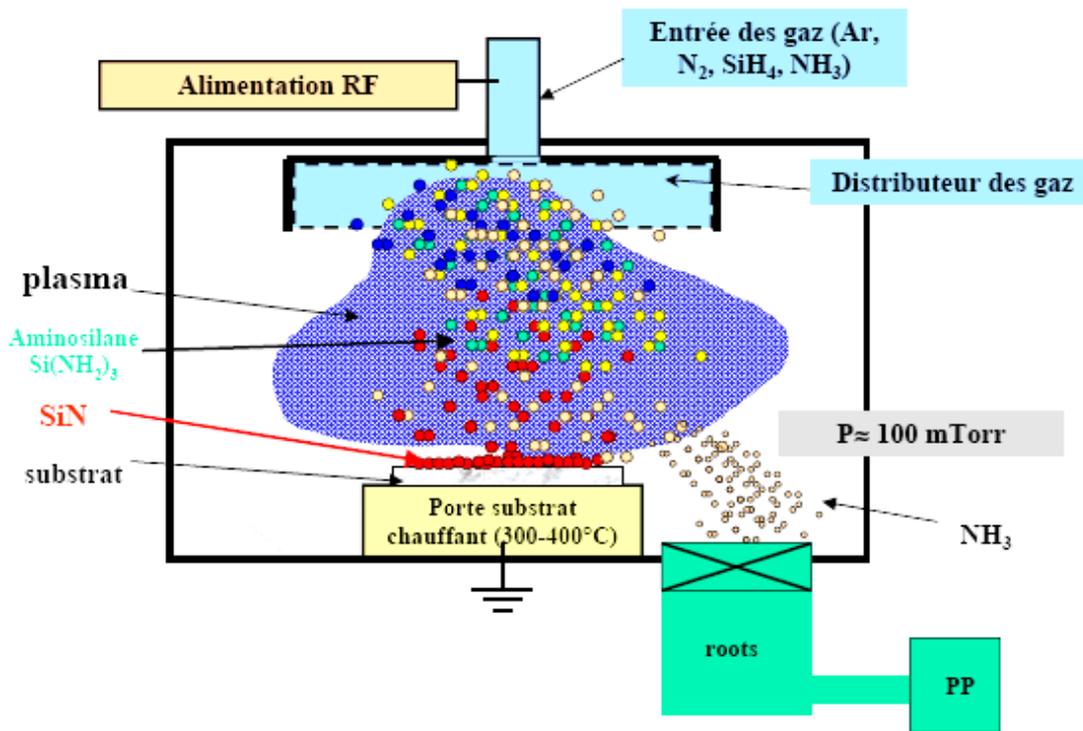


Fig.I.15 : Schéma de principe de dépôts en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [15].

### I.2.2-3 Dépôts chimiques en phase vapeur à basse pression LPCVD

Une autre technique de dépôt, comme évoquée ci-dessus, est la technique LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de **500°C** à **600°C**. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. le dépôt réalisé est du silicium polycristallin (ou polysilicium) dopé au phosphore. Lorsque le matériau est dopé au cours de son élaboration, on dit qu'il est dopé in-situ.

Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé, de ces paramètres dépendent la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques. Les résultats récents sur ces techniques ont montré qu'il était préférable de déposer le matériau silicium sous forme amorphe (température de dépôt autour de **550°C**) et de cristalliser ensuite la couche ainsi formée par un recuit thermique, soit conventionnel, soit rapide, notamment à l'aide d'un laser [24].

#### **I.2.2-4 Dépôt chimiques en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD**

Cette technique a été utilisée à l'origine pour des dépôts CVD de semiconducteurs, surtout à des températures très élevées autour de 1000°C [25]. Plus que pour le dépôt du silicium polycristallin ou amorphe, cette méthode était employée pour la croissance épitaxiale des couches de silicium, ce qui est possible même à des températures autour de 600°C en utilisant du  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ; et des systèmes de purification de gaz [26-27]. Dans ce cas cependant les vitesses de croissance ne sont plus très grandes ( $\approx 1\text{nm/min}$ ). Dans le domaine de fabrication de couches amorphes à environ 600°C, les vitesses atteignent environ 5-10 Å/s [5]. Pour déposer directement du matériau polycristallin, la température doit être au-dessus de 680°C, ce qui n'est plus compatible avec des substrats de verre.

#### **I.2.2-5 Dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud HWCVD**

Avec cette technique la décomposition du gaz s'effectue à l'aide d'un filament en tungstène porté à une température très élevée. Le substrat en regard n'atteint alors qu'une température assez faible, ce qui évite une exodiffusion de l'hydrogène. Les problèmes de cette technique sont l'inhomogénéité de dépôt et des phénomènes de pulvérisation souvent observés. Les vitesses n'excèdent en général pas 20 nm/min [30].

Mais plus récemment, pour des besoins de grandes épaisseurs, les efforts menés ont abouti à un triplement des vitesses, par contre la qualité des couches reste encore à améliorer [31, 32, 33, 34]. Un avantage particulier de cette méthode est la possibilité d'effectuer une post-hydrogénation dans le réacteur du dépôt. Guillet et al. ont pu augmenter la mobilité de leur matériau de 20  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  à 50  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  grâce à une telle hydrogénation [35].

#### **I.2.2-6 Dépôt chimiques en phase vapeur homogène HOMOCVD**

Cette technique, proposée par Scott et al. [36], consiste à faire passer les gaz dans un réacteur à haute température ( $T_g > 550^\circ\text{C}$ ). Les espèces résultantes diffusent vers un substrat porté à une température moyenne ( $T_s < 400^\circ\text{C}$ ). À cause de la basse température du substrat, les réactions hétérogènes sont supprimées et la vitesse de dépôt, située entre 2 et 20 Å/min, est uniquement déterminée par les réactions en phase gazeuse (notamment la réaction I.2). Le dépôt obtenu dans ces conditions est généralement amorphe avec un contenu d'hydrogène important et très variable selon la température de substrat. Qian et al. ont ainsi fabriqué des couches amorphes

avec des propriétés électriques et optiques ajustables dans une large gamme, notamment la largeur du gap de 1,6 eV jusqu'à 2,6 eV et l'indice de réfraction entre 2,6 et 5 [37].

### **I.2.2-7 Dépôt chimiques en phase vapeur assistée par lumière PHOTOASSISTED CVD**

Cette technique surtout utilisée pour des dépôts épitaxiaux à basse température. Le premier résultat a été rapporté par Kumagawa et al. [38] avec le gaz réactif  $\text{SiCl}_4$  et une lampe de mercure à haute pression. Plus tard, d'autres gaz ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{F}_2$  [39]) et d'autres sources de lumière comme le laser [40] ou la radiation synchrotron [41] ont été utilisées. Rocheleau et al. [42] se sont servi de cette technique pour déposer une diode pin solaire avec un rendement de 8,5 %. La vitesse de croissance était de 1 Å/s.

## **I.3 Propriété du silicium [7]**

Il est intéressant de connaître la structure atomique et électronique du silicium amorphe. Le matériau étant très sensible aux conditions de préparation et à son historique thermique, cela rend très difficiles les confrontations des résultats des différents laboratoires. Suivant que le matériau est obtenu par évaporation, pulvérisation cathodique ou décomposition de silane, la résistivité à température ambiante varie sur 10 ordres de grandeur.

### **I.3.1 Propriété structurale du silicium amorphe déposé par CVD**

La préparation des couches minces amorphes nécessite des basses températures pour éviter la cristallisation, à ces températures, la variation des vitesses de dépôts suit une loi exponentielle de la température absolue.

### **I.3.2 Effet de la température de dépôt**

La figure.I.16 montre les vitesses de dépôt et de cristallisation en fonction de l'inverse de la température.

a) à  $700^\circ\text{C}$  une égalité des deux vitesses ( $V_c \approx V_d$ ), c'est-à-dire que les couches déposées sont totalement polycristallines avec une orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 220 \rangle$  pour  $750^\circ\text{C}$ .

b) à basse température,  $600^\circ\text{C} < T_d < 680^\circ\text{C}$  la vitesse de cristallisation est inférieure à celle de dépôt et l'épaisseur relative de la couche polycristalline obtenue diminue avec la diminution de

la température du dépôt, c'est-à-dire que les dépôts sont partiellement cristallisés, cette structure hétérogène peut être expliquée :

- ❖ le matériau est amorphe, au début de la croissance, en suite et pendant la durée du dépôt une cristallisation en phase solide se produit (Fig.I.17);

- ❖ le mécanisme de nucléation à l'interface du substrat film domine la cristallisation.

Sous ces conditions, une couche polycristalline se produit près de l'interface substrat film et que l'épaisseur dépend de la vitesse de la croissance du cristal. Cependant, à **600°C**, la vitesse de cristallisation est environ le  $\frac{1}{4}$  de la vitesse de dépôt cela veut dire que le taux de nucléation est trop faible pour créer le cristal, donc les dépôts sont amorphes. Aux températures au dessous de **600°C**, les couches du silicium amorphe peuvent croître.

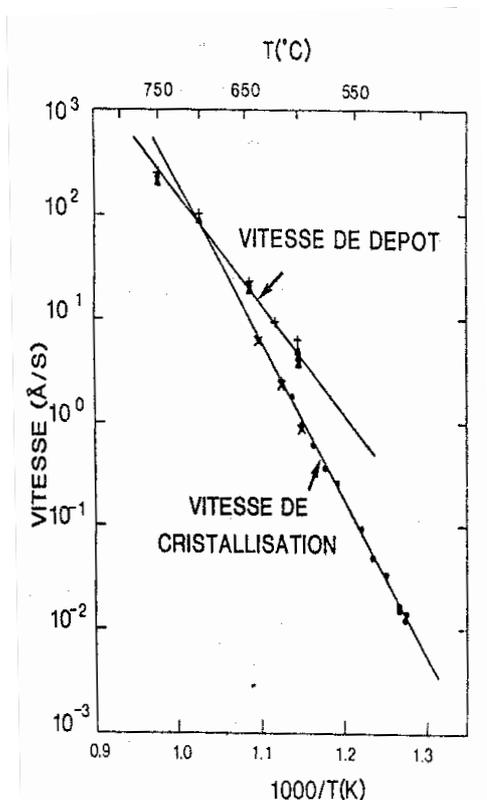


Fig.I.16: Vitesses de dépôt et de cristallisation en fonction l'inverse de la température [7].

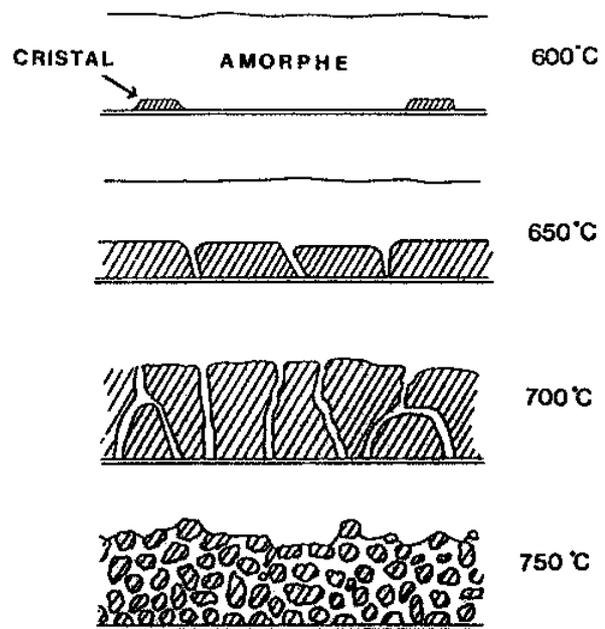


Fig.I.17: Illustration schématisée de la structure de couches déposées par CVD à différentes températures [7].

### I.3.3 Propriété électronique du silicium amorphe

Le diagramme de bande du silicium amorphe est représenté par la figure. Les principales différences, par rapport silicium cristallin, sont l'asymétrie des bandes de valence et de conduction et les états dans la bande interdite, les niveaux d'énergie correspondant aux liaisons non satisfaites sont situés dans la région de la bande interdite du cristal puisque c'est Précisément l'hybridation qui crée la bande interdite. Autrement dit, il y aura de très nombreux états électroniques dans la bande interdite. Ceci est représenté schématiquement sur la figure où l'on compare la densité des états dans deux semiconducteurs de même nature chimique, l'un cristallin et l'autre amorphe ; il faut remarquer que les défauts peuvent être neutres, chargés positivement ou négativement, Dans le cas où ils ne sont pas neutres. Ils influenceront directement sur la répartition du champ électrique interne conformément à la loi de poisson (Fig.I.18).

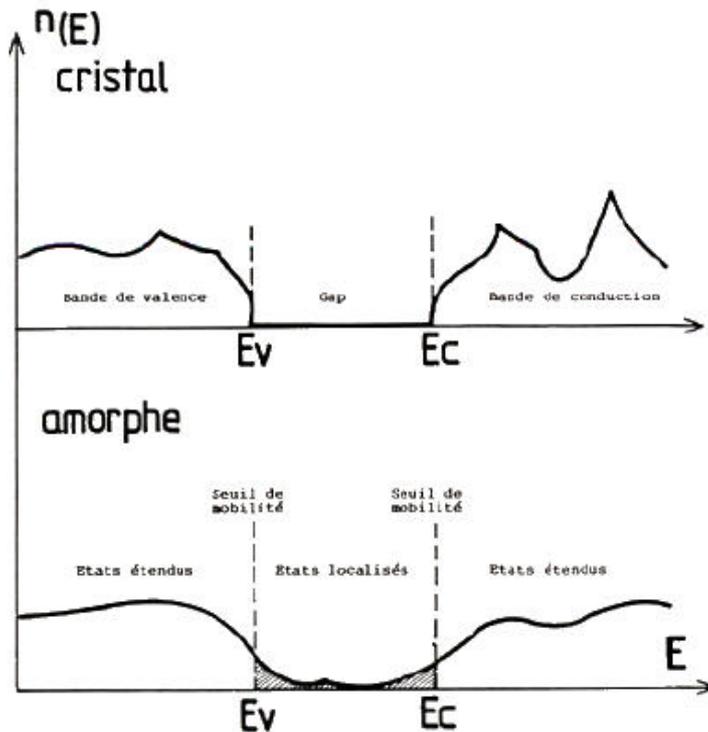


Fig.I.18 : Représentation schématique des densités d'états

a. dans le cas d'un solide cristallin.

b. Dans le cas d'un matériau amorphe.

### I.3.4 Propriété optique du silicium amorphe

Les spectres d'absorption optique du silicium amorphe sont très sensibles aux conditions de préparation, comme on peut le voir sur la figure.I.19 Au dessus de 1.6eV , le coefficient d'absorption  $\alpha$  est moins sensible à la méthode de dépôt. On peut alors prévoir le comportement des dépôts en fonction de longueur d'onde lors du recuit laser. Si  $\lambda$  prend la valeur  $0.53\mu\text{m}$  (YAG= $0.53\mu$ . ). Ce qui correspond à 2.34eV .On peut remarquer qu'il n'y a presque pas de différence entre différents types de dépôt. Mais au contraire pour  $\lambda = 1.06\text{eV}$  , soit  $1.17\text{eV}$  , les seuils de recuits doivent nettement différer. La figure.I.20 montre le coefficient d'absorption, liée à la structure du silicium, pour différentes températures de dépôt .En effet dans la bande interdite tous les défauts de structure agissent sur la densité des états électroniques  $N(E)$  et modifient de ce fait le spectre d'absorption. Pour conclure on note, d'après D.E Carlson, que le matériau préparé par CVD, par simple de décomposition thermique présente une adsorption optique deux fois supérieure à celle d'un matériau préparé par décomposition plasma du silane  $\text{SiH}_4$ . Ceci est probablement dû à la différence de concentration d'hydrogène dans chaque matériau (Fig.I.19).

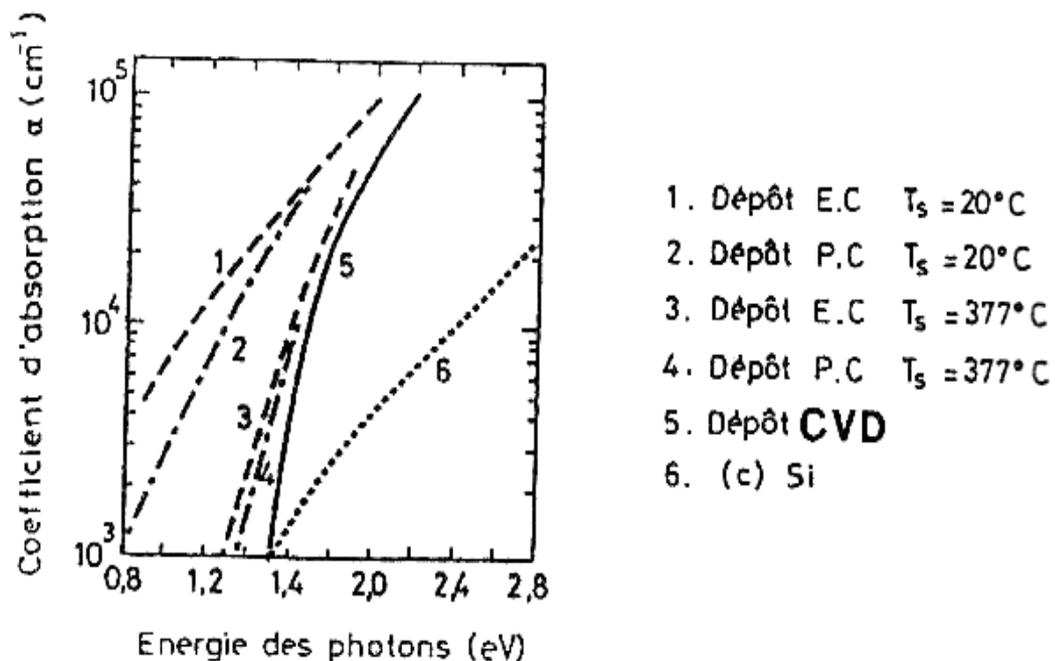


Fig.I.19: coefficient d'absorption du silicium amorphe pour différentes méthode de dépôt.

E.C.=canon électron ; P.C.= pulvérisation cathodique.

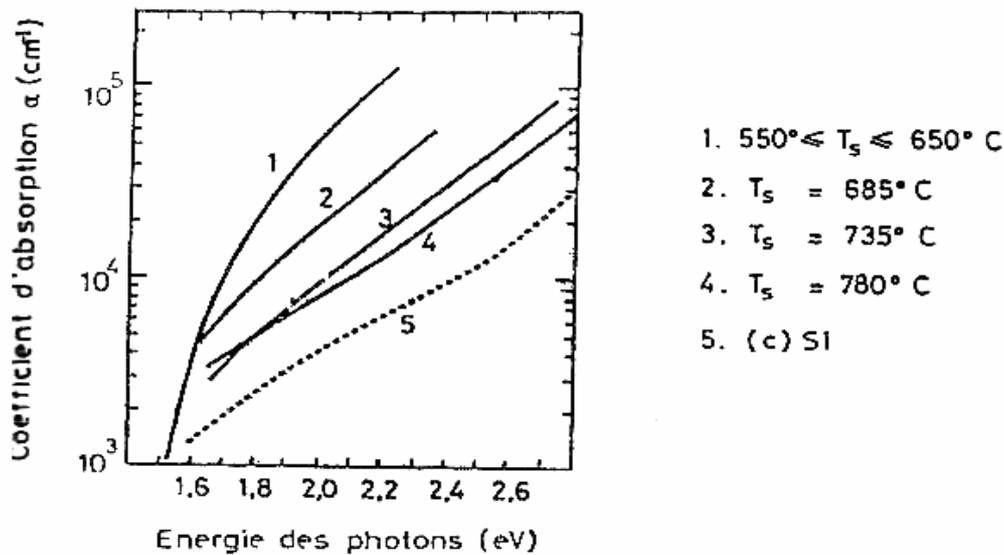


Fig.I.20: Coefficient d'absorption du silicium C.V.D. pour différentes températures du substrat lors de dépôt.

#### I.4 Application du silicium amorphe [9]

Principalement les technologies qui nécessitent des grandes surfaces (macro-électronique), ou des surfaces non planes. Mais les trois autres applications actuellement en production industrielle grandissante sont:

- \* **Les applications téléfax:** il est possible de structurer une ligne de détecteurs qui couvre la largeur de la page (l'optique de focalisation n'est plus nécessaire).
- \* **Les applications de Xérophie (photocopie et impression laser) :** tant pour les photocopieuses que pour les imprimantes laser, le silicium amorphe est actuellement utilisé dans certains modèles de la firme canon comme matériau photoconducteur; il a le grand avantage d'être mécaniquement beaucoup plus résistant que ses concurrents, qui sont en général le sélénium amorphe, ou des semi-conducteurs organiques. dans cette application, la surface photoconductrice sert également de support au toner, elle devra être mise en contact direct avec la feuille (lors du transfert du toner); l'utilisation d'un matériau beaucoup plus résistant mécaniquement augmente de façon non négligeable la durée de vie du dispositif (durée de vie prolongée d'un facteur 10 environ).
- \* **Les écrans plats (technologie TFT) :** le silicium amorphe est actuellement utilisé de plus en plus dans la confection d'écrans d'ordinateurs portables; la possibilité d'utiliser de

grandes surfaces, ainsi que la technologie des transistors en couches minces (TFT), rend cette dernière application pratique réalisable avec le silicium amorphe.

- \* **Les cellules solaires** : pour les cellules solaires le silicium utilisé au structure de diodes p-i-n ; la possibilité d'utiliser de grandes surfaces, aussi excellente absorption du spectre solaire.
- \* **Détecteurs de rayonnements** : ce qui concerne les détecteurs de rayonnements le silicium pour les structures de diodes p-i-n, il a le grand avantage d'être bonne résistance aux radiations aussi la possibilité d'utiliser de grandes surfaces et ainsi sur les surfaces non-planes.



# Chapitre II

## *Les transformations de phase dans le silicium*

# *Transformation de phase dans le silicium*

## **II.1 Introduction**

Depuis longtemps, on sait que l'indentation des matériaux avec des pénétrateurs de diamant crée des efforts très élevés sous le pénétrateur, qui peuvent causer les transformations de phase [43-46].

L'existence d'un effort élevé a mené des chercheurs à suggérer que des expériences d'indentation pourraient être employées pour étudier des transformations de phase à haute pression. Puisque c'est une technique beaucoup plus simple comparée aux expériences en cellules à haute pression, et des appareils de contrôle de dureté sont généralement disponibles dans des laboratoires de science des matériaux. Cette technique a été employée pour étudier les transformations de phase au silicium [45-47].

## **II.2 Rappel sur les propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques d'un matériau utilisé sous forme de couche mince diffèrent de celles du même matériau massif ou même utilisé sous forme de film épais. Il est donc essentiel de disposer de méthodes de caractérisation adaptées aux films minces.

Les propriétés mécaniques du film dépendent non seulement de sa nature physico-chimique mais aussi du procédé de dépôt, c'est pourquoi il est important de pouvoir étudier les films dans les conditions les plus proches possibles de leur utilisation réelle. Les propriétés mécaniques irréversibles correspondant à une déformation plastique sont traditionnellement mesurées à partir d'essais de déformation uniaxiale, comme l'essai de traction. Les phénomènes irréversibles correspondent à des modifications structurales permanentes du matériau : plasticité cristalline, fluage, transformation de phase [43].

### **II.2.1 L'élasticité**

C'est au 17<sup>ième</sup> siècle que Robert Hooke énonça la loi, concernant la déformation des corps élastiques, qui stipule que pour les petites déformations, n'excédant pas la limite d'élasticité du matériau, "l'allongement est proportionnel à la force". La constante d'élasticité, qui porte aussi le nom de module de Young, correspond au facteur de proportionnalité entre la tension appliquée ( $\sigma$ ) à un matériau et la déformation ( $\varepsilon$ ) qui y est générée tel qu'énoncé par la loi de Hooke pour des matériaux homogènes isotropes :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{II.1})$$

Avec :  $E$  le module de Young (pente de la courbe de traction).

A l'échelle atomique, le module de Young est lié aux liaisons interatomiques et à l'empilement atomique.

La relation entre la contrainte et la déformation s'exprime alors comme suit :

$$\sigma = \frac{E}{(1 - 2\nu)} \varepsilon \quad (\text{II .2})$$

Cependant, dans le cas de couches minces, la mesure du module de Young est plus complexe, particulièrement lorsque la couche ne peut être retirée du substrat et être caractérisée individuellement. L'étude des propriétés élastiques et de la dureté de la surface des couches mince est particulièrement importante. [44]

## II.2.2 La dureté

La dureté correspond à la résistance à la pénétration d'un matériau. La valeur de la dureté est obtenue par le rapport de la force normale ( $F$ ) et l'aire déformée ( $A$ ) [45] :

$$H = \frac{F}{A} \quad (\text{II .3})$$

Dans le cas de matériaux cristallins ou polycristallins, la dureté des matériaux est influencée par leur microstructure. La contrainte nécessaire au déplacement d'une dislocation est inversement proportionnelle à la distance entre les défauts ( $l_d$ ) (précipités, joints de grains ou autres dislocations). La résistance à la déformation ( $\sigma_d$ ), donnée par l'équation de Hall-Petch, est inversement proportionnelle à la taille des grains ( $l_g$ ) [46] :

$$\sigma_d = \sigma_a + K l_g^{-1/2} \quad (\text{II .4})$$

Où  $\sigma_a$  correspond aux contraintes de friction du réseau et  $K$  est une constante du matériau. Dans le cas des couches minces, les valeurs de  $l_d$  et de  $l_g$  sont comparables à l'épaisseur de la couche. Les films minces cristallins et polycristallins présentent donc une plus grande résistance aux dislocations et à la déformation que les films plus épais.

## II.3 Les contraintes mécaniques dans les couches minces

Le dépôt d'un film mince sur un substrat provoque l'apparition d'une contrainte mécanique au sein du film et dans le substrat. Plusieurs facteurs contribuent et influencent le développement de ces contraintes dans les couches minces, comme [47-48] :

- ✓ les conditions de dépôts;
- ✓ la différence entre les coefficients de dilatation thermique;
- ✓ l'épaisseur de la couche;
- ✓ la nature du substrat;
- ✓ la porosité éventuelle du film;
- ✓ la croissance de grains si le film est cristallin;

### II.3.1 Relation contraintes- déformation

#### II.3.1-1 Généralités

Les contraintes sont décrites par un tenseur dont les composantes sont indiquées schématiquement par la figure II.1.

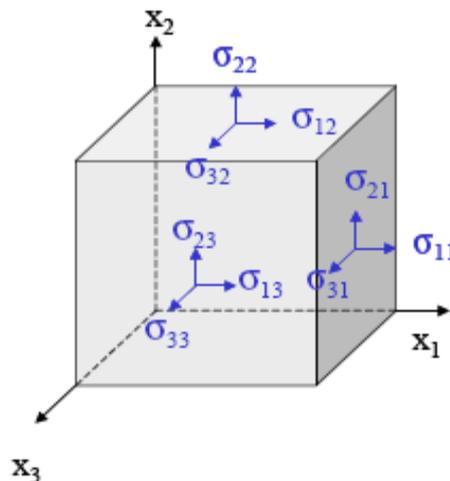


Figure II.1 : Composantes du vecteur contrainte et de la matrice représentative du tenseur des contraintes s'exerçant sur un élément infinitésimal de matière [49].

Le tenseur des contraintes  $\underline{\sigma}$  est exprimé sous la forme suivante :

$$\underline{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{II.7})$$

L'état d'équilibre d'un parallélépipède de matière impose la condition de symétrie suivante :

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \boldsymbol{\sigma}_{ji} \quad (\text{II.8})$$

La notation de Voigt permet d'alléger les indices [43] :

(i, j)	11	22	33	23 et 32	13 et 31	12 et 21
Nouvel indice I	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes s'écrit alors :

$$\underline{\boldsymbol{\sigma}} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\sigma}_1 \\ \boldsymbol{\sigma}_2 \\ \boldsymbol{\sigma}_3 \\ \boldsymbol{\sigma}_4 \\ \boldsymbol{\sigma}_5 \\ \boldsymbol{\sigma}_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Le tenseur des déformations s'écrit dans ce cas :

$$\underline{\boldsymbol{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_1 \\ \boldsymbol{\varepsilon}_2 \\ \boldsymbol{\varepsilon}_3 \\ \boldsymbol{\varepsilon}_4 \\ \boldsymbol{\varepsilon}_5 \\ \boldsymbol{\varepsilon}_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas d'un matériau au comportement élastique et isotrope, les relations entre les contraintes et les déformations sont données par les équations de Lamé :

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = 2\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\mu}_{ji} + \boldsymbol{\lambda}(\boldsymbol{\varepsilon}_{11} + \boldsymbol{\varepsilon}_{22} + \boldsymbol{\varepsilon}_{33})\boldsymbol{\delta}_{ij} \quad (\text{II.12})$$

Où  $\boldsymbol{\delta}_{ij}$  représente les composantes de la matrice unité,  $\boldsymbol{\lambda}$  et  $\boldsymbol{\mu}$  sont les coefficients de Lamé.

Ces coefficients s'expriment en fonction du module de Young  $\mathbf{E}$  et du coefficient de Poisson

$\boldsymbol{\nu}$  :

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\mathbf{E}}{2(1 + \boldsymbol{\nu})} \quad (\text{II.13})$$

et

$$\boldsymbol{\lambda} = \frac{\mathbf{E}\boldsymbol{\nu}}{(1 + \boldsymbol{\nu})(1 - 2\boldsymbol{\nu})} \quad (\text{II.14})$$

Dans le cas inverse, les équations d'Young s'écrivent :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \boldsymbol{\sigma}_{ij} - \frac{\nu}{E} (\boldsymbol{\sigma}_{11} + \boldsymbol{\sigma}_{22} + \boldsymbol{\sigma}_{33}) \boldsymbol{\delta}_{ij} \quad (\text{II.15})$$

### II.3.2 Cas des films minces

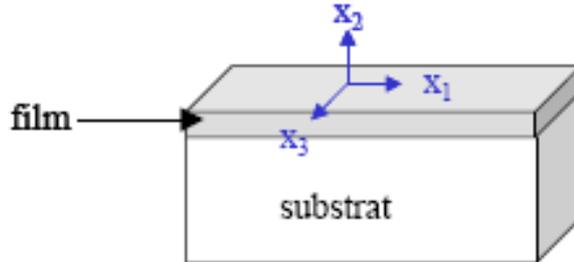


Fig.II.1 : Repère défini pour un film mince sur un substrat [49].

L'hypothèse des contraintes planes peut s'appliquer dans le cas d'un film mince, déposé sur un substrat, dont la surface est libre. Elle se traduit, dans le repère défini par la figure II. 1:

$$\boldsymbol{\sigma}_{iz} = \mathbf{0} (i = 1, 2, 3) \quad (\text{II.16})$$

La contrainte est homogène dans le plan du film et biaxiale. L'état de contraintes est défini par les trois composantes  $\boldsymbol{\sigma}_1$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_3$  et  $\boldsymbol{\sigma}_5$  en notation de Voigt. De plus, si la contrainte est isotrope dans le film,  $\boldsymbol{\sigma}_1 = \boldsymbol{\sigma}_3 = \boldsymbol{\sigma}$ . Dans le repère des axes de symétrie du système {film + substrat}, le tenseur des déformations s'écrit :

$$\underline{\boldsymbol{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \frac{1 - \nu}{E} \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\frac{2\nu}{E} \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{1 - \nu}{E} \boldsymbol{\sigma} \end{bmatrix} \quad (\text{II.17})$$

### II.3.2-1 Origine des contraintes mécaniques

Soit un système {film + substrat} tel que l'épaisseur du film soit négligeable par rapport à celle du substrat et tel que les dimensions transversales du film et du substrat soient très grandes par rapport à l'épaisseur totale. Supposons que le film subisse une variation de volume, par exemple à cause d'une variation de température. L'équilibre mécanique du système crée une contrainte mécanique dans le film et dans le substrat et impose une courbure à ce système [47-50].

Considérons le système {film + substrat} présenté par la figure II.2. Initialement, le film et le substrat sont supposés mécaniquement libres. Chaque couche peut être considérée comme une entité distincte (Fig.II.2.a). Supposons que le film subisse une variation de volume par rapport au substrat. Par exemple, sous l'action de la température, les dimensions du film et du substrat évoluent proportionnellement à leur propre coefficient de dilatation thermique (Fig.II.2.b). Pour rattacher le film au substrat, une force de traction doit être appliquée au film, à ses deux extrémités, afin qu'il atteigne la même longueur que le substrat (Fig.II.2.c). La bicouche peut alors être reconstitué, son état de contrainte ne change pas tant que les forces de traction sont appliquées. La suppression de ces forces, en supposant une adhérence parfaite entre le film et le substrat, entraîne une déformation dans le film. En effet, le film a tendance à revenir à sa position initiale mais il est bloqué par le substrat rigide, le système se courbe (Fig.II.2.d). Sur le schéma, le film subit une contrainte en tension tandis que le substrat, par réaction, subit une contrainte en compression. La contrainte est biaxiale dans le film. En l'absence de toute sollicitation mécanique externe, la contrainte d'un film, ou sa déformation, possède deux composantes principales [47-50-51] :

- la contrainte intrinsèque;
- la contrainte thermique.

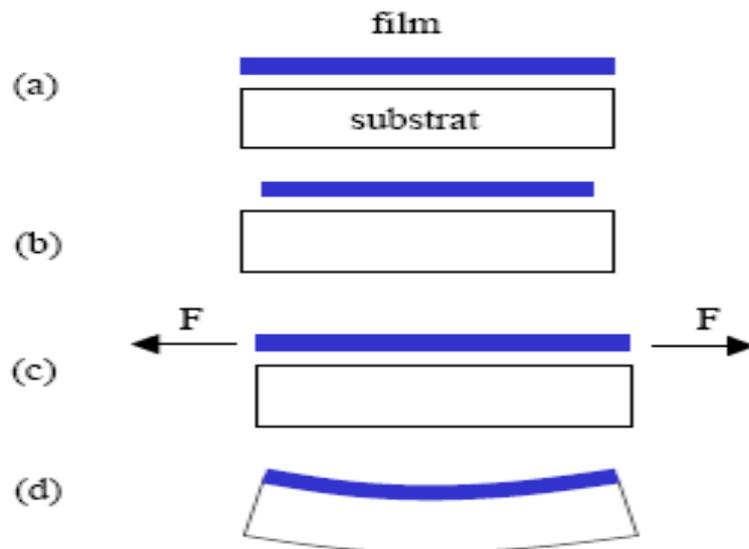


Fig.II.2 : Origine des contraintes mécaniques dans un film mince, a) le film conforme au substrat, b) contraction du film par rapport au substrat, c) application de force en tension aux bords du film adhérent au substrat, d) suppression des forces appliquées le système se courbe.

### II.3.2-1.1 La contrainte intrinsèque

La contrainte intrinsèque est définie comme la contrainte du matériau pendant sa fabrication, à la température de dépôt. Elle apparaît au cours du dépôt, lors de la croissance du film sur le substrat. Elle se développe dans des conditions de non équilibre total et prend naissance au sein du film à chaque fois qu'une nouvelle sous-couche est déposée sans que les atomes sous-jacents n'aient eu le temps de diffuser vers leur position d'équilibre. Elle peut se manifester par des forces de traction ou de compression internes, selon les conditions de dépôt [51-52].

Par exemple dans les techniques dites CVD, si les produits gazeux de réaction n'ont pas le temps de s'échapper lors du processus de croissance, ils engendrent une contrainte en tension. Il en est de même lorsque ces produits sont désorbés normalement et que les derniers atomes manquent de mobilité pour combler de façon convenable les lacunes restantes. Les mécanismes liés à ce type de contrainte dépendent de la nature du matériau déposé et des conditions opératoires, comme la température de dépôt, la vitesse de dépôt, les pressions partielles des gaz réactifs [53-48]. De plus, la contrainte intrinsèque d'un film peut évoluer après son dépôt. Un stockage à l'air ou un recuit par exemple peut engendrer une désorption, une réaction entre phases, une densification. La nature du film, sa structure, sa composition chimique, sa masse

volumique peuvent alors être affectées. Des contraintes supplémentaires peuvent apparaître ou au contraire des contraintes existantes peuvent être relaxées. Les oxydes par exemple peuvent absorber quelques pourcentages d'eau provenant de l'humidité de l'air ambiant [54].

### II.3.2-1.2 La contrainte thermoélastique

La contrainte thermoélastique dans les couches minces déposées sur un substrat à une température supérieure à la température ambiante est due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film [51-52].

La déformation dans le film,  $\epsilon_f$ , s'exprime par :

$$\epsilon_f(\mathbf{T}) = \int_{T_0}^{\mathbf{T}} (\alpha_0(\mathbf{T}) - \alpha_f(\mathbf{T})) d\mathbf{T} \quad (\text{II.20})$$

où  $\alpha_s$  et  $\alpha_f$  sont respectivement les coefficients de dilatation thermique tangents du substrat et du film,  $T$  est la température et  $T_0$  correspond à la température initiale à laquelle le film et le substrat sont dans un état libre de contraintes, c'est-à-dire à la température de dépôt du film.

Dans le cas où les coefficients de dilatation sont indépendants de la température, l'équation II.21 devient [50] :

$$\epsilon_f(\mathbf{T}) = (\alpha_0 - \alpha_f)(\mathbf{T} - \mathbf{T}_0) \quad (\text{II.21})$$

Dans le cas où le film homogène a un comportement élastique et isotrope, la contrainte thermoélastique dans le plan du film  $\sigma_f$  est déduite des relations précédentes et de la loi de Hooke. Son expression, dans l'hypothèse des contraintes planes et dans le cas où les coefficients de dilatation sont indépendants de la température, est évaluée à partir des relations II.20 et II.21 :

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_0 - \alpha_f)(\mathbf{T} - \mathbf{T}_0) \quad (\text{II.22})$$

Avec  $E_f$  et  $\nu_f$  le module de Young et le coefficient de Poisson du film (dont leur variation en fonction de la température est négligée).

### II.3.3 Effet des contraintes dans une couche mince

Le dépôt d'un film mince sur un substrat de nature différente provoque l'apparition d'une contrainte mécanique au sein du film et dans le substrat. La relation entre la force agissant à l'interface film / substrat et la courbure du système dépend du rapport entre la déflexion du système et l'épaisseur du substrat.

La relation entre le rayon de courbure et la contrainte résiduelle dans un film mince déposé sur un substrat a été établie pour la première fois par Stoney en 1909, dans le cadre d'une étude mécanique des dépôts métalliques déposés par électrolyse [57]. Plus récemment, Flinn et al ont proposé une autre approche, conduisant au même résultat, qui s'appuie sur la minimisation de l'énergie élastique emmagasinée dans le système {film + substrat} [58]. Röll a proposé une analyse un peu différente basée sur l'étude de la déformation d'un système élastique et de la distribution de contrainte résultante [59]. Henein et Wagner ont examiné l'état de contrainte induit par le dépôt d'un film sur un substrat [60].

Notons que la contrainte résiduelle dans le film dépend uniquement des caractéristiques du substrat et des épaisseurs du substrat et du film mais ne fait pas intervenir les propriétés du film. Par convention, lorsque le film est en tension, sa contrainte résiduelle est positive et son rayon de courbure est compté positivement (concavité du côté du film) et inversement lorsque le film est en compression (Fig.II.13).

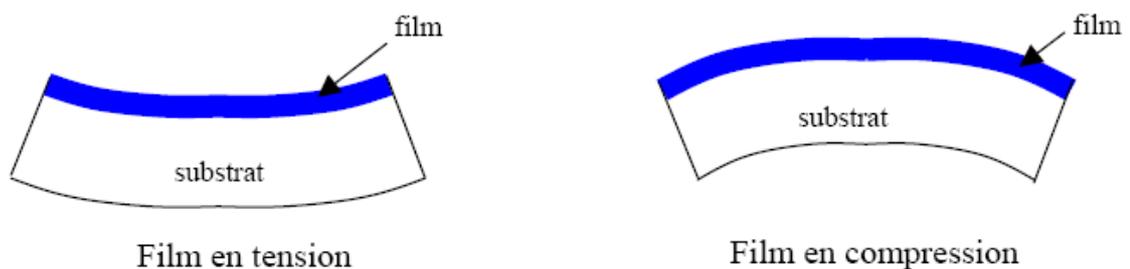


Fig.II.3 : Représentation schématique de la courbure d'un système {film + substrat} en présence de contraintes résiduelles [59].

Cependant, Les contraintes thermomécaniques imposées aux films minces peuvent engendrer des défauts. [48-56-57-58]:

- \* des fissurations, qui apparaissent dans l'épaisseur des films fragiles, aux endroits où la structure est en forte tension;
- \* des délaminations ou décollements à l'interface entre deux couches.

## **II.4 Détermination de la dureté d'un dépôt**

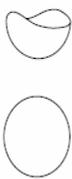
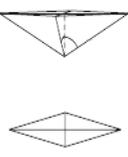
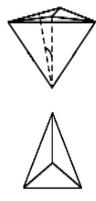
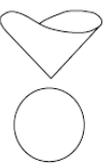
### **II.4.1 Indentation**

La compréhension de l'essai de dureté, depuis de nombreuses années, stimuler de nombreuses recherches. Par définition, la dureté d'un corps est généralement définie comme étant la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur, l'indenteur ou pénétrateur. Cette définition illustre bien la nature vague de la notion de dureté qui peut varier en fonction de la géométrie de l'indenteur, mais également d'une certaine dualité entre la nature du matériau et le mode opératoire de l'essai.

En 1965, Bückle [63] affirme que les problèmes complexes liés à cet essai rendent difficile une définition précise de la dureté d'un matériau. Ainsi, selon la vitesse de pénétration de l'indenteur, sont mis en jeu l'élasticité, la plasticité, voire le fluage du matériau soumis à un niveau variable de triaxialité des contraintes. Dans certains cas, le champ de contraintes provoqué engendre le développement d'un réseau de fissures autour de l'empreinte. La dureté du matériau endommagé est alors mesurée. Les premiers travaux datent du début du 20<sup>ième</sup> siècle avec Brinell (1900), voire même avant [64].

L'étude d'indentation reste encore aujourd'hui un domaine scientifique très ouvert. Interpréter une indentation, c'est relier les grandeurs physiques mesurées aux caractéristiques mécaniques des matériaux. Cela sous entend une analyse mécanique du problème. En effet, l'indentation consiste à mesurer l'effet produit par un indenteur d'une géométrie bien définie qui sous une charge laisse une empreinte sur la surface d'un échantillon. La réaction du matériau correspond à une pression, autrement dit à la force rapportée à l'aire projetée de l'empreinte. Il existe de nombreuses techniques pour mesurer l'indentation utilisant différentes géométries d'indenteurs selon la nature du matériau testé. Pour les métaux ou les céramiques, et plus particulièrement dans le cas de films minces, les indenteurs les plus couramment utilisés sont des pyramides à base carrée ou losange (indenteurs de type Vickers, Knoop) ou triangulaire équilatérale (indenteurs de type Berkovitch). Ces géométries présentent l'avantage de pouvoir être obtenues avec une très bonne précision, ce qui est essentiel lorsqu'on travaille à faible échelle, par taille et polissage du diamant. Plusieurs autres types d'essais existent : Brinell, Rockwell, Chalmers, Shore, Herbert [65].

Le tableau II-1 présente la définition et l'utilisation de quelques unes de ces différents types d'indenteurs [66].

Type d'indentateur	Matériau de l'indentateur	Géométrie de l'indentateur	Paramètre géométrique mesuré	Expression de la dureté	Unités	Echelle de charge	Applications principales
<b>Vickers</b> 	diamant	Pyramide à base carrée d'angle entre faces de <b>136°</b>	d : diagonale de l'empreinte	$HV = \frac{1,8544P}{d^2}$	PenKgf denmm HVen Kgf/mm <sup>2</sup>	Micro-indentation Macro-micro indentation Macro-micro indentation Macro-micro indentation	Epaisseur de films Adhésion ténacité Contraintes résiduelles Fatigue
<b>Sphère</b> 	tungstène ou acier	Bille de diamètre D	d : diagonale de l'empreinte	$HB = \frac{2P}{\pi(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$	PenKgf d et D en mm HB en Kgf/mm <sup>2</sup>	Macro-indentation Macro-indentation Micro-macro indentation Macro-indentation	Adhésion Contraintes résiduelles Fissures, ténacité Energie des interfaces
<b>Knoop</b> 	diamant	Pyramide à base losange d'angles <b>172,30°</b> et <b>130°</b>	d : diagonale de l'empreinte	$HK = \frac{14,228P}{L^2}$	PenKgf Lenmm HK en Kgf/mm <sup>2</sup>	---- Macro-indentation Macro-indentation Micro-indentation	Revêtement Contraintes résiduelles Module d'Young Anisotropie
<b>Berkovich</b> 	diamant	Pyramide à base triangulaire d'angle entre faces <b>63,3°</b>	d : diagonale de l'empreinte	$H = \frac{P}{(4,95d)^2}$	PenmN denmm HenGPa	Nano-indentation	Caractérisation des couches minces (module d'Young...)
<b>Cône</b> 	tungstène	Cône d'angle <b>120°</b>	d : diagonale de l'empreinte	$HRC = 100 - e$	e=2µm	---	Fatigue ténacité, Fissuration Contraintes résiduelles

**Tableau II-1** : Définition et utilisation des différents types d'indentateur [66].

## II.4.2 Variation de la dureté avec la charge d'indentation

Il y a souvent confusion entre dureté d'un matériau et ce qui est appelé le nombre de dureté. En réalité, la dureté d'un matériau dans un état donné est une constante. Par contre, le nombre de dureté varie suivant la méthode employée pour la mesure mais aussi en fonction de la charge appliquée.

C'est pourquoi lorsqu'il est évoqué le terme de dureté, il est toujours nécessaire de préciser la charge à laquelle a été effectué l'essai. Ce phénomène est connu dans la littérature sous le nom d'effet de taille de l'empreinte (ISE : Indentation Size Effect) [67-68]. Cet effet est très difficile à prévoir et à prendre en compte car pour des charges faibles, le nombre de dureté peut croître ou décroître selon le cas comme il est illustré schématiquement sur la fig.II.4.

Les forces appliquées à l'indenteur définissent les différents domaines de mesure. On parle de **macro-indentation** pour les charges supérieures à 10 newtons.

Le domaine le plus utilisées pour tester les transformations de phase et celui de la **micro-indentation** (0.01 à 10 newtons). Cependant depuis quelques années des appareils, permettant l'application de très faibles charges de l'ordre de 10 micronewtons à 5 millinewtons, ont été développées : c'est le domaine de la **nano-indentation**.

Comme le relève J.Alexis [69] ou encore Iost et Bigot [70] et au vu de cette rapide introduction, la dureté des dépôts est généralement difficile à déterminer avec précision. En effet en micro-indentation, soit l'influence du substrat intervient soit l'empreinte est trop petite et masquée en raison de la morphologie du dépôt, sans parler de l'influence de la charge. Pour contourner ce problème, J.Alexis, propose deux approches différentes à savoir :

- \* l'utilisation de charges très faibles et donc de la nanoindentation,
- \* l'utilisation de modèles analytiques qui permettent de formuler la dureté des dépôts à partir d'essais effectués à plus forte charge combinant la dureté des composants dépôt/substrat.

Dans ce présent travail, nous allons nous intéresser à la micro-indentation qui nécessite de très faibles charges. Notre but est de créer des contraintes élevées dans le matériau à étudier.

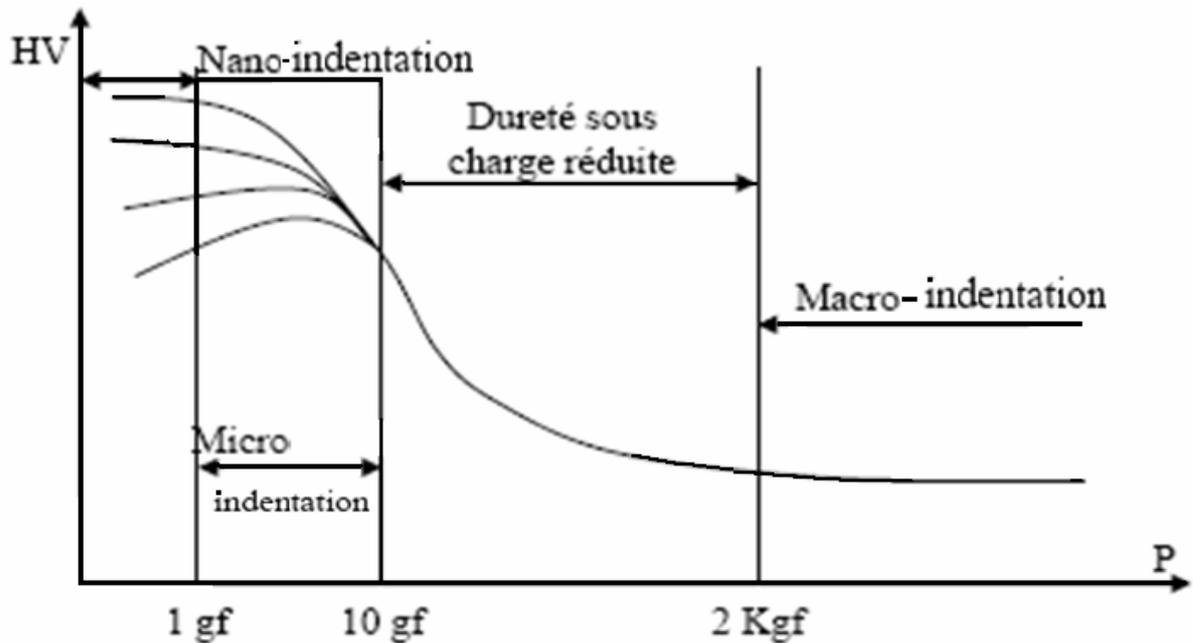


Fig.II.4 : Représentation schématique de la variation de la dureté avec la charge d'indentation d'après Bückle [71-72].

Les hypothèses concernant la variation de la dureté en fonction de la charge sont accessibles dans différents articles se rapportant à ce phénomène [45-46].

Plusieurs facteurs peuvent influencer la mesure de la dureté, à commencer par la résolution du microscope optique avec lequel la diagonale de l'empreinte est mesurée. L'incertitude des mesures qui est constante est égale à  $\pm 0,5\mu\text{m}$  comme rapporté par A.Roman [47], mais celle-ci pourrait être diminuée en mesurant les empreintes par microscopie électronique à balayage [45]. L'appareil avec lequel est effectué l'essai de dureté peut également avoir sa part de responsabilité dans l'incertitude de mesure [45] puisque l'effet des vibrations (qui augmentent la diagonale de l'empreinte – donc diminuent la dureté mesurée) devient proportionnellement plus important pour les faibles charges. Avec les duromètres conventionnels, il est ainsi illusoire de mesurer des duretés avec des charges inférieures à 5gf.

Il faut également tenir compte :

- \* des phénomènes de diffraction (on doit opérer en lumière monochromatique);
- \* de la vitesse de mise en charge;
- \* de la durée de maintien de la charge sur certains matériaux qui peut provoquer un fluage;
- \* de la bonne perpendicularité entre le pénétrateur et la surface de l'échantillon.

Il est également possible de mettre en cause la méthode de préparation du matériau (ou

L'expérimentateur). La surface de l'échantillon doit être polie, ce qui risque d'entraîner la création de contraintes superficielles de compression, donc une augmentation de la dureté [1, 48, 49].

Pour avoir un ordre de grandeur, un polissage à l'aide d'une pâte diamantée de  $1\mu\text{m}$  provoque une perturbation sur une profondeur de  $10\mu\text{m}$  pour certains matériaux.

A l'opposé Pethica et Tabor [50] observent une diminution de la dureté – aux très faibles charges – qu'ils attribuent à un adoucissement du matériau en surface ou à la formation d'un film d'oxyde. Cette dernière constatation met donc directement en cause le matériau lui-même et plus précisément sa microstructure. En effet, à l'échelle de l'empreinte, le matériau est rarement homogène. Les imperfections de la structure, les joints de grains ou encore les précipités peuvent venir influencer la mesure.

Pour les plus faibles charges, le volume indenté est si petit qu'il ne contient pas de défauts majeurs. Cependant, l'augmentation de la dureté est associée pour d'autres auteurs à l'existence d'un film de contamination à la surface de l'échantillon. Ce film agit par ses propriétés lubrifiantes qui changent le coefficient de frottement entre le diamant et le matériau pendant la pénétration [57] et non, comme on pourrait le supposer, par ses caractéristiques mécaniques propres. Toutes les différentes hypothèses ont été vérifiées expérimentalement pour quelques matériaux, mais n'ont pas pu être généralisées. Nous allons voir maintenant différents modèles visant à représenter la variation de dureté avec la charge appliquée.

## **II.5 Transformation de phase dans le silicium**

Pendant l'indentation, des matériaux sont soumis aux contraintes fortement localisées. Ces dernières causent non seulement la formation des fissures mais aussi la déformation plastique par glissement de dislocation; mais le changement complet de la structure cristalline et la formation des phases amorphes ou polymorphes à haute pression peuvent se produire dans la zone des contraintes où il y a un contact maximum. Un tel contact induisant des transformations de phases a été observé dans les matériaux durs et fragiles, incluant les semi-conducteurs (Si, Ge, GaAs et InSb) et les matériaux céramiques tels que Sic et  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -quartz et verre de silice).

La combinaison des tests d'indentation, avec la microspectroscopie Raman constitue un outil puissant et rapide pour l'étude des transformations de phases induites par des pressions dans les matériaux durs et fragiles tels que les céramiques et les semi-conducteurs [73]. Les contraintes élevées offrent la possibilité de varier les conditions de charge qui peuvent produire

des phases. Il est connu que dans la région d'indentation, où il y a des contraintes maximum, la structure cristalline primitive peut devenir instable et se transformer en une phase amorphe ou polymorphe à haute pression. L'intérêt est la compréhension des phénomènes de contact de charge considérable pour étudier la formation des nouvelles phases à haute pression, mais le principal intérêt, dans les sciences des matériaux, est lié directement aux applications concernant les phases induites par les pressions. La compréhension des transformations à haute pression dans la céramique diélectrique, qui ne conduisent pas à la formation des phases métalliques à haute pression, peut aider à améliorer leur comportement de fabrication. Les différents états électroniques engendrés par des phases amorphes localisées où les nouvelles phases cristallines dans l'isolant et semi-conducteurs peuvent être exploitées dans des dispositifs électroniques. De nouvelles phases métastables à haute pression peuvent être formées sous un pénétrateur de dureté. Elles sont dues aux très hautes pressions générées quand une charge modérée (en général 0.1– 10 N) est appliquée à une surface très faible (typiquement 0.1–100  $\mu\text{m}^2$ ). Dans un scénario typique, les contraintes appliquées causent une transformation du matériau à une phase à haute pression (Fig.II.5). Cette phase est cristalline ou amorphe, si la charge appliquée cause le désordre structurel ou l'effondrement de la structure initiale. Après déchargement, cet état à haute pression peut être trouvé à la pression ambiante (par exemple  $\text{SiO}_2$  [74] amorphe ou  $\text{ZrO}_2$  [75] monoclinique) ou se transforme à d'autres phases, s'il est instable au-dessous d'une certaine pression. Dans ce cas, la transformation peut précéder à la phase initiale ou produire plusieurs autres. La plupart du temps les phases sont métastables (par exemple le silicium). Tenant compte du fait que toutes ces transformations se produisent en volumes très petits de plusieurs microns cubiques ou moins, à la température ambiante et habituellement au cours d'une période courte, l'état des phases résultantes est amorphe ou nanocristallin. Souvent, le facteur critique est le taux de déchargement déterminant comment le temps est suffisant pour la cristallisation. Des difficultés d'analyse de ces phases proviennent d'un phénomène pauvre de cristallinité/ désordre des nouvelles phases dans les régions indentées, la dimension faible de la surface de transformation, qui varie de  $\leq 1$  à 10  $\mu\text{m}$ , et les contraintes résiduelles très hautes dans ces régions. En 1970 à Cornell [73], à l'institut de la physique des hautes pressions en Russie et dans certains laboratoires de recherche, des pénétrateurs de diamant ont été employés pour réaliser des hautes pressions. Les nouvelles phases se forment dans des zones très réduites. De ce fait la caractérisation de ces régions par la diffraction des rayons X (XRD) et d'autres méthodes d'analyse conventionnelles de caractérisation peuvent être non reproductibles.

Plusieurs études de transformations de phase induites par l'indentation ont été conduites par l'utilisation de la microscopie électronique à transmission (MET) [74-75-76]. Cependant,

l'observation par MET est compliquée par la difficulté de la préparation des échantillons : effet du contact durant le dimpling, polissage ionique et aussi par l'augmentation de la température due au faisceau d'électrons durant l'observation. Cependant, le MET et la diffraction électronique sont efficaces pour détecter seulement les phases stables.

Du fait de l'utilisation avec succès de la spectroscopie Raman pour étudier les transformations de phase au cours des expériences conventionnelles à haute pression, il est naturel d'utiliser cette technique de caractérisation dans les expériences d'indentation.

Néanmoins, la combinaison de la microspectroscopie Raman avec les expériences d'indentation a été utilisée, en premier lieu, dans le cas seulement de la transformation de la structure tétragonale à celle monoclinique dans  $ZrO_2$  [77]. Dans les premières études de l'indentation du silicium en utilisant la spectroscopie Raman, il a été reporté uniquement la formation de la phase amorphe du silicium précédemment connue par MET[78]. Dans les travaux qui ont suivi après, l'importance de la microspectroscopie Raman a été montrée [73-79].

Nous considérons cette technique de caractérisation comme un instrument optimal pour la détection des transformations de phase durant l'indentation à cause de sa capacité d'analyser les régions très petites ( $>1 \mu m$ ) sur la surface de l'échantillon sans aucune préparation. En plus, les contraintes, générées par l'indentation, peuvent être mesurées facilement.

Dans ce travail nous résumons les résultats des transformations de phase, induites par indentation, obtenues par microspectroscopie dans le cas du silicium et du germanium.

Pour le silicium, 12 polymorphes à haute pression ont été trouvés dans des expériences entreprises sous pression. Il y a une transition à partir de la structure stable à la structure diamant  $\beta$ -tin (Si-II) de 10 à 13 GPa, qui est la première d'une série de phases métalliques à haute pression (Si-II  $\rightarrow$  Si-IX  $\rightarrow$  Si-V  $\rightarrow$  Si-VI  $\rightarrow$  Si-VII  $\rightarrow$  Si-X) qui couramment se termine par la structure cfc (Si-X) se formant au-dessus de 79 GPa<sup>11</sup>. La formation de la phase  $\beta$ -tin dépend des conditions des pressions et la pression de transformation peut être réduite à 8 GPa en appliquant des contraintes nonhydrostatiques<sup>12</sup>. La réduction de volume durant cette transformation est 21% [80].

D'autres transformations de phase se produisent pendant la relaxation comme résultant de l'instabilité de Si-II au-dessous de 10 GPa et conduit à la formation des phases semi métalliques ou semi-conductrices qui peuvent exister d'une façon métastable à des conditions ambiantes. La première de ces phases a été trouvée par Wentorf et Kasper [81]. C'est la structure cubique centrée avec huit atomes par maille (bc8, Si-III). Ils ont aussi trouvé la structure hexagonale diamant (Lonsdaleite, Si-IV) en chauffant la phase bc8 à 200 °C. La structure cubique diamant a été réobtenue par chauffage de l'échantillon au-dessus de 500 °C. Récemment,

il a été trouvé par Crain et al. [82] que durant la décompression de la phase métallique, la phase Si-III se forme par l'intermédiaire d'une phase (Si-XII), qui a une structure r8 rhomboédrique. Finalement, les deux phases tétraogonales (Si-VIII, Si-XI) sont encore inconnues et se forment durant la décompression rapide [83].

Les transformations de phase à haute pression dans le Ge sont analogues à celles du silicium. Il y a une transformation métallique  $\beta$ -tin à une pression de 10.6 ( $\pm 5$ ) GPa, [84] qui peut être réduite à 6.7 GPa en appliquant une pression hydrostatique [85]. Durant la décompression, il y a plusieurs phases métastables. La phase métastable Ge-III covalente se forme au dessous de 7.6 GPa et possède une maille tétraogonale simple, qui contient 12 atomes (structure st12) [84]. La phase Ge-IV, qui se forme durant la décompression rapide, à la structure bc8 similaire à celle de Si [86]. Cette phase se transforme en une phase hexagonal diamant (Lonsdaleite, Ge - V) durant plusieurs heures.

Du fait que les valeurs de dureté du Si et du Ge (respectivement 10 – 12 GPa et 6 – 8 GPa, dépendant de la charge d'indentation) [87] sont proches de celles de la pression de métallisation, alors il n'est pas surprenant que les mêmes phases métalliques connues pour les expériences de haute pression se forment aussi durant l'indentation. Ceci a été confirmé par Gridneva et autres [88].

Dans des travaux précédents [73-79-89-90] ; il a été démontré en utilisant la microspectroscopie Raman que les phases métastables de Si (bandes Raman à 163, à 350, à 382, à 394, à 412, et 430  $\text{cm}^{-1}$ ) et de Ge (bandes Raman à 148, 177, 189, 211, 227, 244, et 271  $\text{cm}^{-1}$ ) peuvent être détectés après indentation (fig. 2). La structure cubique diamant d'origine Si-I et Ge-I possède un seul pic Raman respectivement à 521 et 300  $\text{cm}^{-1}$ .

En comparant ces spectres Raman aux données de la littérature pour les transformations à haute pression et aux spectres Raman dans les phases métastables [90-91], nous concluons que les phases bc8 et r8 ont été formées (Tableau 1).

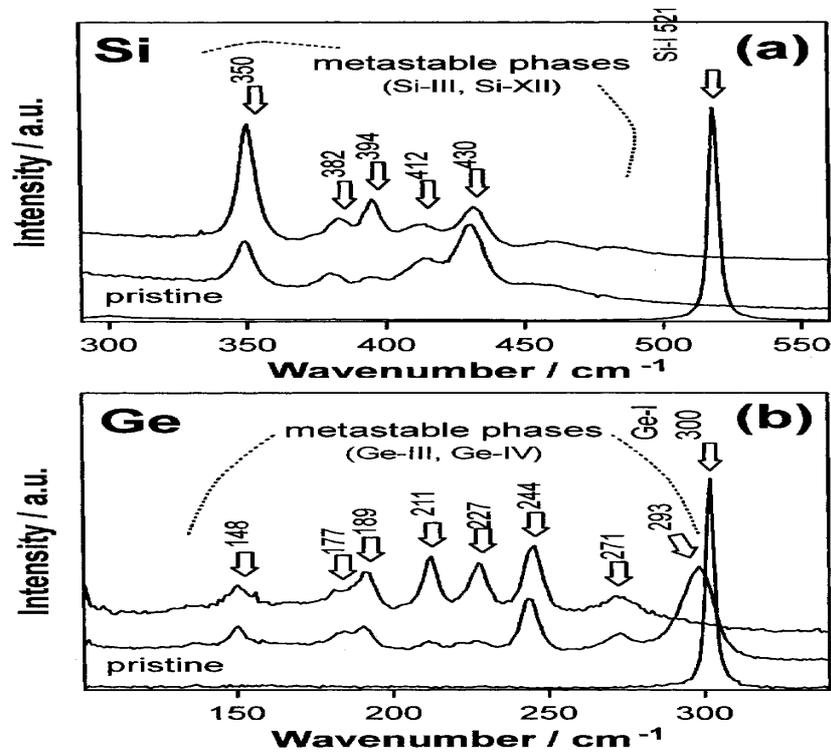


Fig. II.5: Spectres Raman obtenus à partir de Si (a) et de Ge (b) des phases cristallines métastables dues aux transformations de phase induites par indentation (Longueur d'onde d'excitation : 632.8 nm).

$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	phase	structure
150 (large)	—	amorphes
161	Si-III/Si-XII	bc8/r8
300	Si-(2TA)	cubique diamant
350	Si-XII	r8
382	Si-III	bc8
394	Si-XII	r8
412	Si-III	bc8
430	Si-III	bc8
470 (broad)	-	Amorphous
500-515	Si-IV or Si-I	Hexagonal diamond or Nanocrystalline cubic diamond

Tableau. II.2 : Les longueurs d'ondes des bandes Raman correspondant aux différentes phases de silicium après indentation.

Dans le cas de Ge, l'identification n'a pas été signalée avec exactitude concernant les bandes Raman pour les trois phases métastables différentes (st12, bc8 ou r8), car les données de la littérature sont très limitées. Ces phases coexistent après indentation, la séparation des spectres et la position des intensités de bande sont difficiles [91]. Kobliska et autres, avaient observé seulement deux bandes Raman à  $246 (\pm 3) \text{ cm}^{-1}$  et  $273 \text{ cm}^{-1}$  pour la phase (st12).

Cependant, ces spectres sont très similaires à ceux de Hanfland et de Syassen [92]. observés à 2.7 GPa mais contiennent plusieurs autres bandes. Les spectres Raman ci-dessus (fig.2b) sont probablement affectés par la présence de la structure Ge (bc8) et par la structure r8 hypothétique [93].

Il a été observé que les phases métastables de Ge ont disparu durant un jour ou durant le temps d'acquisition du spectre quand l'intensité laser est trop élevée. En plus des phases métastables cristallines, il existe des phases amorphes après indentation avec un taux de décompression élevé, c-à-d à des taux de déchargement au delà de  $1 \text{ mm min}^{-1}$  (fig.3).

L'expansion explosive du matériau dans ces conditions ne donne pas le temps suffisant pour la cristallisation des phases métastables.

Finalement, des bandes Raman à  $500 -515 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de Si et à  $293 \text{ cm}^{-1}$  pour Ge ont été observées. Pour Si, cette bande Raman apparaît au bord des zones d'indentées et aussi accordée aux débris autour de cette région, qui a été détachée plastiquement durant l'indentation. Le chauffage de l'échantillon à  $200\text{C}^\circ$  conduit aussi à la formation de cette bande Raman. Dans le cas de Ge, on a observé cette bande Raman à l'instar des phases métastables des échantillons agé de plus d'un jour ou durant les études Raman en utilisant des intensités laser  $>100 \mu\text{w}$ .

Ces bandes Raman sont interprétées de deux manières. Les premières, elles sont attribuées à la phase hexagonal diamant. Cette phase de silicium a une bande Raman à environ  $500 \text{ cm}^{-1}$  à  $510 \text{ cm}^{-1}$  [94-95]. D'autre part, il est aussi possible d'interpréter ces bandes en termes de bande Raman décalées et asymétriques de la phase cubique stable diamant. Dans ce cas, elle peuvent indiquer la présence d'un matériau nanocristallin de structure cubique diamant [96-97], La taille moyenne du cristal de cette phase est estimé à environ 1nm.

# Chapitre III

## *Les Techniques de caractérisation*

## *Les méthodes de caractérisation et les techniques expérimentales*

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes techniques expérimentales, utilisées au cours de ce travail, concernant le dépôt des couches minces de silicium amorphe, leur indentation et leur caractérisation. Pour mener à bien l'investigation de nos échantillons, nous avons choisi les techniques de caractérisation suivantes :

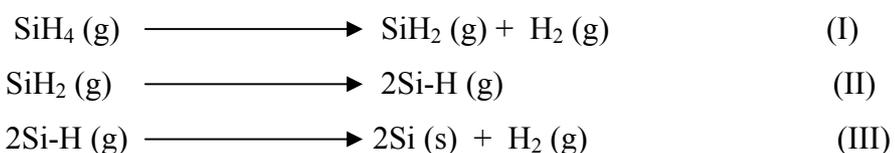
- \* La micro spectroscopie Raman : utilisée pour déterminer les phases de silicium formée après microindentation et étudier leur évolution.
- \* La diffraction des rayons X pour l'étude des propriétés structurales.
- \* La microscopie optique pour déterminer l'état de surface des échantillons et les phénomènes engendrés par l'indentation telles que les fissures, empreintes...

### **III.2 Dépôt des couches minces de silicium amorphe**

Les couches minces de silicium amorphe, d'épaisseur égale à 1000 et 2000 Å, ont été déposées par la méthode C.V.D. (Chemical Vapor Deposition) sur deux types de substrat silicium monocristallin d'orientation (100). La préparation de ces couches nécessite des températures basses pour éviter une cristallisation. Il existe un intervalle de températures très étroit autour de 600°C où la vitesse de dépôt de silicium amorphe est approximativement de 1 µm/heure. Le dépôt obtenu est alors amorphe.

Le silicium amorphe est préparé par la décomposition thermique du silane (SiH<sub>4</sub>) à une température T<sub>d</sub> voisine de 600°C. C'est une méthode en phase gazeuse sous pression atmosphérique. Le gaz porteur est de l'argon ou de l'hydrogène. Nos dépôts ont été obtenus sous un flux porteur d'azote.

Les différentes étapes de la réaction de dépôt dans la phase gazeuse et sur la surface du substrat sont les suivantes :



L'équation (II) est supposée être une limitation au processus de déposition et par conséquent le taux de croissance est proportionnel à  $[P(\text{SiH}_4)/P(\text{H}_2)]^{1/2}$  où  $P(\text{SiH}_4)$  et  $P(\text{H}_2)$  désignent respectivement les pressions partielles de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{H}_2$ .

Les observations à basses et hautes températures de dépôt mettent en évidence la disparition d'une grande quantité de  $\text{SiH}_4$  avant d'atteindre la surface du silicium et indiquent qu'une certaine partie de celui-ci arrive à la surface sous forme d'un composé différent de celui de départ.

La surface du substrat, sur laquelle s'effectue le dépôt doit être propre. Le nettoyage de la surface se fait par polissage mécanique et décapage chimique qui constituent une étape essentielle pour la qualité des couches de silicium amorphe obtenues et conditionnent en partie les propriétés du silicium cristallisé ou indenté[7].

### **III.2.1 Le choix du substrat**

Le choix du substrat est fondamental et doit présenter des conditions essentielles telles que :

- \* Coefficient de dilatation thermique voisin de celui du silicium,
- \* Réactivité chimique minimale avec le milieu environnant dans des conditions physico-chimique nécessaire à la réalisation de recuit et lors des différentes étapes de la technologie de fabrication des circuits électroniques,
- \* Possibilité d'obtenir de grandes surfaces exemptes de défauts, homogènes et de bonne qualité cristalline.

### III.3 Microindentation

Les essais de microindentation Vickers ont été effectués sur les couches minces de silicium amorphe à l'aide de l'appareil.

Le tableau, ci-dessous, résume les essais de microindentation subis par nos échantillons.

<i>charge-indentation</i> \ <i>épaisseur</i>	<i>1000 Å</i>	<i>2000 Å</i>	
		<b>CVD</b>	<b>Pulvérisation</b>
<i>15 gf-50</i>	+	+	+
<i>15 gf-100</i>	+	+	+
<i>20 gf-50</i>	+	+	+
<i>20 gf-100</i>	+	+	
<i>30 gf-100</i>	+	+	
<i>5 gf-50</i>		+	
<i>5 gf-100</i>		+	

Tableau III.1 : Les différents essais de microindentation subis par nos échantillons.

L'équation de microindentation sera :

$$H = \frac{P}{2a^2}$$

Avec a : le rayon

P : charge appliquée.

Nous avons appliqué plusieurs charges : 5, 15, 20 et 30 gf pour les deux nombres d'empreintes : 50 et 100 pendant 15 secondes.

Ils consistent à mesurer la résistance du matériau à la pénétration par un indenteur de forme définie. La pénétration met en jeu une série de facteurs comme les déformations élastiques, le frottement entre le pénétrateur et le matériau, la géométrie du pénétrateur, ses propriétés mécaniques et la charge qui y est appliquée. Aussi, la valeur numérique obtenue ne doit pas être considérée comme le reflet des propriétés fondamentales du matériau ou de la couche mais plutôt comme la réponse d'un matériau donné aux conditions de pénétration imposées par le test [54].

Nous avons choisi d'utiliser l'indenteur Vickers et non d'autre indenteur car présentent l'avantage de pouvoir être obtenues avec une très bonne précision, ce qui est essentiel lorsqu'on travaille à faible échelle, par taille et polissage du diamant. Il est plus adapté dans le cas de couches minces ou de microstructures étroites. L'empreinte laissée est un losange dont on mesure la longueur de la plus grande diagonale D (Figure III.1).

### **III.4 Techniques de caractérisation**

#### **III.4.1 Spectroscopie Raman**

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman (7/11/1888-21/11/1970) « *pris Nobel de physique en 1930* » a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse *inélastique*. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode *non-destructive* d'analyse chimique.

Malgré le développement des lasers dans les années 60, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, car nécessitant toujours des gens très qualifiés pour obtenir des spectres très simples. Le système nécessitait d'être constamment surveillé et calibré du fait que les échelles de longueur d'onde utilisées dépendaient largement des conditions ambiantes, des analyses fiables et des données bibliographiques n'étant pas du tout répandues à l'époque[3].

### III.4.2 Principe de la spectrométrie RAMAN

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il remet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) (fig.III.1). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents.

Pour moins d'un millième des photons diffusés, on observe un changement de fréquence c'est l'effet Raman. Deux cas peuvent alors se présenter :

- \*  $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$  ( $\nu_{\text{diff}} = \nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ ) c'est la diffusion Raman Stokes. Elle correspond à des chocs au cours desquels les photons gagnent de l'énergie au dépend des liaisons moléculaires.
- \*  $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$  ( $\nu_{\text{diff}} = \nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ ) c'est la diffusion Raman anti- Stokes. Cette fois les photons perdent de l'énergie au profit des molécules.

Cependant, une petite fraction de la lumière ( $\sim 1$  sur  $10^7$  photons) sera dispersée de manière inélastique, à des fréquences différentes de celle des photons incidents.

Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante que celle des raies anti-Stokes.

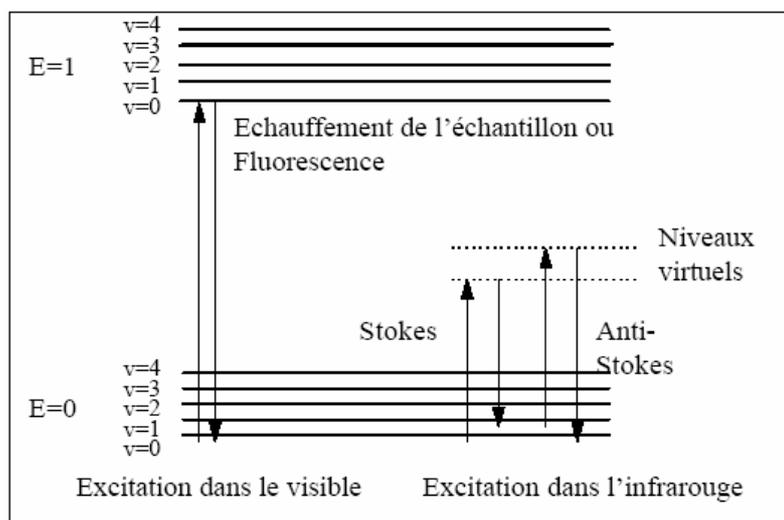


Fig III.1 : Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière dispersée est proportionnelle à l'énergie de vibration des molécules diffusantes. Ce processus d'échange d'énergie entre les molécules diffusantes et la lumière incidente est appelé l'effet Raman.

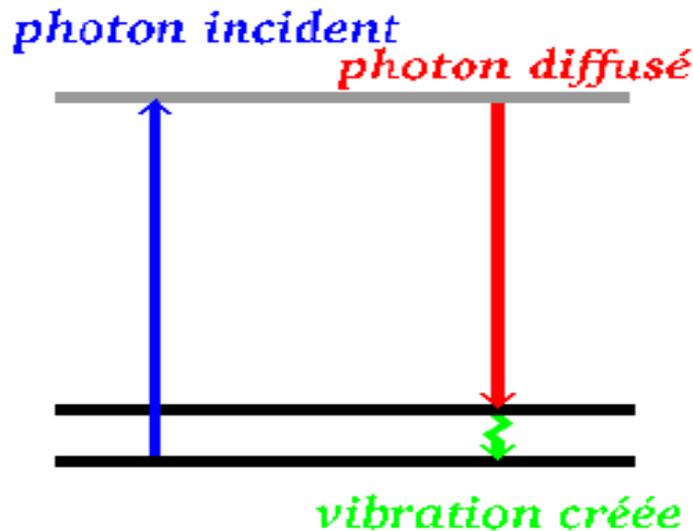


Figure III.2: Principe de la spectroscopie Raman : création d'un photon diffusé et d'un phonon (processus Stokes) dans l'échantillon étudié.

### III.4.2-1 Structure d'un spectromètre Raman

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma (fig.III.3): les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

#### *Les informations accessibles par spectrométrie Raman*

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues:

- ❖ identification de phases ou de composés chimiques ;
- ❖ caractérisation des matériaux ;
- ❖ détermination de la structure moléculaire ;
- ❖ étude des systèmes amorphes et cristallins.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman

d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée [11]. le type du spectrométrie Raman est : Jobin - Yvon, il a un microscope Olympus DX40 et un laser de puissance 10 mW.

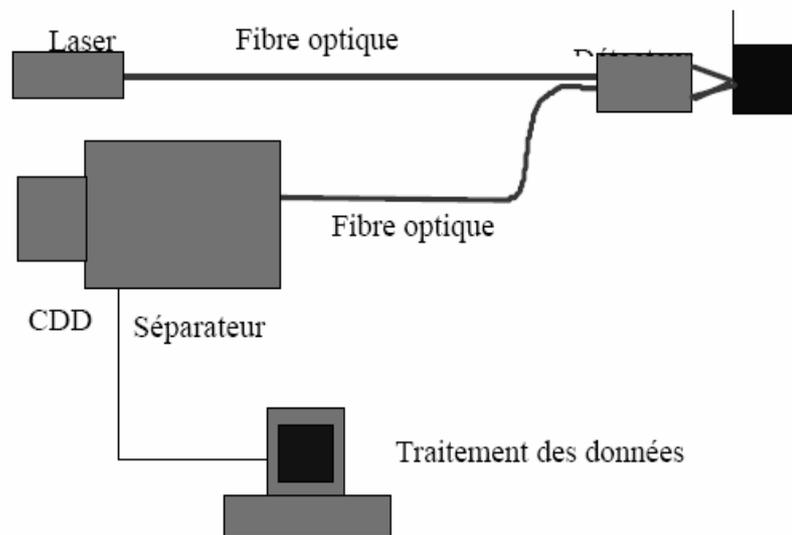


Figure III.3 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

### III-4.2-2 Calcul des contraintes

La spectroscopie Raman nous permet de calculer les contraintes causées par l'introduction de l'atome de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe selon la relation [53] :

$$\sigma = -250 * MPa \cdot cm * \Delta\omega$$

### III.4.2-3 Les avantages de la spectroscopie Raman

Les caractéristiques de la spectroscopie Raman

- ◆ L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- ◆ Elle est facile à mettre en oeuvre. Le temps de préparation n'est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeuse n'intervient pas. Elle ne requiert de plus qu'une faible quantité d'échantillon (1 µg).
- ◆ Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- ◆ Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures in situ.
- ◆ Elle est applicable aux solides atomiques.
- ◆ Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à  $10^{-18}$  m<sup>3</sup>).
- ◆ Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).

### III.4.3 Diffraction des rayons X

Depuis la découverte des rayons X, leur diffraction X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés depuis ces premières tentatives qui permettent maintenant d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères à des températures variant des quelques kelvin jusqu'à plusieurs milliers de degrés.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de nature ondulatoire. Ils résultent du choc d'électrons rapides contre une cible métallique appelée anticathode mais seulement 1% de l'énergie est transformée en énergie de radiation X, le reste donne naissance à une grande quantité de chaleur. Lorsqu'un faisceau de rayons X tombe sur la matière, une partie de l'énergie est absorbée et l'autre transmise ou diffusée : c'est celle qui nous intéresse. La matière va émettre un rayonnement de même longueur d'onde que le rayonnement incident mais dans des directions

différentes de celle du faisceau initial. Chaque atome va être la source d'un rayonnement diffusé et l'onde observée dans une direction donnée sera la résultante de la superposition des ondes provenant de chaque atome. L'intensité des ondes élémentaires émises par chaque atome est très faible. Pour qu'elle soit suffisante, il faut que les ondes diffusées par les atomes d'un même cristal soient en concordance de phase.

Si les atomes sont répartis de manière irrégulière, comme c'est le cas dans les liquides ou les corps amorphes, l'accord n'est que partiel. Par contre, les cristaux donnent lieu à des phénomènes intenses d'où l'on peut déduire la position des atomes qui forment la structure. L'analyse des directions de diffraction et de l'intensité diffractée permet ainsi de déterminer la structure cristalline [9].

### **III.4.3-1 Production des rayons X**

Une tension de plusieurs kilovolts est appliquée entre un filament chauffé et une anode en cuivre pour arracher des électrons et les projeter sur l'anode. Le ralentissement de ces particules dans le cuivre va produire un spectre de rayonnement X par émission de photons de désexcitation de ce matériau. Un monochromateur permet ensuite de sélectionner une plage d'énergie. Pour notre étude, les raies utilisées sont les raies les plus énergétiques  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre, correspondant respectivement à 8,049 et 8,018 keV. La longueur d'onde  $\lambda$  est donc de l'ordre de 1,54 Å. Ce monochromateur, ainsi qu'un système de fentes d'ouvertures, permettent de focaliser le faisceau sur un échantillon.



On place un cristal sur le trajet d'un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques comme représenté sur la Figure III.6 ; Les rayons X diffusés dans toutes les directions de l'espace par les atomes du cristal doivent parcourir des chemins égaux ou qui diffèrent d'un nombre entier de longueurs d'onde.

D'autre part, ces rayons ne sont en phase que pour  $\delta = n\lambda$ . Bragg a ainsi montré que pour que l'intensité réfléchie soit maximum, les rayons X incidents doivent rencontrer le plan réticulaire sous l'angle  $\theta$  tel que :

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

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$n$  : Ordre de la diffraction,

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

$d_{hkl}$  : Distance de deux plans réticulaires,

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

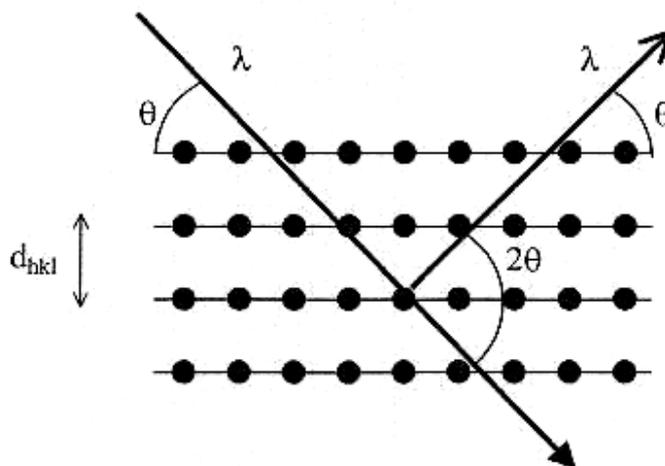


Fig.III.6 : famille de plans cristallins en condition de Bragg.

### III.4.3-2 Exploitation des diffractogrammes

La diffractogrammes est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogrammes permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro- contraintes et la présence d'une texture.

### III.4.3-3 Positions angulaires des raies de diffraction

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Par exemple, pour un système cubique, on a

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro-contraintes ou la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes atomiques ou des atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Moyennant certaines précautions, l'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels [54].

### III.4.3-4 Intensité de raies de diffraction

Les positions et intensité des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogrammes expérimentales avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

### III.4.3-5 Configuration de mesure

Le diffractomètre est utilisé en mode  $\theta - 2\theta$ . Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon.

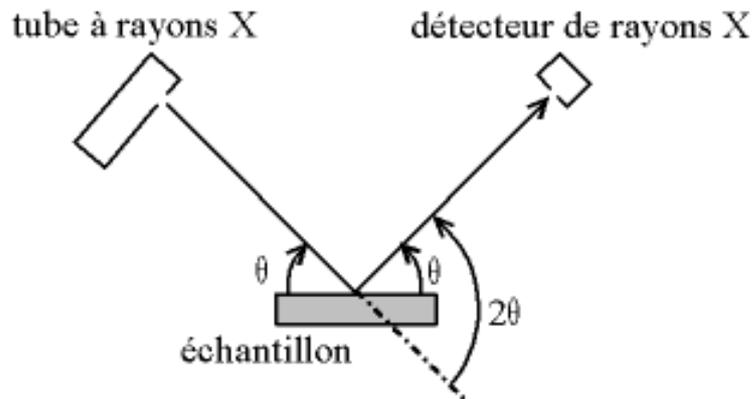


Fig.III.7 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux notamment leur taille et leur orientation.

Dans notre cas l'enregistrement de nos spectres a été effectué à l'aide du diffractomètre Automatisé Siemens de type D8-Advance opérant en géométrie Bragg-Brantano, suivant les conditions suivantes :

- \* la source des rayons X est produite par une anticathode cuivre  $\text{CuK}\alpha$  avec une longueur d'onde  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$  et qui est séparé à l'aide d'un monochromateur au Germanium, alimentée par un générateur tension –courant de 40kV-20mA ;
- \* L'échantillon est placé sur une tête goniométrique ;
- \* Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $15^\circ$  à  $75^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ$  ;
- \* L'identification des phases présentes dans les spectres de DRX a été faite en utilisant les fiches ASTM.

Dans le cas du silicium, la série de plans diffractés, dont l'intensité de l'onde diffractée est non nulle, est : (111), (220), (311), (400), (331), (422), (333), . . . Les angles  $2\theta$  correspondantes sont reportés dans le tableau 3.1 selon la table ASTM 27-1402 [3].

<i>hkl</i>	111	220	311	400	331	422
$2\theta$ (°)	28.443	47.303	56.123	69.131	76.377	88.032
$I_{hkl}^0/I_{111}^0$	1	0.55	0.3	0.6	0.11	0.12

tableauIII.2 : Angles de diffraction  $2\theta$  et rapports  $I_{hkl}^0/I_{111}^0$  pour les six premières.

### III.4.3-6 Le calcul de la taille des grains

D'après le spectre de diffraction RX, on peut calculer la dimension des grains selon la relation suivante :

$$d = \frac{0.9 * \lambda}{\delta * \cos\theta}$$

0.9 : une constante ;

$d$  : La dimension des grains apparente ;

$\lambda$  : La longueur d'onde est égale à  $1,54184\text{\AA}$  ;

$\delta$  : la longueur mi-hauteur de la raie principale dans notre cas.

Alors, la taille moyenne des grains peut s'écrire de la manière suivante :

$$d_{\text{moyenne}} = \frac{4}{3} d_{\text{apparente}}$$

### III.4.4 Microscopie optique

Les observations optiques ont été réalisées sur un microscope optique ZEISS permettant des grossissements de 20-1500 fois. Un capteur numérique, monté sur ce microscope, permet de visualiser les différentes empreintes.

L'acquisition des micrographies s'effectue par ordinateur grâce à un logiciel approprié. La figure 8 montre l'état de surface d'un échantillon indenté.

Les observations, réalisées à l'aide du microscope optique, permettent d'apprécier l'homogénéité en surface de la microstructure des films minces de silicium indentés.

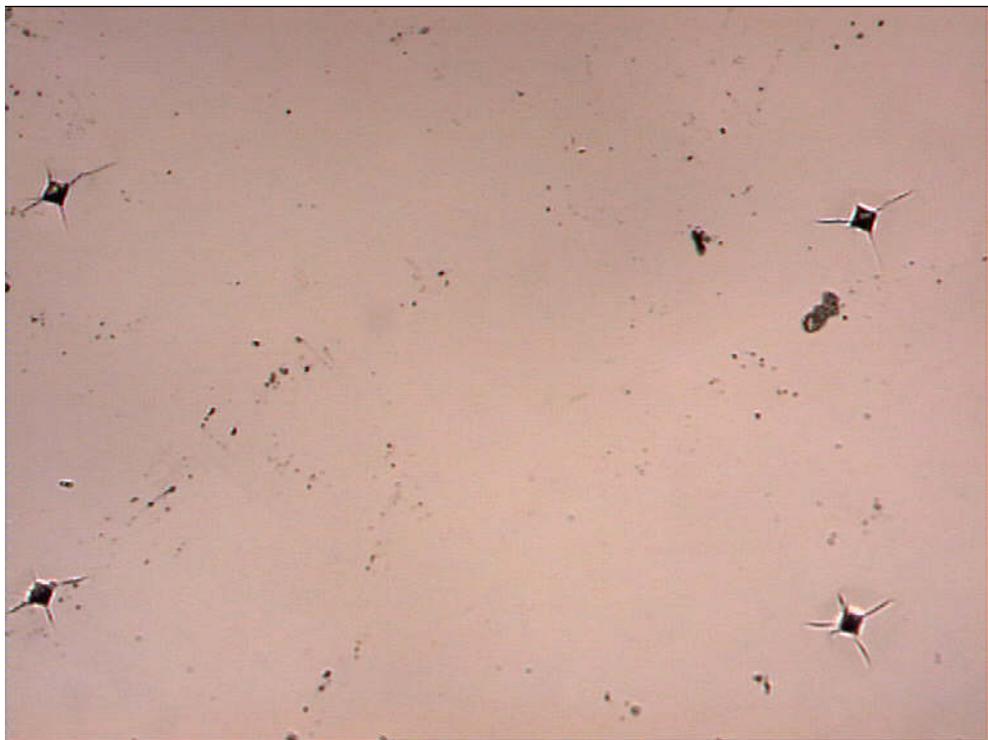


Fig.III.8 : Micrographie optique de l'état de surface d'un échantillon indenté.

# Chapitre IV

## *Les résultats expérimentaux*

## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons nos résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

Deux types d'échantillons ont été indentés

- \* a-Si (1000Å)/silicium monocristallin.
- \* a-Si (2000Å)/silicium monocristallin.

Les moyens essentiels de caractérisations utilisés sont:

- \* La microscopie optique
- \* La microspectroscopie Raman
- \* La diffraction des rayons X.

## IV.2 Caractérisation des échantillons d'épaisseur 1000Å

Pour ce type d'échantillons, trois charges ont été utilisées: 15, 20 et 30 gf pour 50 et 100 empreintes. La répartition des empreintes est donnée par la figure.IV.1:

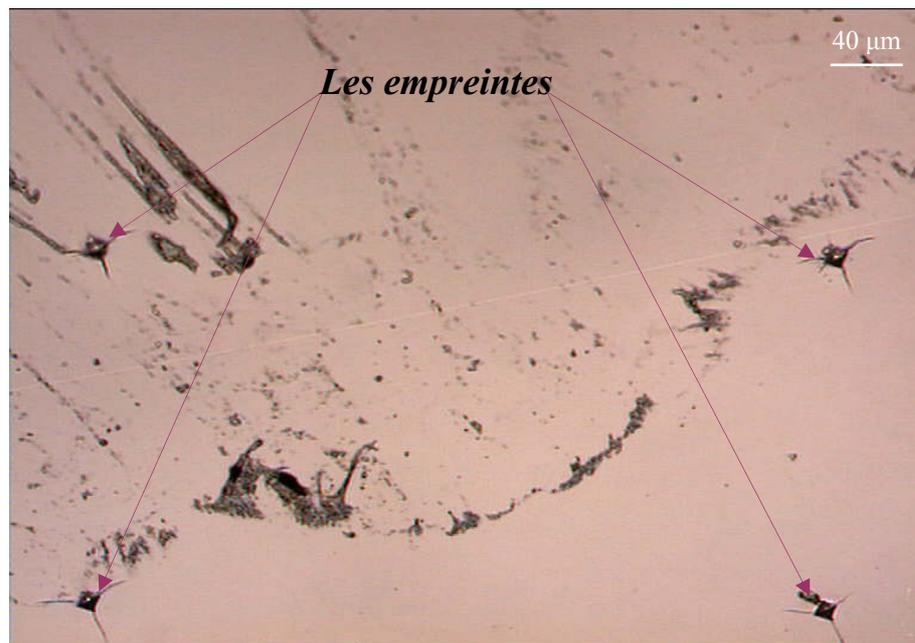


Fig.IV.1 : Répartition des empreintes dans l'échantillon a-Si (1000Å)/silicium monocristallin indenté.

Nous remarquons que les empreintes sont bien espacées. Cet espacement a été réalisé volontairement pour éviter la propagation des fissures.

## IV.2.1 Caractérisation des échantillons par microscopie optique

### IV.2.1-1 La couche a-Si indentée avec une charge 15 gf pour 50 et 100 indentations

La surface des échantillons indentés a été caractérisée par microscopie optique (en mode réflexion), les empreintes des échantillons indentés pour 50 et 100 ne présentent pas le même aspect comme nous pouvons le voir sur la figure.IV.2. En effet si l'échantillon présentant 50 empreintes ne présente aucune fissure, celui indenté par 100 se caractérise par la présence des fissures autour d'un certain nombre d'empreintes. Nous pensons que les fissures observées sont à leur premier stade de formation.

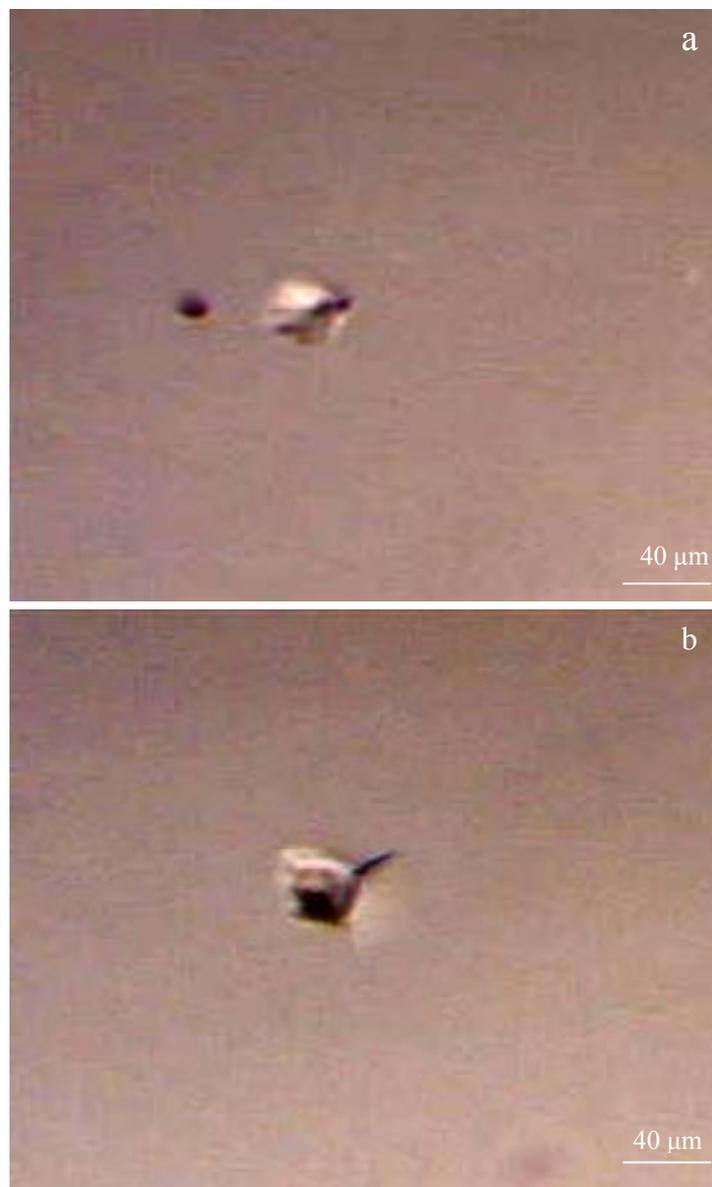


Fig.IV.2 : Micrographie optique de l'échantillon a-Si (1000Å)/ silicium monocristallin indenté par une charge de 15 gf. a) 50 indentations. b) 100 indentations.

#### IV.2.1-2 La couche a-Si indentée avec une charge 20 gf pour 50 et 100 indentations

Le même aspect d'empreinte, que celui observé dans la figure IV.3, a été rencontré dans le cas d'une charge 20 gf après 50 indentations.



Fig.IV.3: Micrographie optique de l'échantillon a-Si (1000 Å) / silicium monocristallin indenté par une charge de 20 gf pour 50 indentations.

En augmentant le nombre d'indentions jusqu'à 100 indentations, tout en gardant la même charge, nous avons observé deux aspects d'empreintes. Le premier aspect se caractérise par la présence de fissures principales et secondaires autour de l'empreinte (Fig.IV.4.a-b). Le second montre un phénomène d'extrusion (Fig.IV.5.a-b).

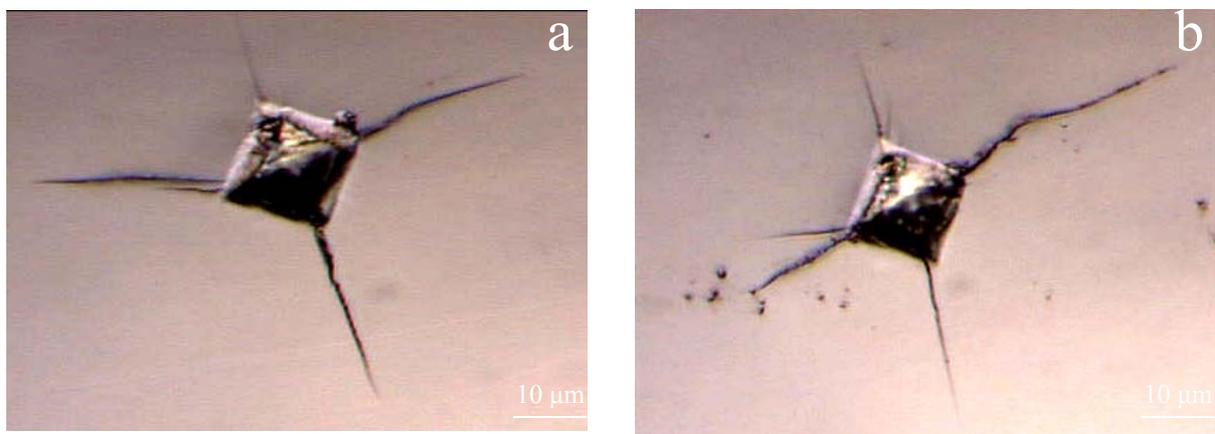


Fig.IV.4 : Micrographie optique de l'échantillon a-Si (1000Å) / silicium monocristallin indenté par une charge de 20 gf pour 100 indentations.

À ce de l'observation, le phénomène d'extrusion reste inexpliqué. Mais nous notons qu'il a été montré que lorsque l'indenteur pénètre dans la matière, deux cas de figure peuvent se présenter. Souvent, l'indentation entraîne une accumulation de matière sur les bords de l'empreinte. Ceci est notamment observé lorsqu'on étudie des couches molles, ou lorsqu'on a une perte d'adhésion de la couche supérieure pendant la décharge de l'indenteur. On constate aussi que l'indentation peut causer un effondrement de matière dans la cavité. C'est le cas notamment lorsqu'on étudie des matériaux friables, qui présentent une certaine porosité.

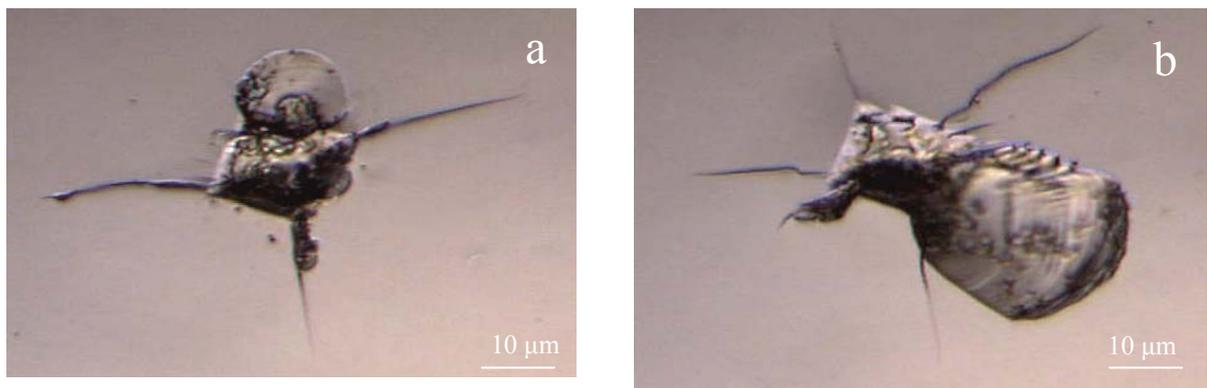


Fig.IV.5 : Micrographie optique montrant le phénomène d'extrusion  
a) moins prononcé.                      b) plus prononcé.

L'illustration schématique de l'indentation Vickers est donnée par la figure IV.6, où nous pouvons observer la délimitation de la zone sous contrainte.

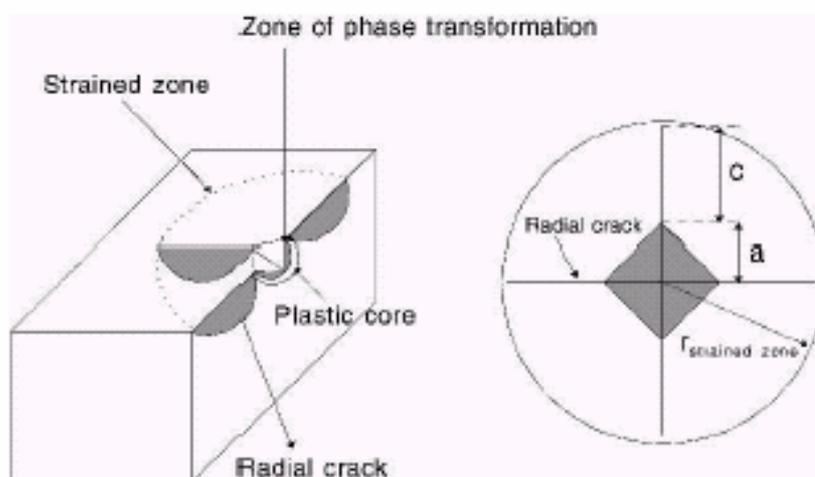


Fig.IV.6 : Illustration schématique de l'indentation Vickers [99].

L'indentation Vickers est caractérisée par la dureté. L'effort moyen de contact, ou la dureté  $H$ , est lié à la charge maximale  $P$  de contact et le rayon du contact  $a$ . la dureté  $H$  est donnée par la relation suivante :

$$H = \frac{P}{2a^2} \quad (\text{IV.1})$$

## IV.2.2 Caractérisation des échantillons par microspectroscopie Raman

### IV.2.2-1 Caractérisation des couches minces a-Si non indentées

La figure IV.7 représente le diagramme de diffraction électronique de la couche mince de a-Si. Ce diagramme ne renferme qu'un seul anneau diffus caractéristique du silicium amorphe. Ceci montre qu'avant la microindentation du silicium aucune phase cristalline n'est présente dans les couches minces de a-Si. Nous avons choisi la diffraction électronique pour caractériser l'échantillon de référence car cette technique est très sophistiquée pour détecter les phases cristallines de très faible dimension.

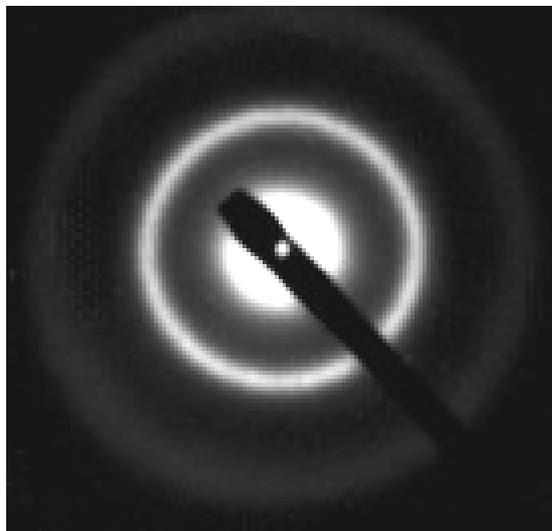


Fig IV.7: Diagramme de diffraction électronique de la couche mince de a-Si non indentée.

## **IV.2.2-2 La couche a-Si indentée avec une charge de 15 gf pour 50 et 100 indentations**

La figure IV.8 représente les spectres raman de la couche a-Si indentée avec une charge de 15 gf pour 50 et 100 indentations.

Le spectre raman de l'échantillon indenté par une charge de 15 gf pour 50 empreintes est donné par la figure IV.8a. Il comporte plusieurs pics. L'identification de ces pics se résume comme suit :

- bc8 (Si-III): 184, 408  $\text{cm}^{-1}$ .
- r8 (Si-XII): 184, 398, 430  $\text{cm}^{-1}$ .
- Si-XIII: 330  $\text{cm}^{-1}$ .

Les structures cristallines des phases Si-III et Si-XII, sont respectivement, cubique centré et rhomboédrique. La phase Si-XIII est considérée, dans la littérature, comme étant de structure indéfinie.

Nous notons qu'à notre connaissance que les pics 92, 109, 305, 159, 288, 420  $\text{cm}^{-1}$  ne sont mentionnés par aucun travail scientifique. Probablement nous sommes en présence de la formation d'une nouvelle phase (ou plus) de silicium.

Le pic à 521  $\text{cm}^{-1}$ , le plus intense, est caractéristique du substrat, à savoir le silicium monocristallin. Il est à signaler l'absence de la bande à 480  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du silicium amorphe. Sachant que le matériau de départ est amorphe, nous pensons qu'une cristallisation s'est produite. Ceci concorde parfaitement bien avec les résultats obtenus dans le cas de l'indentation des couches minces du germanium amorphe [90].

En augmentant le nombre d'empreintes à 100, nous constatons que le spectre raman correspondant renferme presque le même nombre de pics, indiquant la formation des mêmes phases que dans le cas de 50 empreintes. L'apparition d'un pic à 126  $\text{cm}^{-1}$  est spécifique à une phase non définie.

Les pics correspondants aux deux phases bc8 (Si-III) et r8 (Si-XII) ont diminué d'intensité, traduisant le fait qu'elles deviennent moins importantes par rapport au cas précédent. Probablement elles laissent place à la formation de la phase Si-XIII, comme le confirme l'apparition des pics à 200 et 497  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la phase Si-XIII.

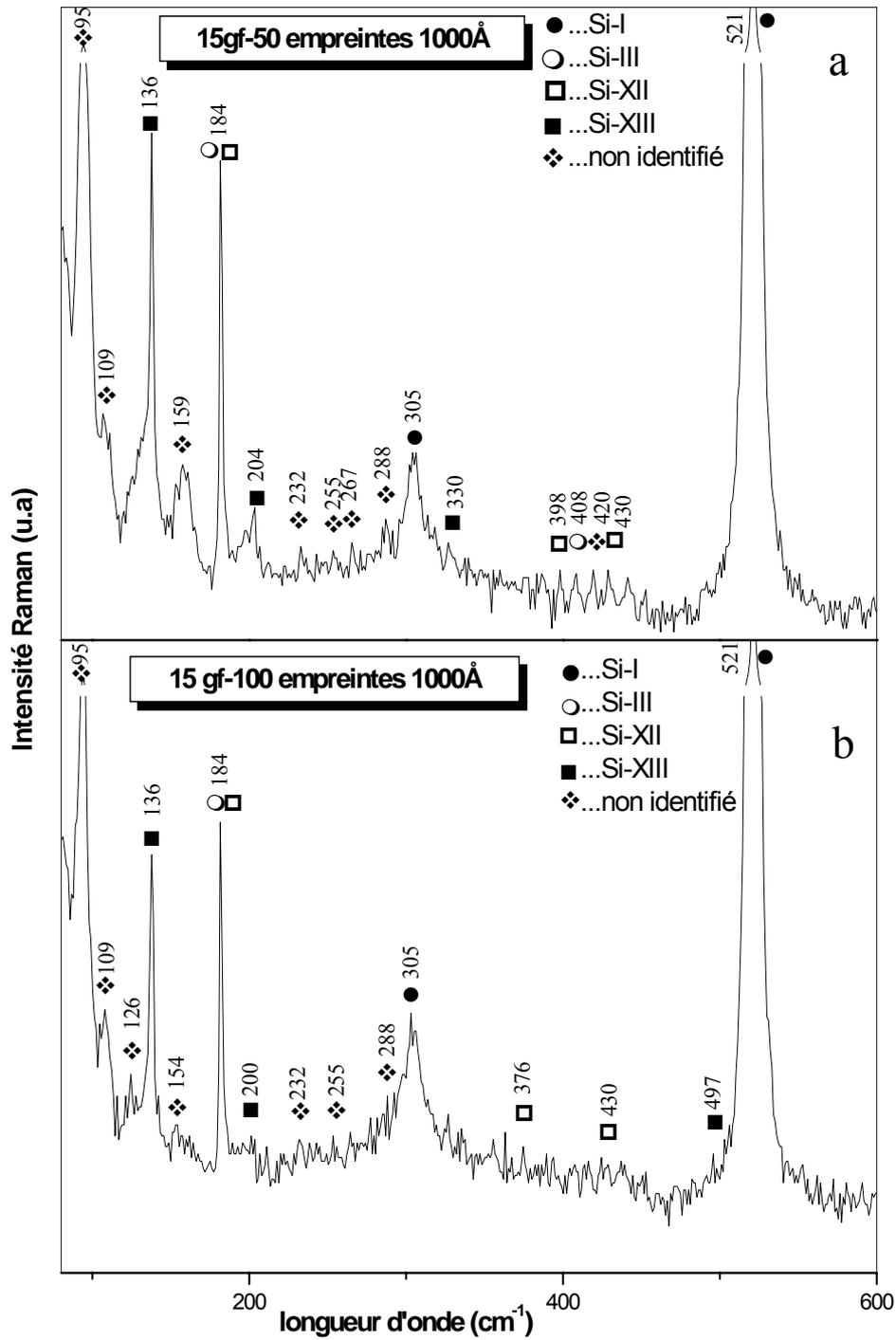


Fig.IV.8: Spectre micro-raman de l'échantillon a-Si (1000 Å)/ silicium monocristallin indente avec une charge de 15 gf pour 50 indentations a) et 100 indentations b).

### **IV.2.2-3 La couche a-Si indentée avec une charge 20 gf pour 50 et 100 indentations**

La figure IV.9 représente les spectres raman de la couche a-Si indentée avec une charge de 20 gf pour 50 et 100 indentations.

Les deux spectres raman correspondant montre le même phénomène observé dans le cas de la charge 15 gf, à savoir des transformations de phase dans les couches minces de silicium amorphe et la cristallisation de a-Si.

L'augmentation du nombre d'empreintes n'entraîne pas un changement dans le nombre de phases formées. L'intensité des pics à 136 et 184  $\text{cm}^{-1}$  deviennent plus importantes, montrant que les phases Si-XIII, bc8 (Si-III) et r8 (Si-XII) sont plus importantes.

Le spectre raman de la figure IV.9b montre la présence d'une bande Raman à 480  $\text{cm}^{-1}$ , spécifique au silicium amorphe, l'apparition de cette bande est un peu intrigante dans la mesure où nous pouvons penser qu'un phénomène d'amorphisation a été induit par la microindentation des couches minces du silicium amorphe (a-Si).

Nous signalons que la caractérisation par microscopie optique a montré un phénomène d'extrusion dans le cas de cet échantillon. Nous pouvons considérer que l'amorphisation est liée à ce phénomène d'extrusion. En effet J. I. Jang et al [100], dans leur étude de la nanoindentation du silicium monocristallin, ont montré que la région d'extrusion est relaxée. Cette relaxation entraîne l'amorphisation du matériau étudié.

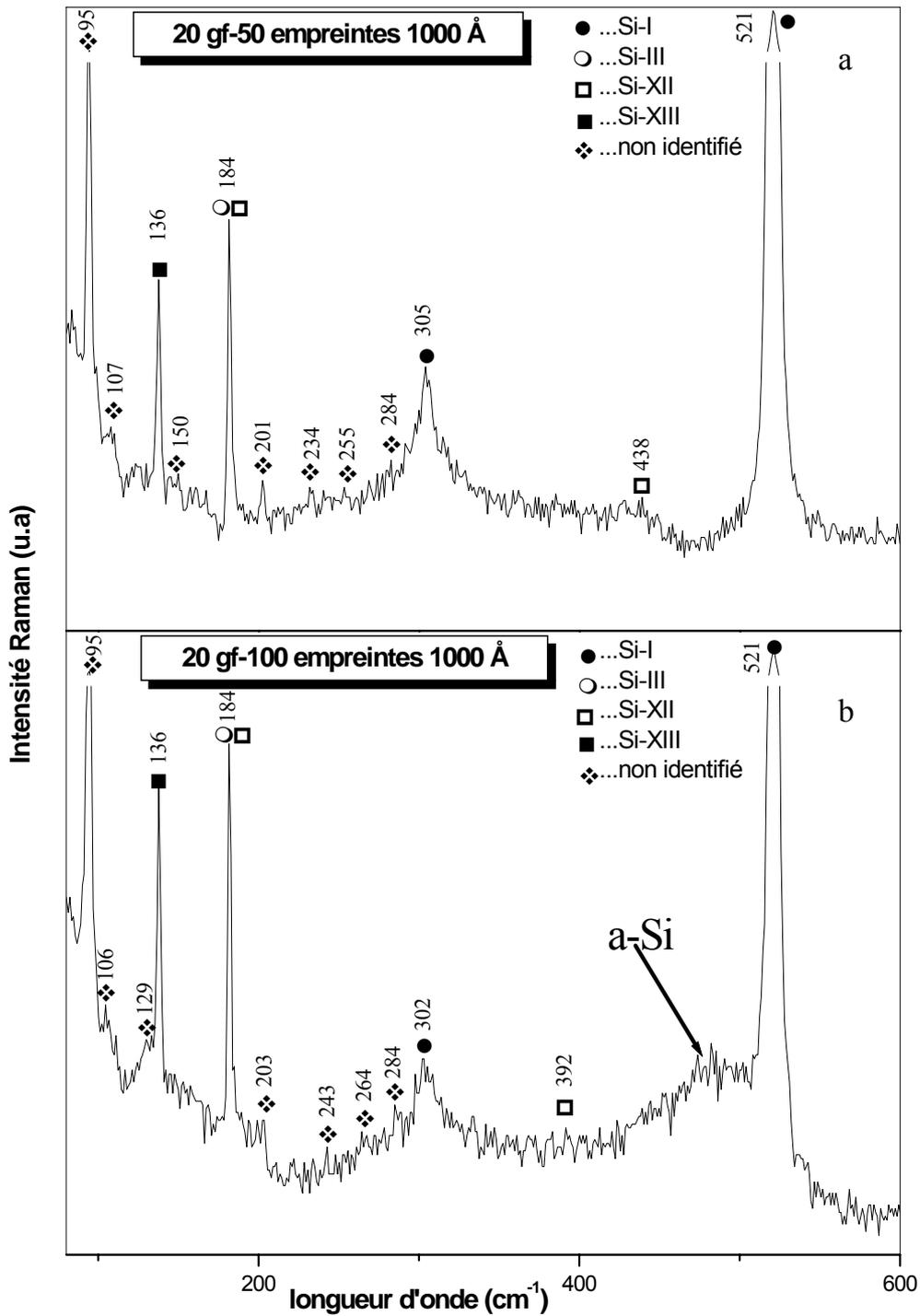


Fig.IV.9: Spectre micro-raman de l'échantillon a-Si (1000 Å)/ silicium monocristallin indenté pour une charge 20 gf-50 indentations et 20 gf-100 indentations.

Bien que les échantillons présentant un phénomène d'extrusion soient considérés moins importants dans le cas des applications pratiques, nous avons essayé d'étudier l'effet de l'augmentation de la charge sur les transformations de phase dans le silicium amorphe (a-Si).

#### IV.2.2-4 La couche a-Si indentée avec une charge 30 gf pour 100 indentations

##### indentations

Le spectre raman de l'échantillon, avec 30 gf pour 100 indentations, montre que les phases formées deviennent plus importantes (pics plus intenses) (Fig. IV.10). La bande raman à  $480\text{ cm}^{-1}$  devient plus prononcée signifiant que le phénomène d'extrusion est amplifié.

L'identification de ces pics se résume comme suit :

- bc8 (Si-III) :  $184\text{ cm}^{-1}$ .
- r8 (Si-XII) :  $381\text{ cm}^{-1}$ .
- Si-XIII :  $138\text{ cm}^{-1}$ .

Concernant les pics  $95, 109, 160, 197\text{ cm}^{-1}$ , nous n'avons aucune information sur leur nature. Probablement nous sommes en présence de la formation d'une nouvelle phase (ou plus) de silicium.

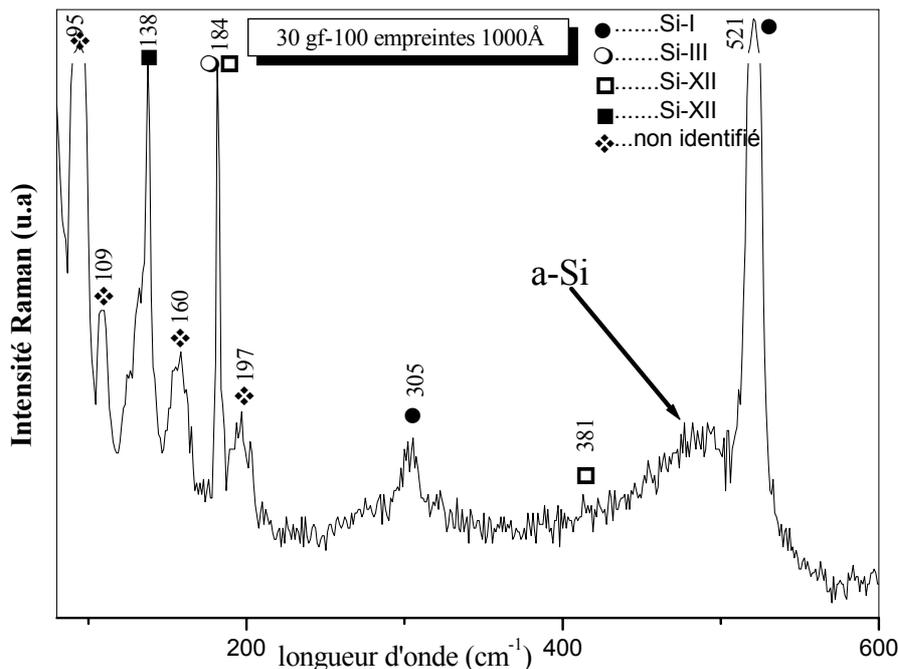


Fig.IV.10: Spectre micro-raman de l'échantillon a-Si (1000Å)/ silicium monocristallin indenté pour une charge 30 gf pour 100 indentations.

En conclusion, nous pouvons dire que la microindentation des couches minces de silicium amorphe a induit des transformations de phase considérables. Néanmoins les charges 20 gf et 30 gf, pour l'épaisseur  $1000\text{ \AA}$ , entraînent un phénomène indésirable qui est l'extrusion. De cette constatations, il est préférable d'utiliser des charges plus faibles.

### IV.3 Caractérisation des échantillons d'épaisseur 2000 Å

#### IV.3.1 Caractérisation des échantillons par microscopie optique

##### IV.3.1-1 La couche a-Si indentée avec deux charges 20 gf et 30 gf pour 100 indentations

Nous avons caractérisé par microscopie optique, les échantillons d'épaisseur 2000 Å indentés par les mêmes charges utilisées des le cas du silicium amorphe (a-Si) d'épaisseur 1000 Å.

Contrairement au premier type d'échantillon, ces empreintes du 2<sup>ème</sup> type d'échantillon présentent pratiquement le même aspect pour toutes charges utilisées (Fig.IV.5).

Ces échantillons, dans leur totalité, ne présentent ou ne contiennent pas de fissures. Le phénomène d'extrusion n'a été observé que dans le cas de la charge 30 gf. Il n'est pas si important que celui observé dans l'échantillon a-Si (1000 Å) pour une charge de 20 gf.

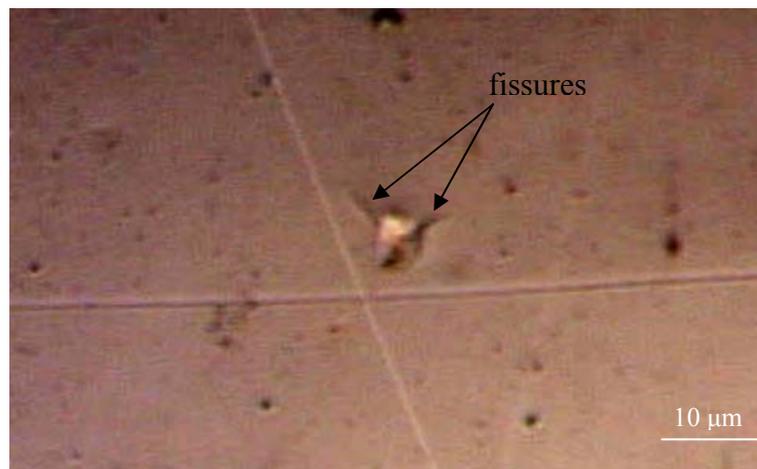


Fig.IV.11 : Micrographie optique de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté avec une charge de 20 gf pour 100 indentations.

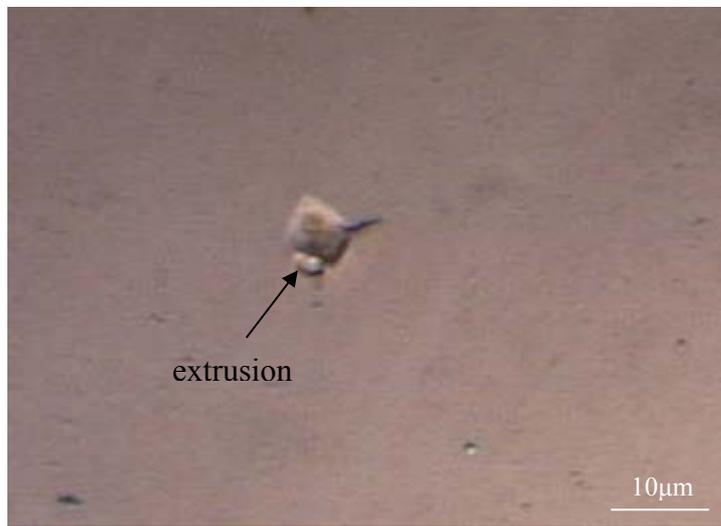


Fig.IV.12 : Micrographie optique de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté avec une charge de 30 gf pour 100 indentations.

## **IV.3.2 Caractérisation des échantillons par microspectroscopie raman**

### **IV.3.2-1 La couche a-Si indentée avec une charge de 5 gf pour 50 et 100 indentations**

De même, les échantillons d'épaisseur 2000 Å et indentés ont été caractérisés par la microspectroscopie raman. Nous avons utilisé 3 charges : 5, 20 et 30 gf.

La figure IV.13 représente les spectres raman de la couche a-Si indentée avec une charge de 5 gf pour 50 et 100 indentations. L'identification des pics de ces deux spectres montre la formation des mêmes phases rencontrées dans le cas des échantillons de 1000 Å d'épaisseur. L'augmentation du nombre d'empreintes ne fait qu'augmenter l'intensité des pics, signifiant que les phases formées deviennent plus importantes. Néanmoins pour cette faible charge le silicium amorphe subsiste : présence de deux bandes raman à 350 et 480  $\text{cm}^{-1}$ . La charge est si faible pour induire une cristallisation de a-Si.

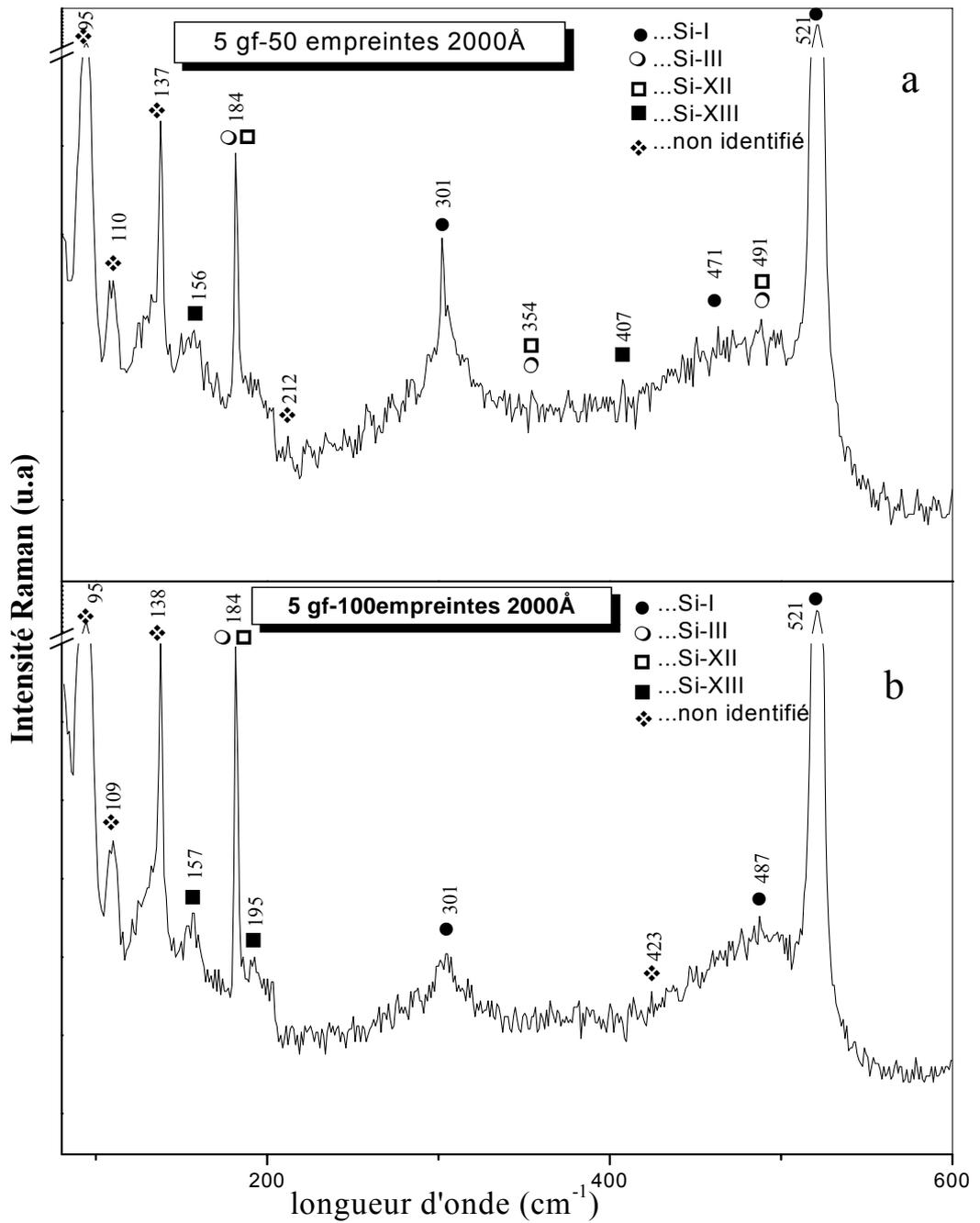


Fig.IV.13 : Spectre micro-raman de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indented pour une charge 5 gf pour 50 et 100 indentations.

Des deux spectres précédents, nous avons remarqué que le nombre d'empreintes n'a pas un effet considérable sur les transformations de phase. De ce fait, nous avons choisi d'étudier les échantillons indented par les charges 20 et 30 gf pour uniquement 100 empreintes. Donc ce cas la surface à étudier est importante en dimension.

### IV.3.2-2 La couche a-Si indentée avec une charge 20 gf pour 100 indentations

La figure IV.14 représente le spectre raman de la couche a-Si indentée avec une charge de 20 gf pour 100 indentations.

Le spectre raman, de l'échantillon indenté par une charge de 20 gf et 100 empreintes, montre que les bandes raman correspondant au silicium amorphe disparaissent. Ceci est probablement dû à une cristallisation de a-Si. En plus ce spectre montre la formation des mêmes phases d'intensité plus ou moins différentes que le cas de la microindentation avec 5 gf pour 50 et 100 indentations.

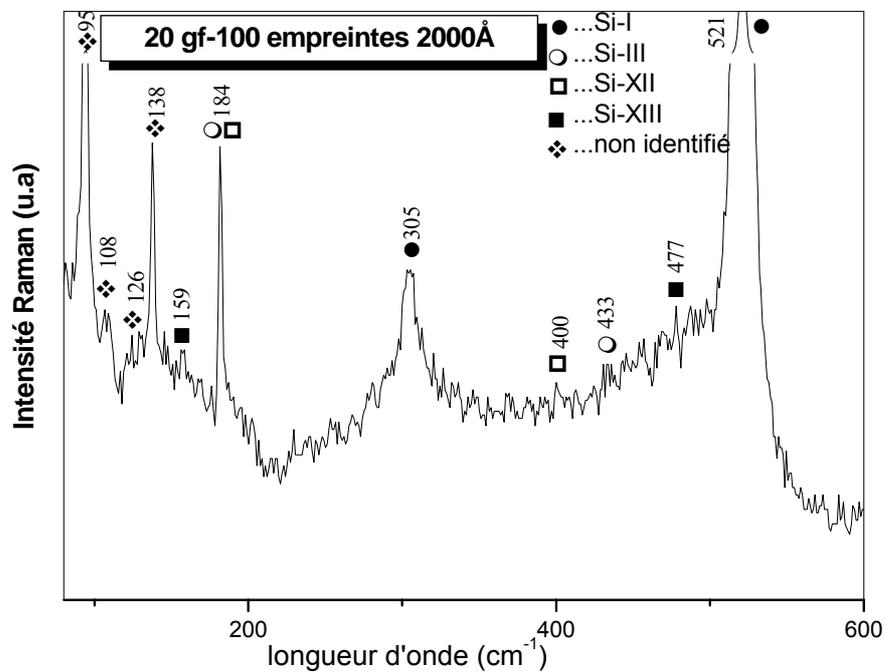


Fig.IV.14 : Spectre micro-raman de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté par une charge 20 gf pour 100 indentations.

### **IV.3.2-3 La couche a-Si indentée avec une charge de 30 gf pour 100 indentations**

La figure IV.15 représente le spectre raman de la couche a-Si indentée avec une charge de 30 gf pour 100 indentations.

Le spectre raman de l'échantillon indenté par une charge de 30 gf pour 100 indentations renferme presque le même nombre de pics. Seulement, nous constatons l'apparition de trois pics à 205, 488 et 500  $\text{cm}^{-1}$  que nous considérons importants.

Le pic à 488  $\text{cm}^{-1}$ , combiné à l'intensité du pic 184  $\text{cm}^{-1}$  montre que la phase bc8 (Si-III) devient plus importante. Ceci rend l'apparition du pic à 500  $\text{cm}^{-1}$ , spécifique à la phase Hexagonal diamant (Si-IV), inattendue. En effet, les deux phases bc8 (Si-III) et r8 (Si-XII) sont caractérisées par des entropies trop élevées, elles sont considérées comme des phases métastables. Normalement à la pression ambiante, elles doivent disparaître, mais leurs fortes liaisons de covalence font qu'elles subsistent encore. La présence de la phase Hexagonal diamant (Si-IV) est significative de leur disparition [101].

Un résultat important semble être obtenu. Il réside dans la présence du pic à 205  $\text{cm}^{-1}$ , qui est caractéristique du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous une forme polycristallin. Sachant que nos couches minces de silicium amorphe contiennent une concentration d'azote comprise entre 20 et 30 %, nous pouvons alors penser que la microindentation a conduit à la formation de ce composé à savoir  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

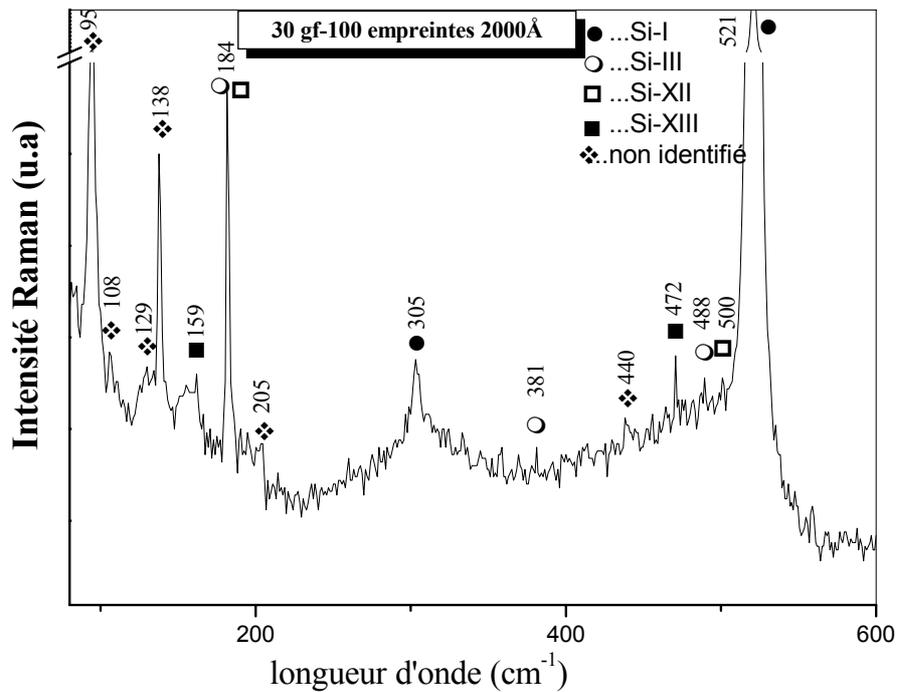


Fig.IV.15 : Spectre micro-raman de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté pour une charge 30 gf pour 100 indentations.

### IV.3.3 Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X

Nous avons caractérisé, par diffraction des rayons X, uniquement les couches minces indentées d'épaisseur 2000 Å.

#### IV.3.3-1 La couche a-Si indentée avec une charge 5 gf pour 50 indentations

La figure IV.16 représente le spectre de la diffraction des rayons X de la couche a-Si indentée avec une charge de 5 gf pour 50 indentations. Ce spectre, renfermant plusieurs raies, nous a permis d'identifier les phases suivantes : bc8 (Si-III), Si-IV, r8 (Si-XII), Si-XIII. Il concorde parfaitement bien avec celui obtenu par microspectroscopie raman du même échantillon, à l'exception de la présence de la phase hexagonal diamant (Si-IV). Cette phase a été détectée par la diffraction des rayons X car la surface analysée par cette technique est très grande que celle caractérisée par microspectroscopie raman. Cette dernière est de l'ordre de  $1\mu\text{m}^2$ .

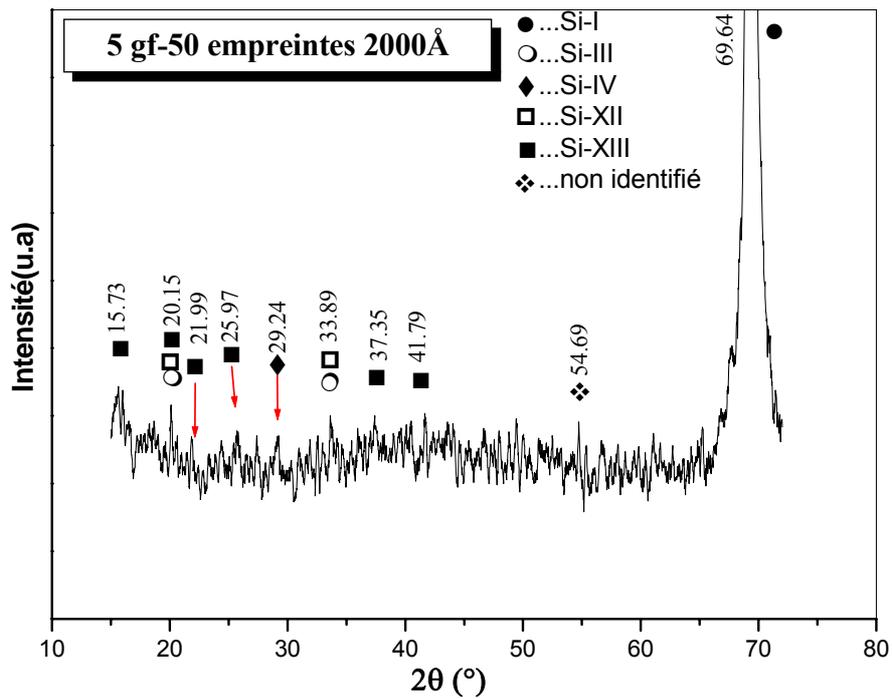


Fig.IV.16 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté pour une charge 5 gf pour 50 indentations.

#### IV.3.3-2 La couche a-Si indentée avec une charge de 5 gf pour 100 indentations

La figure IV.17 représente le spectre de la diffraction des rayons X de la couche a-Si indentée avec une charge de 5 gf pour 100 indentations.

Le spectre diffraction des rayons X ne diffère pas trop de celui de l'échantillon précédent. Un fait marquant de ce spectre est la diminution trop importante de l'intensité de la raie (400) du silicium monocristallin. Ce résultat reste inexpliqué.

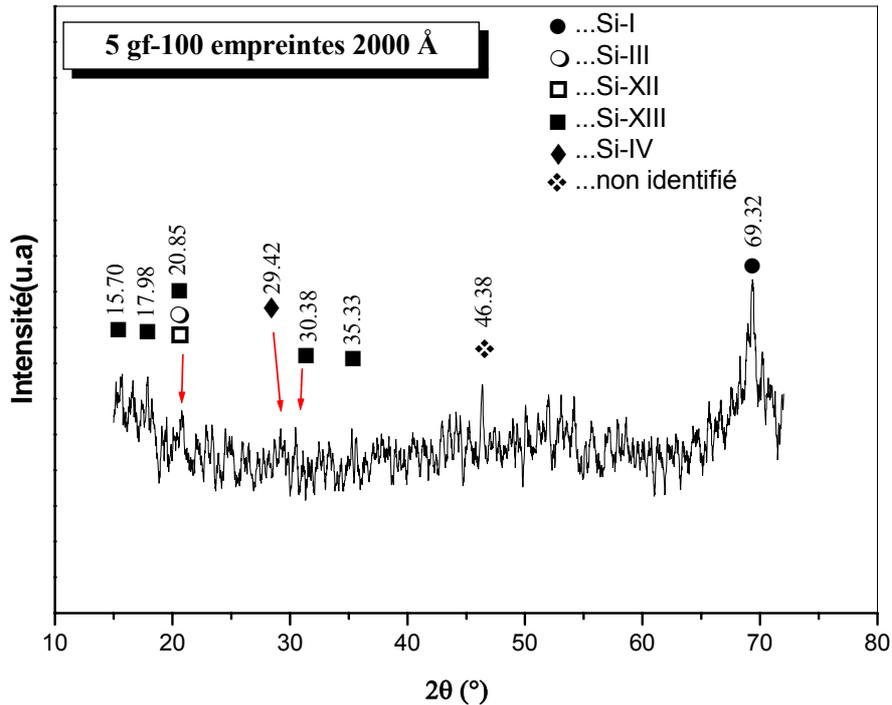


Fig.IV.17 : Spectre diffraction des rayons X de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté pour une charge 5 gf pour 100 indentations.

### IV.3.3-3 La couche a-Si indentée avec deux charge de 20 gf et 30 gf pour 100 indentations

La figure IV.18 représente les spectres la diffraction des rayons X de la couche a-Si indentée avec une charge de 20 et 30 gf pour 100 indentations. Les deux spectres sont presque identiques, montrant les mêmes phases déterminées par micro-raman. Ils renferment la raie à 28,45° spécifique à la raie (111) du silicium de structure cubique diamant. Ce là est significatif de la cristallisation du silicium amorphe.

L'apparition de la raie à 29.74°, caractéristique de la phase Si-IV, et la disparition de la raie à 33.19° (raie de la phase Si-III, Si-XII) (Fig.IV.18b) montrent que la phase de structure hexagonal croît au détriment des deux autres. Cette compétition entre les raies 29.74° et 33.19° a été évoquée dans la littérature [101]. Ce même phénomène est rencontré dans le cas de la faible charge (Fig.IV.16, Fig.IV.17). Une diminution considérable de l'intensité de la raie 69.17° a été aussi observée dans le cas de l'échantillon 30 gf pour 100 indentations. Cette intensité reste toujours important dans le cas l'autre échantillon. Ceci peut être expliqué par la dimension des

échantillons caractérisés. En effet la surface analysée de l'échantillon 20 gf pour 100 indentations est beaucoup plus grande que les autres.

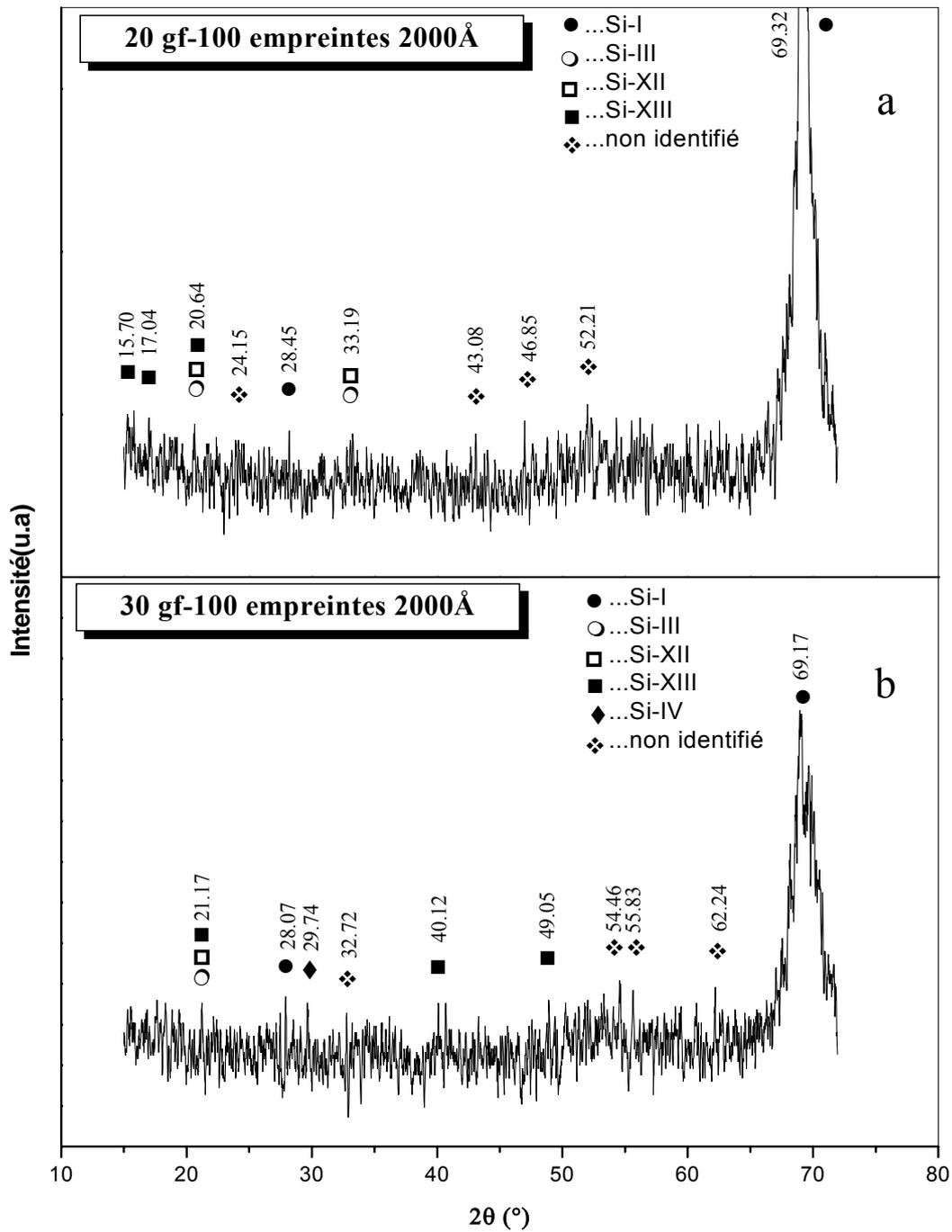


Fig.IV.18: Spectre diffraction des rayons X de l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté pour une charge 20 et 30 gf pour 100 indentations.

#### IV.4 Effet des procédés du dépôt

Les propriétés mécaniques du film dépendent non seulement de sa nature physico-chimique mais aussi du procédé de dépôt. Dans cette partie nous avons essayé d'étudier, d'une façon qualitative, l'effet des procédés de dépôt sur les transformations de phase dans les couches minces de silicium amorphe.

Pour ce faire nous avons choisi, en plus de la technique CVD, la pulvérisation ionique pour préparer les couches minces de silicium amorphe d'épaisseur 2000 Å. Les échantillons élaborés par pulvérisation ionique ont été indentés avec deux charges 15 et 20 gf pour uniquement 50 empreintes.

Les spectres raman, donné par les figures IV.19, montrent que les couches amorphes indentées avec les mêmes conditions ne se comportent pas de la même manière :

- ◆ Le nombre des pics raman est plus important dans le cas du procédé CVD.
- ◆ L'intensité des pics, montrant l'importance des phases formées, est beaucoup plus remarquée dans le procédé CVD.
- ◆ absence totale de la phase Si-III dans le procédé pulvérisation ionique. Il y a uniquement la formation des Si-III, Si-XII.
- ◆ cristallisation du silicium amorphe dans les deux cas de procédé.

A ce stade de l'expérimentation, nous remarquons que les couches indentées avec des charges différentes se comportent de la même manière, c-à-d l'effet de charges n'est pas vraiment important que dans le cas du procédé CVD (Fig.IV.20).

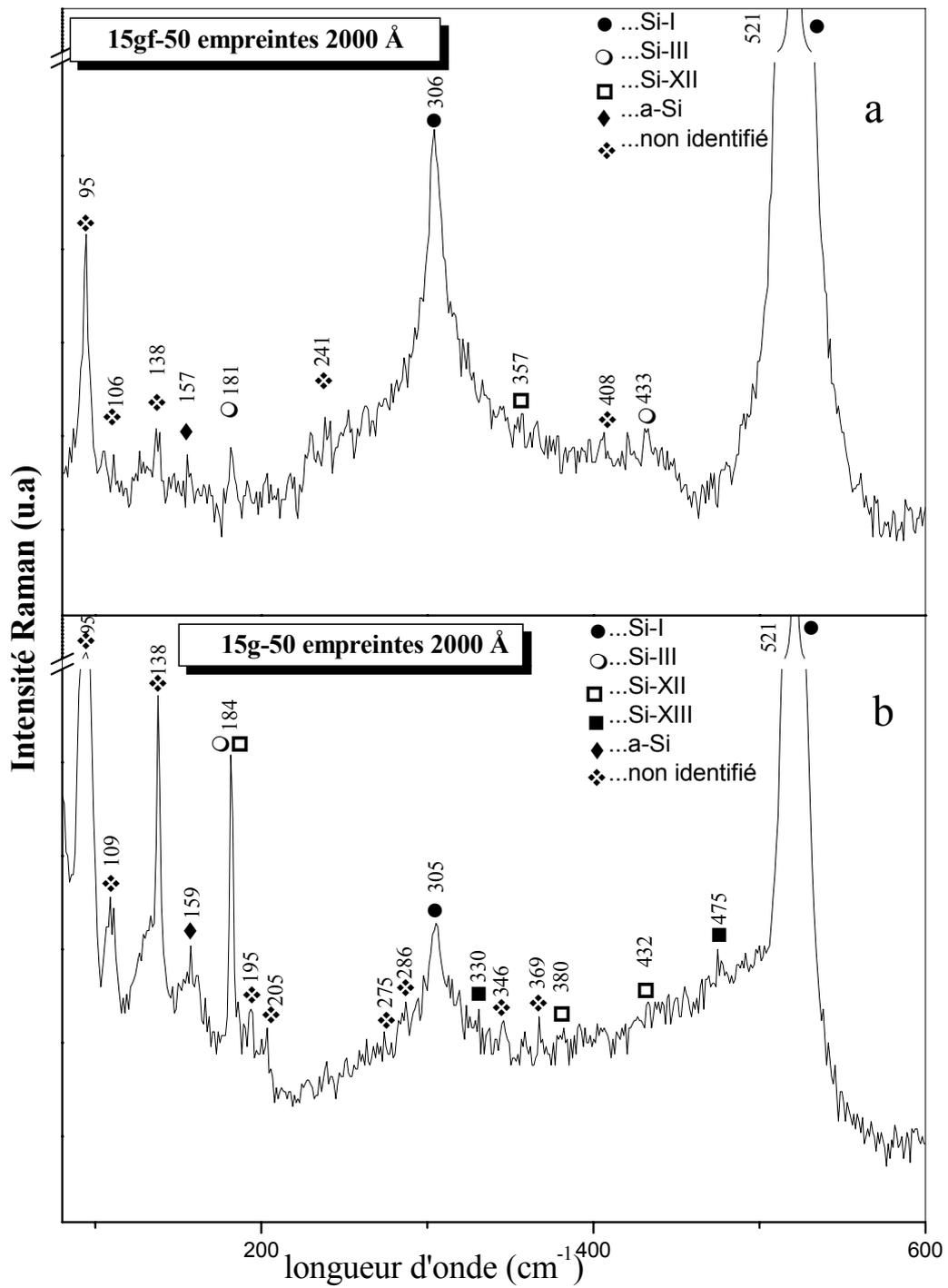


Fig.IV.19: Spectre micro-raman des l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin indenté avec une charge 15 gf pour 50 indentations  
a) pulvérisation ionique.  
b) CVD.

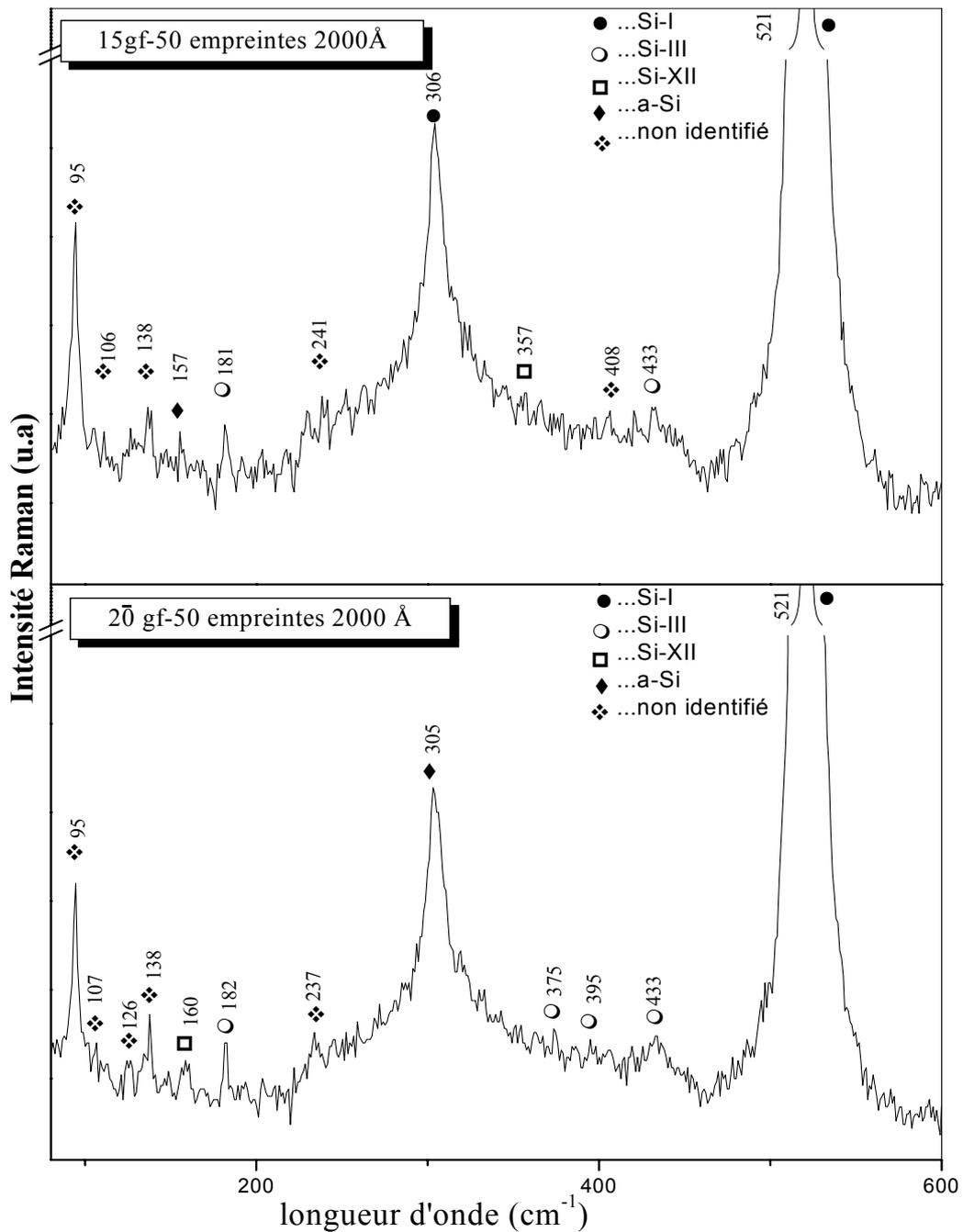


Fig.IV.20 : Spectre micro-raman des l'échantillon a-Si (2000 Å)/ silicium monocristallin (pulvérisation ionique) indenté pour une charge 15 et 20 gf pour 50 indentations.

Pour avoir une étude complète sur l'effet des procédés de dépôt, sur les transformations de phase dans les couches minces, d'autres séries d'expérience sont nécessaires.

## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

---

Au cours de ce travail de mémoire de magistère, nous avons étudié les transformations de phase par micro-indentation des couches minces de silicium amorphe.

Les couches minces a-Si, d'épaisseur 1000 et 2000 Å, ont été déposées par CVD sur du silicium monocristallin. La diffraction électronique a montré que les couches préparées sont complètement amorphes : aucune phase cristalline n'est présente. Ces échantillons ont été indentés par différentes charges (5, 15, 20 et 30 gf) et pour deux nombres d'empreintes 50 et 100. Leur caractérisation a été réalisée à l'aide de la microscopie optique, la microspectroscopie Raman et la diffraction des rayons X.

L'effet de l'épaisseur des couches minces a été étudié. La microscopie optique a montré un phénomène d'extrusion très important dans les couches d'épaisseur 1000 Å. Ce phénomène est indésirable pour les applications pratiques. L'analyse par microspectroscopie Raman a révélé que pour les deux épaisseurs considérées les mêmes phases se sont formées après micro-indentation. Leur importance est beaucoup plus liée à la charge et au nombre d'empreintes. Pour toutes les charges, à l'exception de la charge 30 gf, les phases Si-III et Si-XII semblent être des phases très stables à la température ambiante. Dans le cas de la plus grande charge (30 gf), la phase Si-IV a été détectée. Elle croît au détriment des phases citées précédemment. Ceci a été confirmé par la compétition entre les raies à 29° (phase Si-IV) et à 33° (phase Si-III ou Si-XII).

La microspectroscopie Raman a montré que d'une part l'extrusion entraîne un phénomène d'amorphisation lié à la relaxation des contraintes et d'autre part qu'une cristallisation des couches minces de silicium amorphe s'est produite à la température ambiante.

La caractérisation de quelques échantillons par la diffraction des rayons n'a fait que confirmer les résultats obtenus par l'analyse micro-raman à savoir : i) identification des mêmes phases formées, ii) confirmation de la cristallisation du silicium amorphe par l'apparition du pic à 28° caractéristique du silicium cristallin.

Au cours de ce travail, nous avons réalisé une étude préliminaire sur la microindentation des couches minces de a-Si préparées par différents procédés. Les résultats obtenus ont montré que la méthode de dépôt a un effet considérable sur les transformations de phase dans le silicium.

## REFERENCES

---

- [1] W.E.Spear et P.G.Le Comber, Sol.Stat.Commun.**17**, 1193, (1975)
- [2] M. S. Aida, Thèse de doctorat d'état, Univ.Constantine (1994)
- [3] P. Münster, Thèse de doctorat d'état, Univ.Rennes (2001)
- [4] A. Attaf, Thèse de doctorat d'état, univ.Constantine (2003)
- [5] R. Bisaro, J. Magariño, N. Proust et K. Zellama, J. Appl. Phys., **59**, N° 4, 1167 (1986)
- [6] M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser et G. D., Phys. Rev. B1, N° 6, 2632 (1970)
- [7] K. .Mirouh, Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Univ.Poitiers (1985)
- [8] D. Thien Hai, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de France (2002)
- [9] P. Chabloz, Thèse de doctorat, EPFL, Univ.Lausanne (1996)
- [10] Père Roca i Cabarrocas, Thèse de doctorat, Univ.Paris VII (1988)
- [11] J. B. Chevrier, Thèse de doctorat, Univ.Paris VII (1993)
- [12] D. Mengaraglia, Thèse de doctorat, Univ.Paris VI (1987)
- [13] F. Le Bihan, Thèse de doctorat, Univ.Aix-Marseille III (1999)
- [14] M. Sarret, A. Liba, L. Bihan, P. Joubert et B. Fortin, J. Appl. Phys.**76**, N° 5, .5492 (1994)
- [15] M. Cathelinaud, Thèse de doctorat, Univ.Aix-Marseille III (2006)
- [16] M. H. Brodsky, K. Weiser et G. D. Petit, Phys. Rev. B1, 2632 (1970)
- [17] A. Richard, Thèse de doctorat, Univ.Paris VI (1995)
- [18] R. Behrisch, R. Wittmmak. J. Phys. Rev.**55**, N° 6, 3255 (1968)
- [19] B. Chapman, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de France (1980)
- [20] D. A. King et M. G. Wells J. Phys. Rev.**18**, N°9, .245 (1974)
- [21] A. Fontell et E. Arminen, .J. Phys. Rev.**48**, N° 6, 2504 (1969)
- [22] M. Bendahan, Thèse de doctorat, Univ. Aix-Marseille III (1996)
- [23] P. Krulevitch, A. P. Lee, P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton et M. A. Northrup, Micro electro mechanical systems, **5**, N°4, 270 (1996)
- [24] G. Turban, Thèse de doctorat, Univ. Nantes (1981)
- [25] C. Genzel, W. Reimers, J. Appl. Phys.**78**, N° 15, 404 (1999)
- [26] J. Bloem et L. J. Giling « Mechanisms of the chemical vapour deposition

- of silicon », Current Topics in materials science (E.Kaldis, éd.),**1**, North-Holland Publishing Company (1978)
- [27] T. O. Sedgwick, P. D. Agnello, D. N. Ngoc, T. S. Kuan et G. Scilla, *J. Appl. Phys.*, **58**, N° 17, 1896 (1991)
- [28] C. Cobianu, P. Cosmin, R. Plugaru, D. Dascalu et J. Holleman « On the thermal decomposition of the silane in the hot wall LPCVD reactor », Extended Abstracts of the 189<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Los Angeles,**66**, 976 (1996)
- [29] T. I. Kamins « Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon », *J. Appl. Phys* **42**, N°11, 4357(1971)
- [30] R. O. Dusane, S. R. Dusane, V. G. Bhide et S. T. Kshirsagar, *J. Appl Phys* **63**, N°16, 2201(1993)
- [31] D. François, Thèse de doctorat d'état, Ecole Polytechnique de France (2000)
- [32] A. R. Middy, J. Guillet, J. Perrin, A. Lloret et J. E. Bourée « Hot-wirechemical vapour deposition of polycrystalline silicon films », 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, **2**, 1704 (1995)
- [33] D. Peiró, J. Bertomeu, C. Voz, J. M. Asensi, J. Puigdollers et J. Andreu « Preliminary results on the first polycrystalline silicon solar cell deposited by hot-wire CVD at 225°C. », 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition(PVSEC '97), Barcelona, Spain, juil, 1428 (1997)
- [34] H. N. Wanka, M. B. Schubert, A. Hierzenberger et V. Baumung « Prospects of microcrystalline silicon from hot-wire CVD for photovoltaic applications », 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC 97), Barcelona, Spain, 1003 (1997)
- [35] J. Guillet, A. R. Middy, J. Huc, J. Perrin, B. Equer et J. E. Bourée « Hot-wire CVD of polycrystalline silicon films on glass substrates », 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC 97), Barcelona, Spain, 1475 (1997)
- [36] B. A. Scott, R. M. Plecenik et E. E. Simonyi, *J.Appl.Phys.* **39**, N°1, 73 (1981)
- [37] Z. M. Qian, H. Michiel, A. Van Ammel, J. Nijs et R. Mertens « Preparation of high quality and tunable band gap hydrogenated amorphous silicon by homogeneous-CVD (HOMOCVD) », Conference Record of the 20<sup>th</sup> Conference Photovoltaic, Las Vegas, 288 (1988)
- [38] M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki et J. I. Nishizawa, *J. Appl. Phys. Japanese.* **7**, N°11, 1332 (1968)

- [39] A. Yamada, S. Nishida, M. Konagai et K. Takahashi, Extended Abstract of the 18<sup>th</sup> Conf on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 217 (1986)
- [40] A. Ishitani, M. Kanamori et H. Tsuya « Epitaxial growth of silicon with Hg-Xe lamp light irradiation », *J. Appl. Phys.* **57**, N° 8, 2956 (1985)
- [41] J. I. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima et T. Urisu « Synchrotron radiation excited Si epitaxial growth using disilane gas source molecular beam system », *J. Appl. Physics* **58**, N° 24, 2776 (1991)
- [42] R. E. Rocheleau, S. S. Hegedus, W. A. Buchanan et S. C. Jackson. *J. Appl. Phys.* **51**, N° 2, 133 (1987)
- [43] D. François, A. Pineau, A. Zaoui, *J. Appl. Phys.* **66**, N° 10, 156 (1995)
- [44] R. J. Stephenson, *Mechanics and Properties of Matter*, *J. Appl. Phys.*, **22**, 246 (1960)
- [45] B. Bhushan, "Nanomechanical properties of solid surfaces and thin films", *Handbook of Micro/Nano Tribology*, CRC Press, New York, 322 (1995)
- [46] M. Ohring, *J. Appl. Phys.*, **45**, 1102 (1992)
- [47] M. F. Doerner, W.D. Nix, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **83**, 225 (1988)
- [48] P. L. Duc, Thèse de doctorat, Univ. Lille (1999)
- [49] J. Lemaitre, J. L. Chaboche, *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, Paris (1996)
- [50] W. D. Nix, *Metallurgical Transactions* , **20**, 2217 (1989)
- [51] R.W. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **95**, 211 (1966)
- [52] M. F. Doerner, W.D. Nix, *J. Mat. Phys.*, **74**, 601 (1986)
- [53] M. Stadtmüller, *Journal of Electrochemical Society*, **55**, 3669 (1992)
- [54] L. Doucet, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1996)
- [55] M. Saran, R. Cox, C. Martin, G. Ryan, T. Kudoh, M. Kanasugi, J. Hortaleza, M.H. Ibnabdeljalil, M. Murtuza, D. Capistrano, R. Roderos et R. Macaraeg, *International Reliability Physics*, *J. Appl. Phys.*, **45**, 225 (1998)
- [56] B. Li, T.D. Sullivan, T.C. Lee, D. Badami, *Microelectronics Reliability*, *J. Appl. Phys.*, **56**, 365 (2004)
- [57] M. A. Hussein, J. He, *J. Appl. Phys.*, **69**, 1562 (2005)
- [58] G. G. Stoney, *J. Appl. Phys.*, **12**, 172 (1990)
- [59] P. A. Flinn, D.S. Gardner, W.D. Nix, *J. Appl. Phys.*, **46**, 689 (1987)
- [60] K. Röhl, *Microelectronics Reliability*, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3224 (1976)
- [61] G. E. Henein, W. R. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **78**, 6395 (1983)

- [62] H. Buckle, *J. Appl. Phys.*, **85**,125 (1965)
- [63] B.V. Mott, Micro-indentation hardness testing, *J. Appl. Phys.*,**12**, 257 (1956)
- [64] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, The mechanical properties of wear resistant coatings. Part 2: experimental studies and interpretation of hardness, *Thin Solid Films*,**157**,51(1987)
- [65] R. Bigot, Thèse de doctorat, Univ.Lille1 (1995)
- [66] J. Alexis, Thèse de doctorat, Univ.Toulouse (2000)
- [67] G. Farges, D. Degout, *J. Appl. Phys.*, **81**, 1578 (1991)
- [68] A. Iost, R. Bigot, L'essai de dureté Vickers : application aux revêtements, *Matériaux et Techniques*, hors série, 31 (1996)
- [69] Y. Tirupataiah, G. Sundararajan, *Metall. Trans.*, **22**, N° 10, 2375 ( 1991)
- [70] J. B. Davis, H. C. Cao, G. Bao, A.G. Evans, *Acta Materiala*, **39**, 1019 (1991)
- [71] H. Buckle, L'essai de microdureté et ses applications, *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, **90**, 1456 (1960)
- [72] D. Chicot, Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de surface, Mémoire d'habilitation à diriger des recherches (HDR), Univ.Lille1 (1996)
- [73] Y. G. Gogotsi, A. Kailer et K. G. Nickel, *Mat. Res. Innovat.*,**1**,3 (1997)
- [74] K. J. Kingma, C. Meade, R. J. Hemley, H. K. Mao et D. R. Velben, *Science* **259**, 666 (1993)
- [75] G. Behrens, G. W. Dransmann et A. H. Heuer, *J. Am.Ceram. Soc.***76**, 1025 ( 1993)
- [76] D. R. Clarke, M. C. Kroll, P. D. Kirchner, *Phys.Rev.Lett.***60**, 2156 (1988)
- [77] G. Behrens, G. W. Dransmann , *J. Am.Ceram. Soc.***76**, 1025 (1993)
- [78] G. Lucazeau et L. Abello, *J. Mater. Res.***12**, 2262 (1997)
- [79] A. Kailer, Y. G. Gogotsi et K. G. Nickel, *J. Appl. Phys.* **81**, 3057( 1997)
- [80] J. Z. Hu et I. L. Spain, *Solid State Commun.***51**,263 (1984)
- [81] R. H. Wentorf , J. S. Kasper, *J. Appl. Phys.* **81**, 338 (1963)
- [82] J. Crain, G. J. Ackland, J. R. Maclean, *Phys. Rev.***B50**, 13043 (1994)
- [83] Y. X. Zhao, F. Buehler, J. R. Sites, *Solid State Commun.***59**, 679 (1986)
- [84] C. S. Menoni, J. Z. Hu et I. L. Spain, *Phys. Rev. B* **34**, 362 (1986)
- [85] S. B. Qadri, E. F. Skelton et A. W. Webb, *J. Appl. Phys.***B54**, 3609 (1983)
- [86] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, *Phys. Rev. B***48**, 9883 (1993)
- [87] G. M. Pharr, W. C. Oliver, R. F. Cook, *J. Mater. Res.***7**, 961 (1992)
- [88] I. V. Gridneva, Y. V. Milman et V.I. Trefilov, *J. Appl. Phys.*, **25**,177 (1972)

- [89] Y. G. Gogotsi, M. S. Rosenberg, A. Kailer et K. G. Nickel, in Tribology Issues and Opportunities in MEMS, edited by B. Bhushan, 431. Kluwer Academic Publ., The Netherlands (1998)
- [90] A. Kailer, Y. G. Gogotsi et K. G. Nickel, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **49**, 225 (1998)
- [91] R. J. Kobliska, S. A. Solin, M. Selders, R. K. Chang, R. Alben, M. F. Thorpe et D. Weaire J. Appl. Phys., **45**, 725 (1972)
- [92] M. Hanfland et K. Syassen, High Pressure Research, J. Appl. Phys., **11**, 242 (1990)
- [93] Y. Sakamoto, P. Entel, J. Hafner, W. W. Schmahl, K. G. Nickel et A. Kailer, J. Appl. Phys., **19**, 856 (1999)
- [94] R. J. Kobliska et S. A. Solin, J. Appl. Phys., **74**, 3799 (1973)
- [95] G. Weill, J. L. Mansot, G. Sagon, C. Carlone et J.M. Besson, Semicond. Sci. Technol., J. Appl. Phys., **68**, 280 (1989)
- [96] H. Richter, Z. P. Wang et L. Ley, J. Appl. Phys., **26**, 625 (1981)
- [97] X. S. Zhao, Y. R. Ge, J. Schroeder et P. D. Persans, J. Appl. Phys., **73**, 2033 (1994)
- [98] J. G. Hernandez, G. H. Azarbayejani, R. Tsu et F. H. Pollak, J. Appl. Phys., **43**, 1350 (1985)
- [99] P. Puech , F. Demangeot et P. Sergio Pizani, J. Mater. Res., **19**, 4 (2004)
- [100] J. il. Jang, M.J. Lance, S. Wen, T. Y. Tsui et G. M. Pharr, J. Mater. Res., **88**, 2652 (2005)
- [101] Ge. Daibin, PhD Thesis, Univ. Drexel (2004)

## *Abstract*

---

This work concerns the phase transformations, induced in thin amorphous silicon layers, by microindentation.

The silicon layers, 1000 and 2000 Å in thickness, were deposited by CVD (Chemical Vapor Deposition) method onto single-crystal silicon substrate.

Microindentation tests, for various loads and various numbers of prints, were carried out on these samples. These layers, thus indented, were characterized by raman microspectroscopy, x-rays diffraction and optical microscopy.

The results showed that silicon phases, of structure other than the diamond cubic structure, were obtained. Their number and their importance depend on the thickness and test conditions of microindentation tests. The effect of the deposition processes on the phase transformations in silicon was studied.

**Key words:** Thin amorphous silicon layers, Microindentation, Raman Microspectroscopy, Optical microscopy, X-rays diffraction, Phase transformations.

## الملخص

الهدف من هذا البحث يتمحور حول التحولات الطورية في الشرائح الرقيقة للسليكون الابلوري (a-Si) تنتج بعد ااحداث أثر في العينة.

للشرائح الرقيقة للسليكون الابلوري ذات السمك 1000 Å و 2000 Å رسبت بطريقتين (C.V.D) فوق حامل عازل من السليكون الابلوري.

العينات المتأثرة بفعل المؤثر من رتبة الميكرومتر، بكتل مختلفة و عدد المؤثرات مختلف أستعملنا من أجلها التقنيات التالية:

\* مطيافية الأشعة السينية .

\* مطيافية رامان .

\* المجهر الضوئي .

النتائج المتحصل عليها بينت الاطوار المتشكلة للسليكون ذو البنية المخالفة للبنية الماس، عدد الاطوار المتشكلة و أهميتها مرتبطان بالشروط تحضير التأثيرات و سمك الشرائح الرقيقة للسليكون الابلوري (a-Si) , مدى تأثير طرق الترسيب على التحولات الطورية في للشرائح الرقيقة للسليكون الابلوري قد عني بالدراسة.

### الكلمات المفتاحية :

✓ الشرائح الرقيقة.

✓ لسليكون الابلوري.

✓ طريقة الترسيب (C.V.D).

✓ مطيافية رامان.

✓ مطيافية الأشعة السينية.

✓ المجهر الضوئي.

## *Résumé*

---

Ce travail de mémoire de magistère porte sur les transformations de phase induites par microindentation des couches minces de silicium amorphe.

Ces couches d'épaisseur 1000 et 2000 Å ont été déposées par la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) sur un substrat de silicium monocristallin.

Des essais de microindentation, pour différentes charges et différents nombres d'empreintes, ont été effectués sur ces échantillons. Ces couches, ainsi indentées, ont été caractérisées par microspectroscopie Raman, diffraction des rayons X et microscopie optique.

Les résultats obtenus ont montré que des phases de silicium, de structure autre que la structure cubique diamant, ont été formées. Leur nombre et leur importance dépendent des conditions des tests d'indentation et des épaisseurs des couches a-Si. L'effet des procédés du dépôt, sur les transformations de phase dans le silicium, a été étudié.

**Mots Clés :** Couches minces de silicium amorphe, Microindentation, Microspectroscopie Raman, Microscopie optique, Diffraction des rayons X, Transformations de phase.