

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

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

OPTION : METALLURGIE

THEME

**Elaboration et Etude des Couches Minces du Carbure de
Silicium**

Par MAHDJOUB SAADIA

Soutenu le : 02/12/2010

Devant le jury :

Président :	Z. Ouili	Prof.	Université Mentouri Constantine
Rapporteur :	N. Boukheit	Prof.	Université Mentouri Constantine
Examineur :	B.Boudine	M. C. A.	Université Mentouri Constantine
	K.Mirouh	Prof.	Université Mentouri Constantine

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce mémoire.

Je tiens à remercier mon encadreur Mr Nahmane Boukheit, Professeur à l'université de Mentouri de Constantine, pour m'avoir confié ce sujet et pour ses précieux conseils, sa compréhension et son soutien moral.

Mes vifs remerciements vont à Mr Mirouh kamel, Professeur à l'université mentouri de Constantine, qu'il trouve ici toute l'expression de ma gratitude pour m'avoir guidé dans ce travail. Je le suis sincèrement reconnaissante pour toutes ses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Sa disponibilité, sa modestie et son expertise m'ont été très précieuses, ma reconnaissance pour toute son aide précieuse et je lui dis merci d'avoir accepté d'être dans mon jury.

Je remercie Mr Ouili Zeineddine Professeur à l'université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie, sincèrement Mr Boudine Boubekour, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine d'avoir accepté d'être membre dans mon jury.

A ma mère

A mon père

A mon mari Ghoulem Allah

A ma fille Yara Djoud

A mes sœurs

A mes frères

A ma belle famille

A mes amies

Radya

Nassima

Assma

SOMMAIRE

Introduction Générale

CHAPITRE 1 : Généralités sur le carbure de silicium

I.1 Historique	1
I.2 Polyttypisme dans le SiC	2
I.2.1 Carbure de silicium cubique.....	4
I.2.2 Carbure de silicium hexagonal.....	5
I.2.2 a- Structure cristalline du polytype 4H-SiC.....	5
I.2.2 b- Structure cristalline du polytype 6H-SiC.....	6
I.3 Stabilité relative des polytypes	8
I.4 Propriété du carbure de silicium	9
I.5 Application	10
I.5-1 Application hautes température.....	10
I.5.2 Applications dans l'électronique de puissance.....	11
I.5.3 Applications micro-ondes.....	11
I.6.Méthodes d'élaboration	11
I.6.1 La pulvérisation cathodique.....	11
I.6.1-1 Pulvérisation DC.....	12
I.6.1-2. Pulvérisation radio- fréquence RF.....	13
I.6.1.3 Pulvérisation magnétron.....	14
I.6.1.4 Pulvérisation réactives.....	14
I.6.1-5 Implantation ionique.....	14
I.6.2 les Méthodes basées sur le dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	17
I.6.2-1 Dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle CVD.....	17
I.6.2-2 Dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma PECVD.....	19
I.6.2-3 Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD.....	20
I.6.2-4 Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD.....	20
I.6.2-5 Dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud HWCVD.....	21
I.6.2-6 Dépôt chimique en phase vapeur homogène HOMOCVD.....	21
I.6.2-7 Dépôt chimiques en phase vapeur assistée par lumière Photoassisted CVD.....	22
I-7 L'ablation laser	22
I-7.1 Principe de l'ablation laser : Pulsed Laser Deposition (PLD).....	22

CHAPITRE II : TRAITEMENT THERMIQUE ET CRISTALLISATION

II-1 Introduction	26
II-2 Cristallisation :(recuit classique)	26
II-2-1 Théorie de la nucléation.....	26
II-2-2 Thermodynamique de la nucléation.....	27
II-3 cristallisation en phase solide	29
II-3-1 Recuit thermique conventionnel	29
II-3-2 Recuit rapide	30
II-3-2-1 L'interaction laser-matière (interaction thermique).....	30
II-3-2-2 Approche macroscopique de l'interaction laser- solide.....	31
II-4 Les mécanismes de recuit laser	32
I-4 -1 Hypothèse thermique	32
II-4 -2 Hypothèse plasma	32
II-4 -3 Étude de la réflectivité	32
II-5 Les différents paramètres durant la cristallisation laser	34
II-5-1 L'effet de la densité d'énergie laser	34
II-5-2 Effet du nombre d'impulsion laser.....	36
II-6 Epitaxie	39
II-6-1 Epitaxie en phase solide.....	39
II-6-2 Epitaxie en phase liquide.....	39
II-7 Cas de carbure de silicium	40
II-7-1 Etude de la réflectivité mise en évidence de la phase liquide.....	41

CHAPITRE III : Les méthodes de caractérisation et les techniques expérimentales

III.1 Introduction	45
III.2 Dépôt des couches minces de carbure de silicium	45
III.2.1. Techniques expérimentales utilisées.....	45
III.2.1.1 La pulvérisation cathodique Magnétron.....	45
III.2.1.2. Groupe de dépôt	46
III.2.1.3 La nature et préparation des substrats.....	46
III.2.1.4 Conditions expérimentales : (nos conditions de dépôt).....	47

III.3 Techniques de caractérisation	47
III.3.1 Diffraction des rayons X.....	47
III.3.1.1 Production des rayons X.....	48
III.3.1.2 Loi de Bragg.....	49
III.3.1.3 Exploitation des diffractogrammes	51
III.3.1.4 Positions angulaires des raies de diffraction.....	51
III.3.1.5 Intensité de raies de diffraction	51
III.3.1-6 Configuration de mesure.....	51
III.3.1.7 le calcul de la taille des grains.....	52
III.4 Techniques de caractérisations Optiques.....	53
II.4.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR).....	53

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction.....	56
V.2 .Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X.....	56
V.2.1 cristallisation en phase solide.....	56
IV.2.1.1. Echantillon non irradié par le laser.....	56
IV.2.1.2. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 200 mJ/cm ²	57
IV.2.1.3. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 280 mJ/cm ²	58
IV.2.1.4. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 280 mJ/cm ² caractérisé par le DRX en incidence rasante	61
IV.2.2 .Cristallisation en phase liquide.....	62
IV.2.2.1. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 500 mJ/cm ²	62
IV.2.2.2. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 720 mJ/cm ²	63

IV.2.2 .Echantillon irradié par une densité d'énergie de 600 mJ/cm ² pour 1tir laser.....	66
IV.2.2.4. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 600 mJ/cm ² pour 10tirs laser.....	67
IV.2.2.5. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 800 mJ/cm ²	69
IV.2.2.3. Echantillon déposé à 460°C et irradié par une densité d'énergie de 1,3 J/cm ²	70
IV.2.2.3. Echantillon déposé à 460°C et recuit par micro-onde	72
IV.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge	73

Conclusion

Résumé

INTRODUCTION

Depuis les années cinquante la technologie des semi-conducteurs joue un rôle Extrêmement important dans notre vie quotidienne. L'intérêt porté aux semi-conducteurs est dû à leurs utilisations dans certaines industries : microélectronique, optoélectronique et photovoltaïque. Ces matériaux semblent aussi d'une importance capitale pour les industries du futur, l'un de ces semi-conducteurs est le carbure de Silicium (SiC).

La question qu'il faut se poser "pourquoi le choix du SiC ?". La réponse : c'est le

Matériau du futur qui nous a fait grogner au souvenir des premiers temps du GaAs (Arséniure de Gallium). Il y a plus de 30 ans que les gens utilisent cette expression pour le GaAs et ce n'est que récemment que ce matériau a su s'imposer dans son marché. C'est une histoire que la communauté du SiC souhaite à tout prix éviter. La motivation pour travailler sur le SiC concerne les marchés pour lesquels le silicium a atteint les limites imposées par la nature (et non par la technologie). Aucun nouveau type de matériau ne permettra de dépasser les simples lois de la physique, même si beaucoup ont encore du mal à l'admettre. C'est cette idée rassurante qui encourage à continuer face aux immenses difficultés technologiques que représentent le SiC. De plus, il est également rassurant de constater que, malgré les différences par rapport au silicium, une partie importante des propriétés chimiques du SiC s'apparentent à celles de ses deux constituants bien connus. En s'attaquant au SiC, les scientifiques disposent déjà d'une grande richesse de techniques qui, moyennant quelques raffinements, peuvent être utilisées pour fabriquer des dispositifs et des capteurs de tous type.

C'est peut-être cela, plus que tout le reste qui a suscité l'intérêt de la communauté des Chercheurs.

Le carbure de Silicium (SiC) est un matériau semi-conducteur appartenant à la famille Des grands gaps (larges bandes interdites). L'appartenance à cette famille lui confère des potentialités très convoitées dans l'électronique de haute puissance, haute température et haute fréquence. Le SiC n'existe pas comme un simple cristal mais comme une famille de cristaux appelés polytypes. Les différents polytypes ne diffèrent pas par le nombre d'atomes de silicium ou de carbone mais par la façon dont ces atomes sont arrangés en couches. Les polytypes sont nommés en fonction de la périodicité de ces couches. Par exemple, l'un des plus connus est appelé 6H-SiC, cela signifie un réseau de type hexagonal composé de la répétition périodique d'un motif de 6 couches Si+C. Au total, il existe plus de 200 polytypes

dont certains ont des périodicités supérieures à 100 couches atomiques. Les propriétés physiques exactes du SiC dépendent de la structure du cristal. Les structures les plus utilisées sont : 6H, 4H et 3C. La structure 3C est la seule structure cubique (elle correspond à la même organisation des atomes que dans le silicium ou le diamant).

La ligne directrice de ce travail concerne la cristallisation des couches minces de carbure de silicium (SiC) par le laser KrF de longueur d'onde 248nm pour différentes densités d'énergie

Le manuscrit s'articulera de la manière suivante :

_ Dans le premier chapitre, un état de l'art et des généralités sur le matériau SiC

seront donnés avec ses propriétés, ses avantages et ses applications.

_ Dans le deuxième chapitre, nous allons étudier les différents mécanismes régissant la cristallisation. Nous insisterons, plus particulièrement, sur la cristallisation rapide par un faisceau laser pulsé.

_ Dans le troisième chapitre, nous exposerons les différentes techniques d'analyse et de caractérisation.

_ Le quatrième chapitre sera consacré essentiellement aux résultats obtenus et leur et discussion.

Chapitre I

Généralités sur le carbure de silicium

Le carbure de silicium est un matériau de grand intérêt sur le plan industriel. Le carbone (C) et le silicium (Si) sont les éléments les plus légers possédant quatre électrons de valence, et donc aptes à former des composés stables (C, Si et SiC).

Nous présentons dans ce chapitre les différents polytypes de carbure de silicium ainsi que ses propriétés et les applications de ce matériau enfin nous nous décrivons les différentes méthodes d'élaboration les plus utilisées pour la réalisation du carbure de silicium.

I.1 HISTORIQUE

Le carbure de silicium (SiC) fut observé pour la première fois en 1824 par le scientifique Suédois Jöns Jacob Berzelius [1]. A ce moment l'a, les propriétés du SiC n'étaient pas connues. Plus tard, Edward Goodrich Acheson, après avoir fait fondre du carbone et des silicates d'aluminium dans un four à arc électrique, découvrit des cristaux brillants et hexagonaux sur l'électrode de carbone. Il nomma alors ces cristaux Carborundum Pensant qu'ils étaient constitués essentiellement de carbone et d'alumine (qui est appelée en minéralogie Corundum). En 1893, c'est donc sous le nom de Carborundum que sa découverte fut brevetée et commercialisée en tant que matériau abrasif [2]. Ce n'est que plus tard qu'il réalisa qu'il s'agissait en fait de carbure de silicium. Par la suite, il utilisa du carbone et du sable fondu. Ce procédé est d'ailleurs toujours utilisé dans une forme améliorée, et connu sous le nom de méthode Acheson. En 1907, la première diode électroluminescente est fabriquée à partir de SiC [3].

Le carbure de silicium n'est pas seulement un matériau synthétique, mais peut se trouver, bien que rarement, dans la nature. En 1904, Ferdinand Henri Moissan le découvrit en Arizona dans le canyon Diablo Météo Crater en examinant des météorites. Comme le SiC requiert des conditions élevées de pressions et de température pour être synthétisé il ne peut uniquement être trouvé à l'état naturel dans les météorites ou les pierres volcaniques comme la kimberlite. En l'honneur de son découvreur, les minéralogistes ont appelé le matériau moissanite, qui est toujours son nom couramment utilisé en joaillerie.

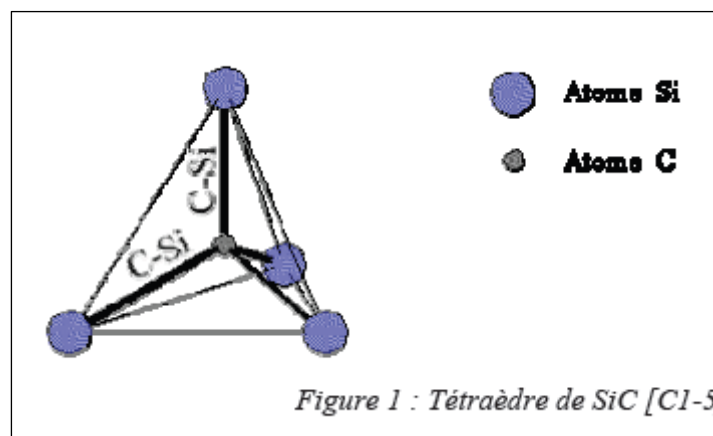
Ce matériau est d'ailleurs réputé pour son éclat et son brillant, qui sont supérieurs au diamant.

A partir de 1950, le carbure de silicium connut un regain d'intérêt grâce à la mise au point d'un procédé de croissance par Lély. Mais la recherche sur ce matériau fut rapidement abandonnée en raison de la taille trop petite des substrats obtenus et elle ne reprit qu'à la fin des années 1970 grâce à l'amélioration des techniques d'élaboration du carbure de silicium.

En 1979, la première LED en carbure de silicium vit le jour. Les composants haute tension apparurent au début des années 1990. L'année 2000 vit notamment la commercialisation de dispositifs en carbure de silicium comme les diodes MESFET.

I.2 Polytypisme dans le SiC

Le carbure de silicium est un cristal constitué d'atomes de carbone et d'atomes de silicium en quantités égales. Le cristal se présente sous forme d'un empilement compact de plans d'atomes de carbone et de plans d'atomes de silicium [4,5,6,7]. L'unité de base (figure 1) est un tétraèdre formé par quatre atomes de silicium (ou de carbone) avec un atome de carbone (ou de silicium) au barycentre. La distance a entre deux atomes premiers voisins est de $1,89 \text{ \AA}$ et celle séparant les seconds voisins est de $3,08 \text{ \AA}$.



Le terme «carbure de silicium» recouvre toutes les formes stoechiométriques de carbone et de silicium existant en phase solide. En pratique, il en existe plusieurs dizaines et on peut toutes les décrire en partant de N bicouches élémentaires SiC constituant chacune un plan hexagonal compact. Un polytype déterminé comprend N bicouches (plans) et ne diffère des autres polytypes que par le détail de la séquence d'empilement des N plans successifs (figure2).

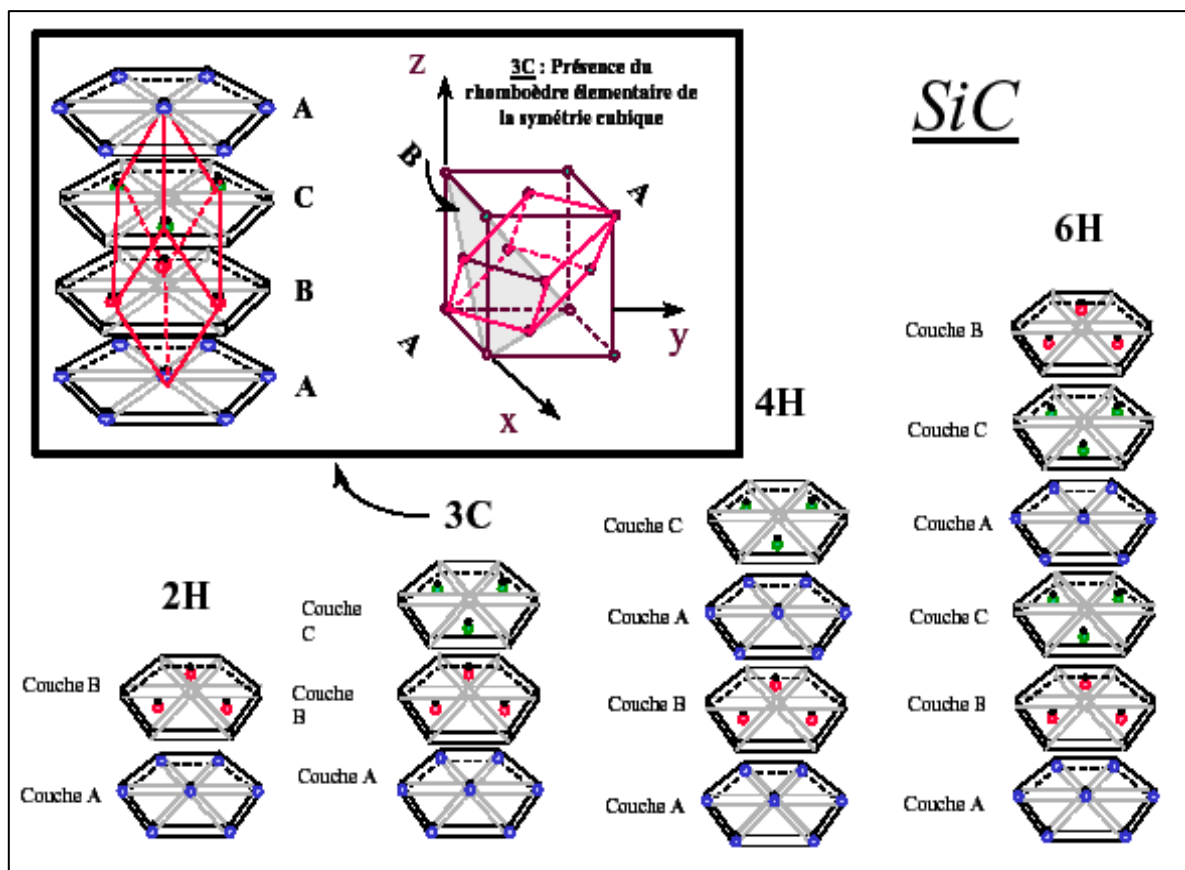


Fig2: Représentation des polytypes 2H, 3C, 4H et 6H [8]

Dans chaque plan, les atomes de silicium (resp. carbone) se trouvent au centre d'un tétraèdre formé par leur partenaire inter couche et par trois atomes de carbone (resp. silicium) situés en position de premiers voisins dans la couche (inférieure ou supérieure) immédiatement adjacente. Seule la position relative des deuxièmes voisins, correspondant au

Mode d'empilement de deux plans consécutifs, peut changer d'un polytype à un autre. La symétrie d'ensemble du cristal dépend donc du nombre N de bicouches successives qui constituent la cellule unitaire. On utilise souvent pour la représenter la notation de Ramsdell « NX » avec :

- N : nombre de bicouches de la cellule,
- $X = C, H$ ou R . Ces lettres précisent la symétrie (cubique, hexagonale ou rhomboédrique).
- Au total, environ 180 polytypes ont été identifiés et, parmi ceux-ci, quatre seulement présentent un intérêt pour les applications dans le domaine de la microélectronique. Ce sont ceux qui ont été les plus étudiés.
 - 2H-SiC qui est de structure wurzite (symétrie identique à celle de GaN),
 - 3C-SiC ou β -SiC qui est de structure cubique (symétrie identique à celle de GaAs),
 - 4H-SiC et 6H-SiC qui sont de structures hexagonales, improprement appelés α -SiC.

I.2.1 Carbure de Silicium cubique

Dans le 3C-SiC, toutes les bicouches ont la même orientation, résultant en une structure de type zinc-blende, avec une séquence d'empilement ABC (ABC...). Le nombre 3 fait référence au nombre de couches électroniques nécessaires à la périodicité du cristal et la lettre C à la symétrie cubique de celui-ci. Elle est connue comme étant le polytype 3C-SiC ou β -SiC. il n'existe en fait qu'un seul polytype de carbure de Silicium appartenant au système cristallin cubique.

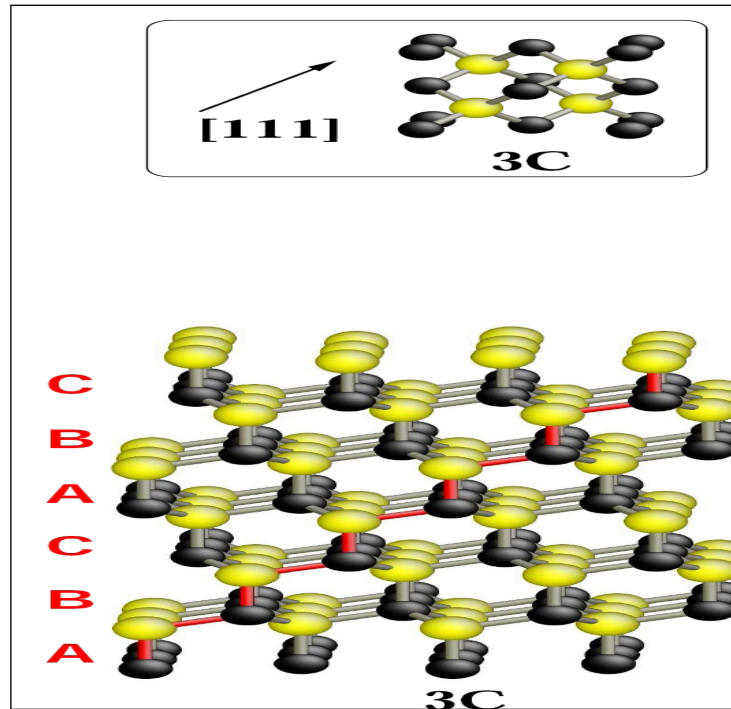
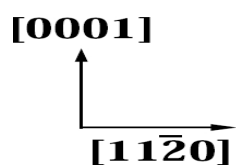


Fig3: Structure cristalline du polytype 3C-SiC [9]

I.2.2 Carbure de Silicium hexagonal

I.2.2.a Structure cristalline du polytype 4H-SiC

Le polytype 4H-SiC, a une périodicité de quatre bicouches caractérisée par une séquence d'empilement ABAC (ABAC...) il possède un nombre égal des sites cubiques et hexagonaux. Les structures hexagonales sont notées α -SiC.



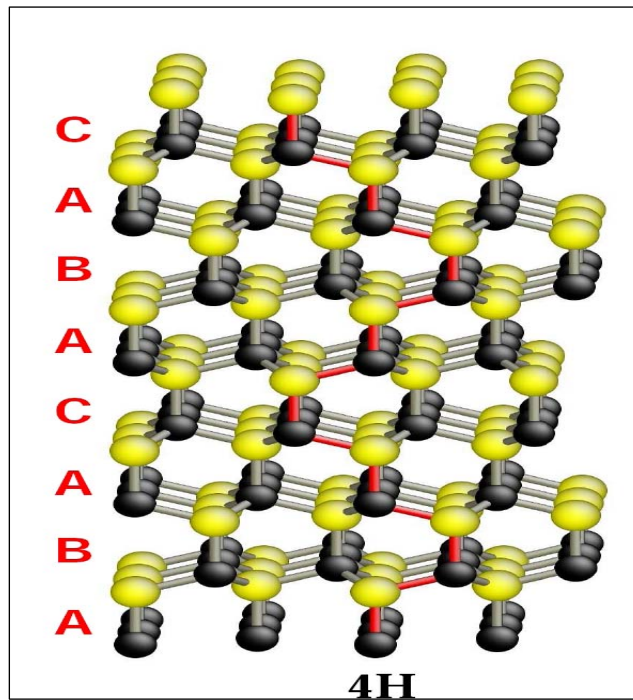


Fig. 4: Structure cristalline du polytype 4H-SiC [9]

I.2.2.b Structure Cristalline du polytype 6H-SiC

Le polytype 6H avec une périodicité de six bicouches et une séquence d'empilement ABCACB (ABCACB...) est présenté dans la figure 5. Le 6H-SiC est composé aux deux tiers de liaisons Cubiques, le tiers restant étant des liaisons hexagonales

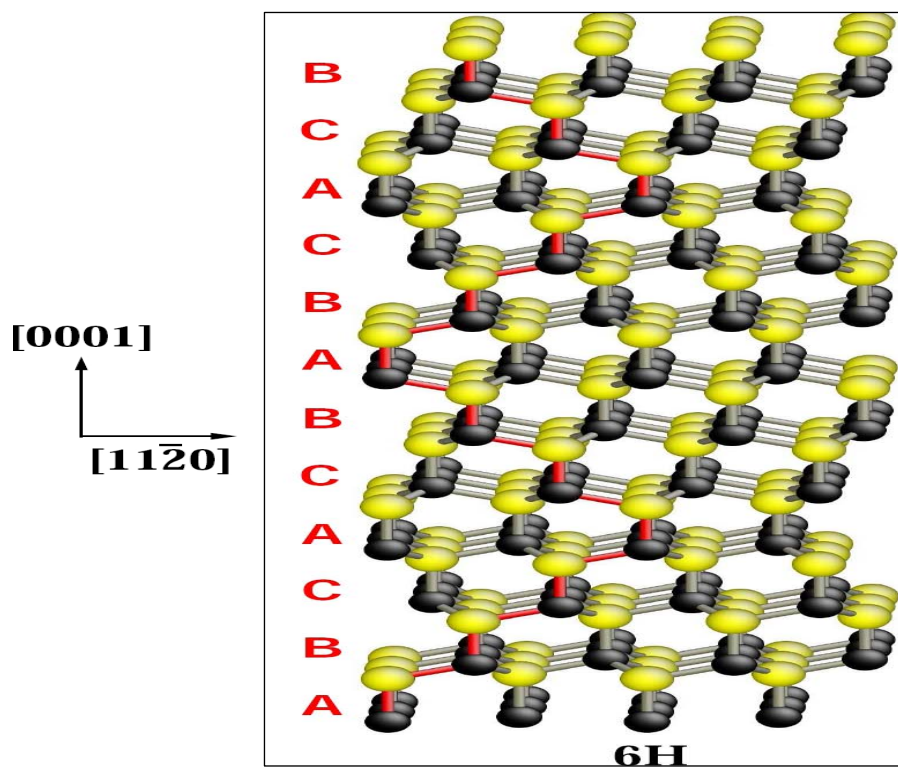


Fig. 5: Structure cristalline du polytype 6H-SiC [9]

Le tableau suivant représente les séquences d'empilement des bicouches SiC pour différents polytypes:

dénomination	empilement
2H-SiC	(AB) (AB)
4H- SiC	(ABCB) (ABCB) (A.....
6H- SiC	(ABCACBA) (AB.....
3C- SiC	(ABC) (ABC)
15R- SiC	(ABCACBCABACBCB)

I.3 Stabilité relative des polytypes

Le diagramme de phase de SiC (ou diagramme de Knippenberg) nous renseigne sur la stabilité relative des différents polytypes de SiC en fonction de la température (fig 6) [10]. Les polytypes a-SiC, autres que le 2H, sont stables à une température égale ou supérieure à

1800°C, le polytype 6H étant le plus stable. Le 3C-SiC se forme hors équilibre sur une très grande gamme de température. Il s'agit du polytype le plus courant à basse température.

A partir de la figure (I-3), nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le polytype SiC-3C apparaît sur toute la gamme de température jusqu'à 2750°C, mais dans des conditions définies comme étant "hors équilibre".
- Au-delà de 1800°C, il se forme préférentiellement un mélange de polytypes 6H et 4H-SiC avec une prépondérance du 6H quand on augmente la température.
- Le polytype 15R apparaît dans une gamme assez restreinte entre 2300 et 2600°C.

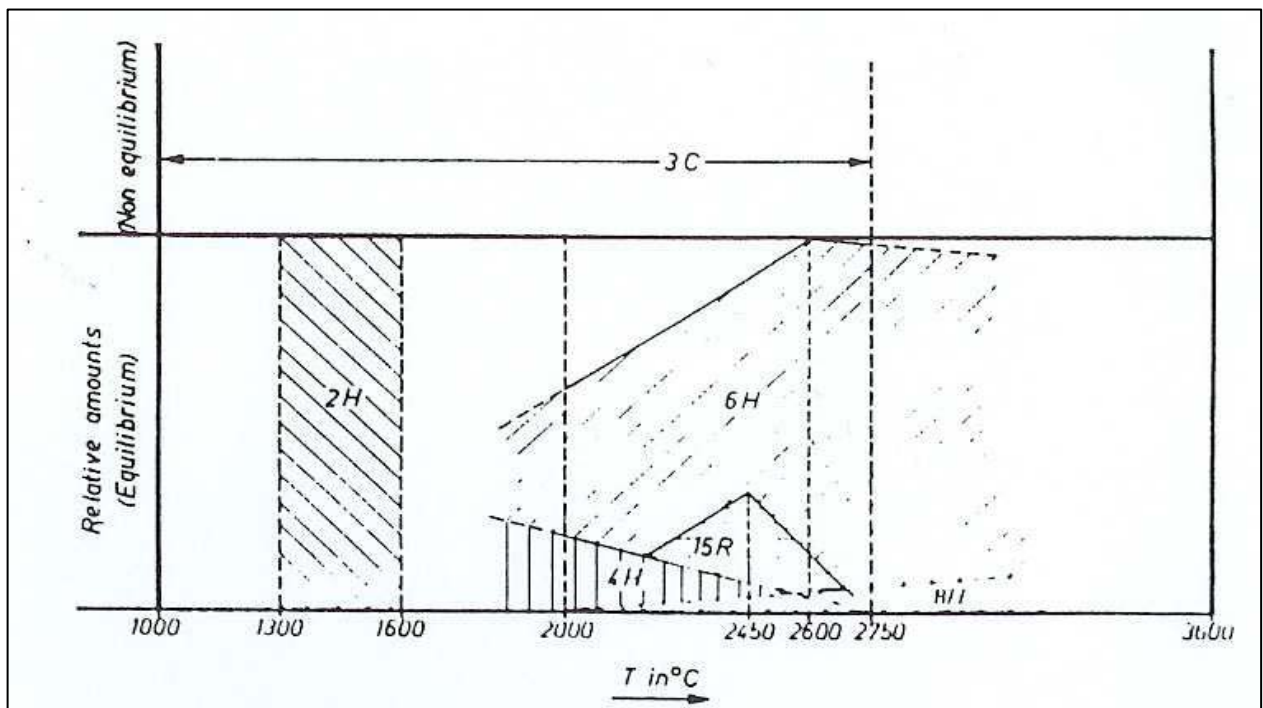


Fig. 6 : Diagramme de Knippenberg montrant la stabilité relative des polytypes de SiC en Fonction de la température.

1.4 Propriétés des carbures de silicium :

Pour évaluer l'intérêt du carbure de silicium en micro-électronique, il est nécessaire de le Comparer aux semi-conducteurs les plus couramment utilisés que sont le silicium et L'arséniure de gallium (tableau I). Les propriétés de matériaux à grand gap en cours de

Développement comme le GaN ou encore au stade du laboratoire comme le diamant ou le ZnO sont également données à titre indicatif.

	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	3C-SiC	Diamant	GaN	ZnO
Gap (eV) (i=indirect; d=direct)	1,1 (i)	1,42 (d)	2,9 (i)	3,2 (i)	2,3 (i)	5,5 (i)	3,39 (d)	3,4 (d)
Champ de claquage à 10¹⁷cm⁻³ (MV/cm)	0,3	0,4	2,5	2,2	4	10	5	?
Mobilité électronique à 10¹⁶cm⁻³ (cm²/V.s)	1500	8500	800	1000	1000	2200	900	200
Vitesse de saturation des électrons *10⁷(cm/s)	1,12	2	2,0	2,0	2,5	2,7	2,7	3
Conductivité thermique (W/cm.K)	1,5	0,5	4,9	4,9	5,0	20	1,3	1.3
Mobilité des trous à 10¹⁶cm⁻³ (cm²/V.s)	600	400	90	115	40	1600	150	5-50

Tableau I: Propriétés physiques à température ambiante des principaux polytypes du SiC Comparées à celles de Si, GaAs, Diamant et GaN [11].

*connu pour sa dureté élevée (13 dans l'échelle de Mohs), il n'est précédé dans ce classement que par le nitrure de bore cubique (BN), le carbure de bore (B4C) et le diamant (duretés de 14 à 15). Cette caractéristique fait du SiC un excellent matériau pour le polissage et qui peut être utilisé dans les outils de coupe. Doté d'un module d'Young et d'une résistance à la

déformation élevée, il présente cependant un caractère fragile marqué de par sa faible résistance à la fissuration.

*Sa stabilité thermique jusqu'à 2400 - 2500°C en atmosphère inerte fait de lui un candidat idéal pour l'élaboration de pièces de structure dans le cas d'application à hautes températures où ses caractéristiques mécaniques sont conservées.

*Très résistant aux acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄), il ne peut être attaqué que par des solutions de sels fondus: Na₂O ou Na₂CO₃, KNO₃, et par HF.

*De même, sa grande résistance à l'oxydation rend possible des applications sous air et à haute température.

*De plus, sa conductivité thermique élevée (146 W.m⁻¹.K⁻¹) lui permet d'être utilisé comme échangeur de chaleur, en particulier lorsque l'utilisation se fait en atmosphère corrosive.

I.5 Applications

La large bande interdite permet au SiC de travailler à de hautes températures avec des Courants et tensions élevés de supporter des densités de puissance importantes, et de réduire Les pertes. Par conséquent, ce matériau est destiné à des applications électroniques en milieu « Hostile » tels que les secteurs militaire et spatial, l'automobile... (DARPA, EPRI).

I.5.1 Applications hautes températures

- ✦ Electronique pour les moteurs de voitures.
- ✦ Electronique pour les moteurs d'avions.
- ✦ Electronique spatiale.
- ✦ Equipement pour la recherche pétrolière.
- ✦ Suivit des réactions chimiques.

I.5.2 Applications dans l'électronique de puissance

- 1-Contrôle des moteurs électriques.
- 2-Asservissements de puissance pour les voitures électriques.
- 3-Actionneurs électroniques.
- 4-Générateur de puissance.
- 5-Lampe ballasts.
- 6-Transporte (ferroviaire..).
- 7-Système de chaleur et de froid.
- 8-Equipements industriels.

I-5.3 Applications micro-ondes

- ✦ Systèmes radars.
- ✦ Systèmes de communication.
- ✦ Systèmes d'émission UHF.
- ✦ Systèmes d'alarme.

I.6 Méthodes d'élaboration

I.6.1 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 considérée 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) développement exponentiel de la microélectronique que la pulvérisation cathodique 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 du porte substrat .
- La densité de courant.
- La géométrie de l'ensemble.
- La présence ou non de champs magnétiques [12-13].

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

I.6.1.1 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 dépôt 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°C – 300°C [14-15-16].

I.6.1.2 Pulvérisation radio- fréquence

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.

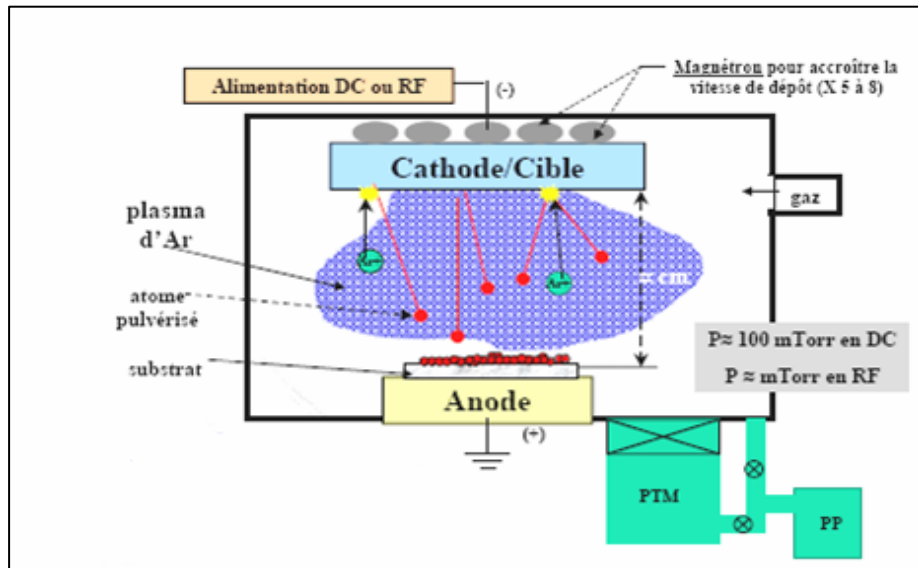


Fig7 : Principe général de fonctionnement de la pulvérisation Cathodique [15].

La cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges accumulées sur la cible. A haute fréquence (généralement 13.56 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 [17].

I.6.1.3 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 [17-18].

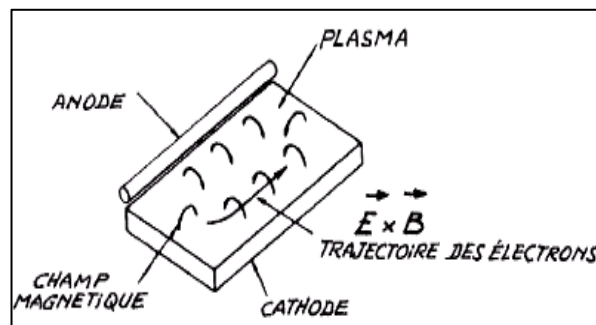


Fig.8 : Illustration du fonctionnement d'une cathode

I.6.1.4 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 stœchiométrie 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 [18].

I.6.1.5 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 (Fig9). 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.10).

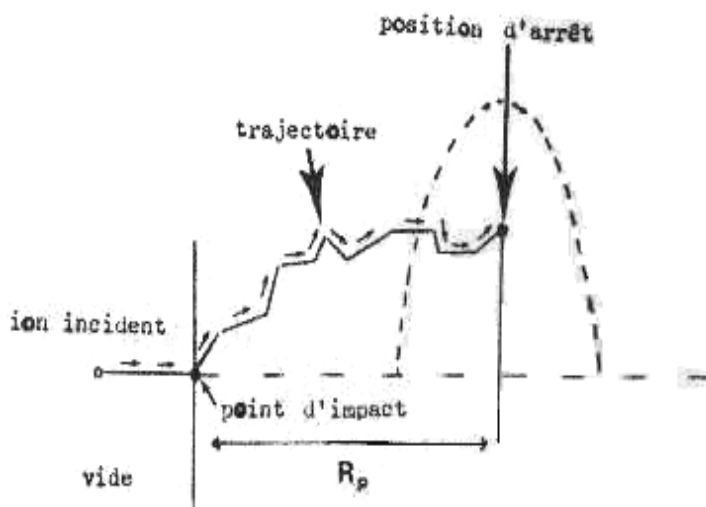


Fig.9 : Trajectoire d'un ion implanté :

- * mouvement réel (fléché)
- * profondeur de pénétration R_p
- * distribution gaussienne d'ions implantés (pointillés)

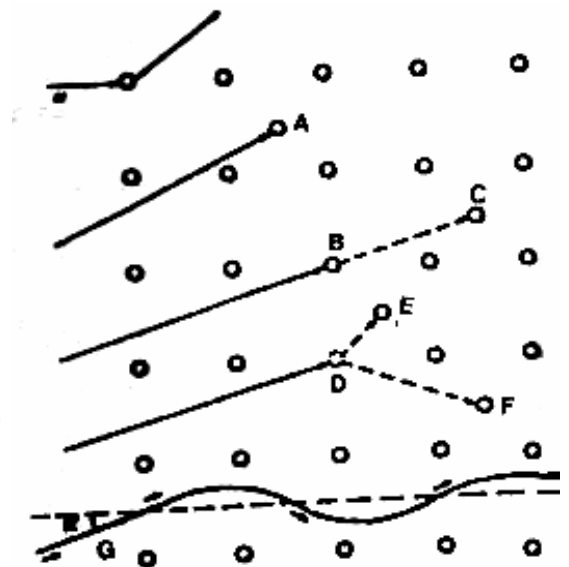


Fig. 10 : sites possibles occupés par ion implanté

- en A ion implanté en position interstitielle.
- en B ion implanté en position substitution.
- en D (lacune), l'ion s'arrête à la position

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.11).
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.12).

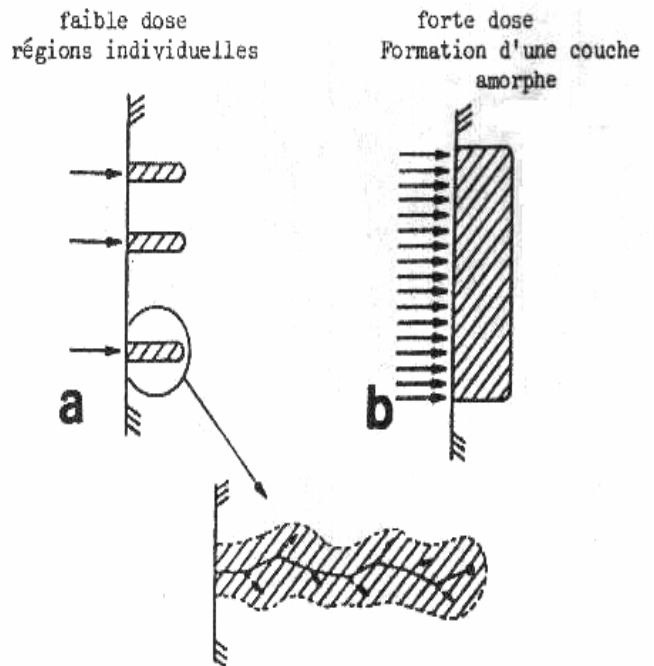
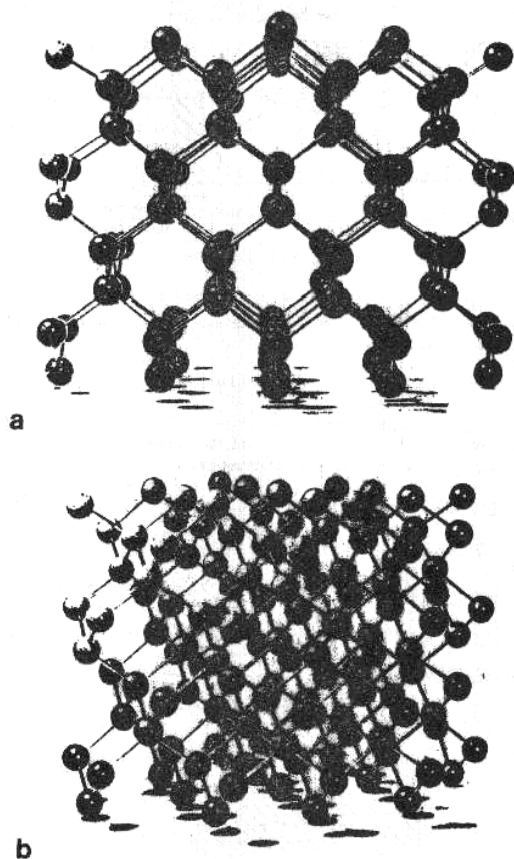


Fig.12:Schéma d'un processus d'amorphisation

fig.11 : 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° de $\langle 110 \rangle$.

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

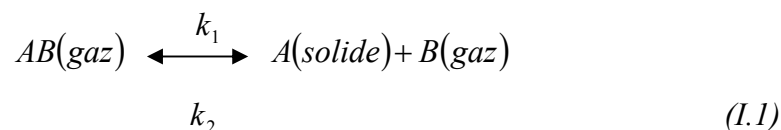
I.6.2 Les méthodes basées sur le dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le terme CVD "Chemical Vapor 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.6.2.1 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. 13

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.

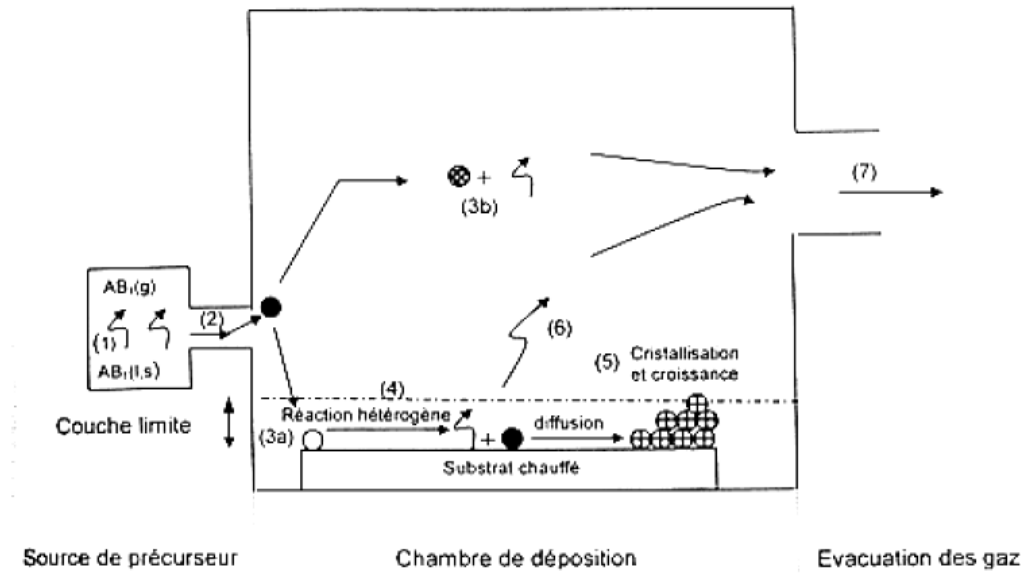


Fig.13: Représentation des mécanismes généraux du dépôt chimique en phase vapeur [20].

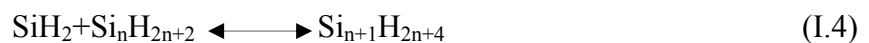
La technique du CVD offre une large gamme de possibilités, Non seulement le type des gaz initiaux peut être très différent, mais également les paramètres comme la pression ou la température dans le réacteur peuvent changer .En outre, plusieurs géométries de réacteur sont utilisées : des fours tubulaires,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

Le gaz les plus couramment utilisés sont le silane (SiH₄) et à un degré moindre le disilane (Si₂H₆) ou le dichlorosilane (SiH₂Cl₂) pour ne mentionner que les plus importants.

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

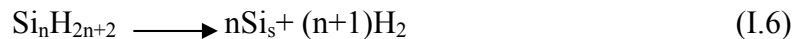


Deux types essentiels de réactions sont à considérer. Les équations 1.3 et 1.4 montrent les réactions qui interviennent en phase gazeuse, que l'on qualifie d'homogènes :



A la température de travail usuelles (aux alentours de 550°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 Si_2 , si la température dépasse 740°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 [21].

I.6.2.2 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 [22] :

- * Stœchiométrie 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 [19].

I.6.2.3 Dépôt chimique 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 poly cristallin (ou poly silicium) 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 [23].

I.6.2.4 Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD

Cette technique a été utilisée à l'origine pour des dépôts CVD de semi-conducteurs, surtout à des températures très élevées autour de **1000°C** [24]. Plus que pour le dépôt du silicium poly cristallin ou amorphe, cette méthode était employé pour la croissance épitaxiale des couches de silicium, ce qui est possible même à des températures autour de **600°C** en utilisant du SiH_2Cl_2 ; et des systèmes de purification de gaz [21-22]. Dans ce cas cependant les vitesses de croissance ne sont plus très grandes ($\approx 1\text{nm}/\text{min}$).

Dans le domaine de fabrication de couches amorphes à environ 600°C , les vitesses atteignent environ $5\text{-}10 \text{ \AA/s}$. Pour déposer directement du matériau poly cristallin, la température doit être au dessus de 680°C , ce qui n'est plus compatible avec des substrats de verre.

I.6.2.5 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 exo diffusion de l'hydrogène. Les problèmes de cette technique sont l'inhomogénéité de dépôt et des phénomènes de pulvérulence souvent observés. Les vitesses n'excèdent en général pas 20 nm/min [25].

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 [25-26-27-28]. 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 [30].

I.6.2.6 Dépôt chimique en phase vapeur homogène HOMOCVD

Cette technique, proposée par Scott et al. [31], 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 ($T_s < 400^{\circ}\text{C}$). A cause de la basse température du substrat, les réactions hétérogènes sont supprimées et la vitesse de dépôt, située entre 2 et 20 \AA/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 $1,6 \text{ eV}$ jusqu'à $2,6 \text{ eV}$ et l'indice de réfraction entre $2,6 \text{ eV}$ et 5 eV [32].

I.6.2.7 Dépôt chimique 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. [33] avec le gaz réactif SiCl_4 et une lampe de mercure à haute pression. Plus tard, d'autres gaz (SiH_4 , Si_2H_6 , SiH_2F_2 [34]) et d'autres sources de lumière comme le laser [35] ou la radiation synchrotron [36] ont été utilisées. Rocheleau et al. [37] 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.7 L'ablation laser

I.7.1 Principe de l'ablation laser

L'ablation laser se caractérise par:

- *Une évaporation congruente des espèces qui permet, en principe, la conservation de la composition de la cible dans le film déposé;
- *Un flux instantané considérable de particules sur le substrat pendant la croissance de la couche (supérieur aux autres méthodes de dépôt);
- *Une énergie cinétique importante des espèces éjectées de la cible (atomes, ions, petites molécules) que l'on peut contrôler en jouant sur les paramètres du laser.

Grâce à ces caractéristiques originales, il est possible de déposer des couches cristallisées, voire mono orientées, à des températures de substrat très inférieures aux températures «communes» de cristallisation. Ainsi, la PLD a acquis ses lettres de noblesse pour la réalisation de couches mono orientées [38].

La PLD s'avère tout aussi adaptée à la réalisation de couches ultra dures telles que les couches de Carbone tétraédrique amorphe (noté dans la suite Ta-C) dont la synthèse nécessite des ions très énergétiques. Au niveau international de nombreux travaux ont été entrepris depuis une vingtaine d'années, d'une part dans le but de comprendre les processus mis en jeu lors de la photo ablation d'une cible massive par un faisceau laser ainsi que les phénomènes de transport des espèces dans le panache (plume) [39,40] et d'autre part, pour optimiser les

conditions de dépôt de films minces [41.42]. Les microsystèmes électromécaniques (désignés par l'acronyme MEMS) sont des structures miniaturisées dotées d'une architecture déformable sous l'influence d'une pression, d'une sollicitation électrostatique, thermique ou magnétique. La technologie MEMS dans le secteur des communications micro-ondes est une activité récente et suscite un large engouement du fait de la nécessité de réaliser des composants accordables dans les domaines radiofréquence et micro-onde. Les MEMS entrent directement en concurrence avec des dispositifs semi-conducteurs. Leurs avantages par rapport à ces derniers résident principalement dans leur moindre encombrement, leur faible consommation et leur comportement linéaire. En revanche, les temps de commutation des MEMS sont relativement élevés (autour de la microseconde). De plus, ces systèmes sont sujets à l'usure et à la fatigue mécanique.

L'amélioration des performances de ces structures impose de travailler avec des matériaux aux propriétés mécaniques et électriques d'une qualité irréprochable dont les conditions de dépôts sont compatibles avec les techniques de fabrication de ces composants. Le dépôt par ablation laser constitue, de part sa versatilité, une solution pour réaliser des couches minces, voire des multicouches, de hautes qualités du point de vue de la structure et des propriétés électriques. Le principe de l'ablation laser consiste à irradier une cible d'un matériau donné (dans notre cas un semi-conducteur carbure de Silicium (SiC)) par un faisceau laser pulsé focalisé. Au-dessus du seuil d'ablation des atomes, des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La fluence du laser (énergie par unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. La puissance peut atteindre quelques dizaines, voir centaines de mégawatts. Le plasma, qu'on appelle en général le panache (en anglais plume), est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau. La température de cristallisation d'une couche mince peut être considérablement réduite par rapport à celle du matériau massif.

Avantages de l'ablation :

- Analyse directe de microéchantillons solides, sans mise en solution préalable;
- Réduction des risques de contamination et du temps de traitement des échantillons;
- Élimination des risques de dilution de l'échantillon sous la limite de détection de la méthode;
- Confinement de l'ablation sur une très petite surface: bonne résolution spatiale de l'analyse.

Inconvénients de l'ablation :

- Fractionnement: enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatils;
- Variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre.

Le dépôt par ablation laser constitue, de part sa versatilité, une solution pour réaliser des couches minces, voire des multicouches, de hautes qualités du point de vue de la structure et des propriétés électriques. Les deux principaux défauts inhérents à l'ablation laser sont la contamination des couches par des particules condensées éjectées pendant l'ablation et l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées sur substrat.

L'optimisation du procédé passe par une compréhension des phénomènes physiques qui peuvent se diviser en trois étapes:

- La pulvérisation de la cible sous l'impact du laser qui conduit à la formation de la couche de Knudsen;
- L'expansion adiabatique de la plume à la fin de l'impulsion laser;
- La « condensation » de la matière évaporée et la croissance de la couche sur le substrat.

De nombreux travaux ont été entrepris depuis une vingtaine d'années, d'une part dans

le but de comprendre les processus mis en jeu lors de la photo ablation d'une cible massive par un faisceau laser ainsi que des phénomènes de transport des espèces dans le panache [43.44] et d'autre part, pour optimiser les conditions de dépôt de films minces [41].

Chapitre II

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les différents mécanismes régissant la cristallisation des couches minces amorphes déposées sur un substrat.

Nous insisterons, plus particulièrement, sur la cristallisation rapide par un faisceau laser pulsé.

II.2 Cristallisation

Un objectif important des études sur le matériau poly cristallin est d'arriver au matériau possédant les meilleures propriétés électriques, c'est-à-dire les caractéristiques se rapprochant le plus de celles du matériau monocristallin.

Le principe de la cristallisation d'un matériau amorphe consiste en fait, à fournir suffisamment d'énergie aux atomes de la couche déposée de manière à ce qu'ils puissent s'arranger selon le réseau cristallin. Dans un matériau amorphe et au cours de la cristallisation le système passe de l'état amorphe métastable à l'état cristallin stable.

Du point de vue phénoménologique, il apparaît des germes cristallins dans la phase amorphe qui, s'ils atteignent une taille critique N_C , croissent spontanément jusqu'à leur coalescence pour former les grains .donc Il se produit deux phénomènes lors de la cristallisation La nucléation (apparition des germes) et La croissance des grains.

Ces deux phénomènes sont soumis à deux cinétiques différentes qui sont dépendantes de la température.

II.2.1 Théorie de la nucléation

La nucléation est importante dans les transformations de phases, elle a été étudiée tout au long du 20^{ème} siècle.

La nucléation est un phénomène immense à étudier, couvrant des transformations telles que la condensation, cristallisation et beaucoup d'autres. Il s'agit de l'édification d'amas (fig. 14) présentant une structure ordonnée et bien définie. Cette agglomération ordonnée d'atomes ou de molécule est due aux forces existantes entre ces entités constitutives, elle peut se réaliser grâce aux fluctuations structurales liées à l'agitation thermique.



Fig. 14: Formation d'amas, au cours d'une fluctuation thermique

Les structures successives se caractérisent par des variations dans l'énergie libre. Un premier stade donne une énergie de nucléation très élevée, au fur et à mesure que les germes se forment cette énergie baisse.

La nucléation est l'apparition de très petits cristaux qui ne se produisent pas toujours instantanément dès que les conditions physiques requises sont atteintes. L'apparition se produit souvent avec un certain retard appelé « temps d'incubation » qui dépend de la température.

La formation des germes peut également être liée à une stimulation mécanique telle que friction, vibration, ... Enfin, les germes peuvent être le produit d'ensemencement délibéré, c'est la nucléation hétérogène. En l'absence de ces germes « artificiels », la nucléation qui ne peut compter pour se produire que sur des fluctuations structurales « thermiques » serait homogène.

II.2.2 Thermodynamique de la nucléation

La théorie classique de la nucléation s'est édifiée au long de nombreux travaux s'appuyant sur ceux de Gibbs.

Pour la première fois, Gibbs a postulé l'existence d'une barrière cinétique résultante de la nécessité d'assembler un noyau de taille suffisante pour donner une réduction de l'énergie libre pour laquelle la croissance puisse débuter. En 1926 Volmer, Weber, Becker et Doring ont établi un modèle de nucléation, qui est encore largement répandu de nos jours, généralement désigné sous le nom de la théorie classique de nucléation (CNT : Classical Nucleation Theories). C'est un modèle qui assigne une énergie au noyau basé sur des quantités

thermodynamiques d'équilibre. Celle-ci inclut la différence d'énergie libre entre l'ancienne et la nouvelle phase, et l'énergie exigée pour créer la surface entre le noyau et la phase parente. Quand le silicium amorphe est chauffé à une certaine température, les atomes se réarrangent pour former de petits embryons cristallins. Pour évaluer la probabilité pour qu'un embryon d'une certaine taille soit formé, on se base sur l'énergie libre de Gibbs ΔG donnée par la relation suivante : D'un point de vue thermodynamique, le processus de formation des petits embryons cristallin s'accompagne d'une réduction de l'énergie libre du système donnée par :

$$\Delta G = a \sigma r^2 - b \Delta G_V r^3 \quad (\text{II.1})$$

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

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

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

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

Qui conduit à :

$$r_c = - 2 \sigma / \Delta G \quad n_c = 4 \pi r_c^3 N_V / 3$$

Et

$$\Delta G_C = 16\pi\sigma^3/3(\Delta G_V)^3 \quad (\text{II.2})$$

r_c est le rayon critique de l'embryon,

n_c est le nombre d'atomes dans cet embryon,

N_V est le nombre d'atomes par unité de volume.

Par contre, ceux dont le rayon est plus grand que r_c sont stables car ils sont accompagnés par une diminution de ΔG

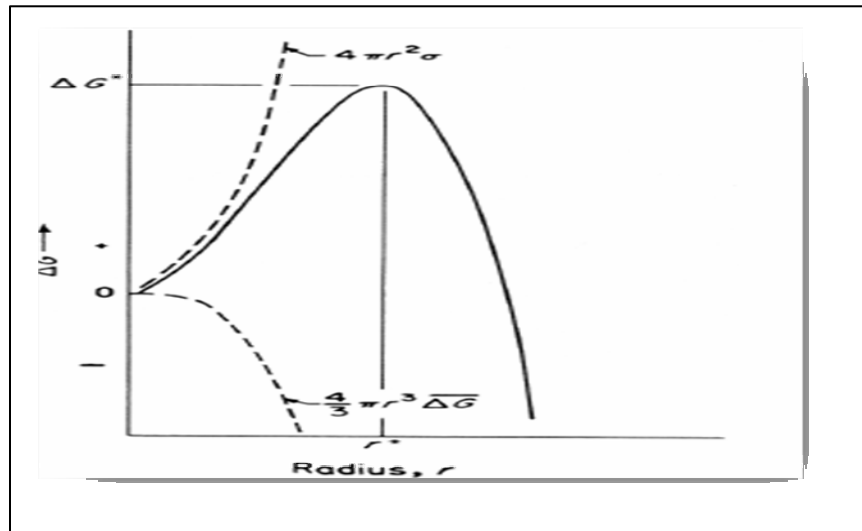


Fig.15: Variation de G pour une particule sphérique en fonction de son rayon. [45]

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

$$I_N = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{KT}\right) \quad (\text{II.3})$$

II.3 Cristallisation en phase solide

II.3.1 Recuit thermique conventionnel

Est appelé typiquement "SPC" (solide phase cristallisation).les substrat sont placés dans un four à des températures généralement supérieures à 500°C .Pendant une période allant de plusieurs minutes à quelques heures suivant la température et le type de couche amorphe a recuire. La couche amorphe et le substrat sont portés à la même température. Le chauffage est généralement assuré par des résistances chauffantes placées autour d'une enceinte. Cette technique a l'avantage de pouvoir traiter uniformément un grand nombre de plaques en même temps. Les temps de nucléation et de croissance des grains (la cristallisation) sont

Généralement élevés et la densité de défauts cristallins assez importante du fait de la faible température utilisée .en cherchant à augmenter la taille de grain, qui ne dépasse en général pas 1 μm pour les matériaux déposés en utilisant du silane et 2 μm pour ceux déposés par des composition du disilane .les propriétés du matériau poly cristallin recuit par SPC dépend aussi des paramètres de dépôt.

II.3.2 Recuit thermique rapide

Ou « RTA » (Rapid Thermal Annealing), est utilisé pour diminuer considérablement la durée de cristallisation des couches sur un substrat imposant une température de procédé basse.par exemple pour le silicium le principe consiste a illuminer la couche de silicium à l'aide d'une ou plusieurs lampes halogène émettant dans la gamme d'ondes absorbées par le silicium, et cela pendant une durée de l'ordre de la minute De cette façon ,le silicium est porté à une température supérieure à celle employées en recuit conventionnel .Généralement, le chauffage se fait par le processus thermique conventionnel, qui est de notre jour indésirable, il représente plusieurs inconvénients comme :

- production des défauts cristallins ;
- distorsion des couches minces ;
- l'échauffement qui dure longtemps et qu'il n'est pas local,....

Ces inconvénients peuvent être surmontés par l'utilisation des lasers comme une source de chaleur. Ce type de recuit présente plusieurs avantages tels que :

- Les durées de l'irradiation laser sont courtes (<1ms).
- Réduction des risques de contamination et distorsion.
- L'échauffement peut être contrôlé en profondeur.

II.3.2.1 L'interaction laser-matière (interaction thermique)

Un faisceau laser se propagent dans un matériau interagit avec celui-ci, pour analyser ce couplage, il est possible de suivre deux démarches différents et complémentaire .la première correspond a une description électromagnétique du rayonnement et de la matière (équation de maxwell), alors que el deuxième correspond a une description détaillé a partir de la théorie corpusculaire (collision photon –électron).

libre peuvent acquérir de l'énergie à partir du champ électromagnétique d'un photon ce qui augmente sa vitesse et sa probabilité de collision avec d'autre électron ou avec des photon. Si, sous l'effet d'un champ électromagnétique, l'électron rencontre sur son chemin un ion ou un obstacle du réseau, cette collision provoque l'échauffement du réseau et par conduction, du cœur de matériau, les mécanismes de diffusion de la chaleur reposent dans ce cas sur la collision électronique. La théorie montre cette absorption se produit dans une couche mince superficielle, ce qui montre que l'absorption de l'énergie faisceau laser par les métaux est un phénomène superficiel.

L'absorption est fonction des paramètres qui sont liés:

- Au faisceau laser.
- A l'environnement.
- Au matériau.

II.3.2.2 Approche macroscopique de l'interaction laser- solide

La nature de la réaction de cristallisation peut avoir une influence sur les propriétés du matériau obtenu. Il est nécessaire de bien choisir le type de laser. Pour cela, il faut essayer de résoudre le problème thermodynamique du recuit laser, c'est-à-dire résoudre l'équation de la chaleur :

$$C(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t} - \vec{\nabla}(K(T)\vec{\nabla}T) = S(\vec{r}, t). \quad (\text{II.4})$$

$C(T)$, $\rho(T)$ et $K(T)$ représentent respectivement la chaleur spécifique ($\text{cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la densité (g.cm^{-3}) et la conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du matériau. $S(\vec{r}, t)$ Représente la source de chaleur (W.cm^{-3}).

Cette équation de diffusion devient unidimensionnelle dans le cas d'utilisation d'un laser dont le diamètre du faisceau est très supérieur à la profondeur de la zone traitée.

Dans ce cas, l'équation peut s'écrire :

$$C.\rho\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial X}(K.\frac{\partial}{\partial X}.T) = S(X, t) \quad (\text{II.5})$$

II.4 Les mécanismes de recuit laser

II.4.1 Hypothèse thermique

Le mécanisme de la cristallisation laser consiste, selon l'hypothèse thermique, en la conversion lumineuse du faisceau d'absorption optique .un photon incident interagit avec les électrons qui se déséxcitent en cédant leur énergie au cours d'un grand nombre de collision. le matériaux s'échauffent est caractérisable par sa température T qui peut être déduit de l'équation de chaleur cependant pour de temps d'irradiation courts et des puissance utilisée, l'approche macroscopique, qui suppose l'équilibre thermodynamique peut devenir trop grossière, il faut alors discuter les divers processus intermédiaire de transfert d'énergie avec leur durée de vie comparées a celle de l'impulsion laser pour valider ou corriger le modèle thermique.

II.4.2 Hypothèse plasma

Repose sur la création d'un gaz électronique hors d'équilibre, la très grande densité d'états créés provoque une importante augmentation de la mobilité des atomes et des défauts et ceci à une température très inférieure a la température de fusion du matériau. Permettant la réorganisation cristallographique en l'absence de phase liquide, dans ce cas l'importance de la nature et substrat sur la cristallisation ne prend pas en compte. Dans cette étude nous basons sur l'hypothèse thermique en effet il a été montré qu'une fusion peut se produire par le faisceau laser. la connaissance de la réflectivité permet de déterminer cette hypothèse.

II.4.3 Étude de la réflectivité mise en évidence de la phase liquide

La réflectivité consiste en la conversion de la fraction absorbée par la cible de l'énergie lumineuse incidente en chaleur, portant ainsi à une température élevée, supérieure à la température de fusion, une couche d'une épaisseur de l'ordre de la longueur d'absorption optique du matériau.

La phase liquide a été mise en évidence par les mesures, in situ, de la réflectivité. Ces mesures sont faites à l'aide du montage expérimental représenté sur la figure(16). Le laser HeNe, de puissance 1 mW et opérant à $0,633 \mu\text{m}$, est focalisé au centre de la région recuite. Il éclaire l'échantillon et la lumière réfléchi est mesurée à l'aide d'une photodiode après

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

Pour les lasers continus (de durée $\sim 1 \text{ ms}$), la réflectivité ne varie pas beaucoup. La simple variation qui peut exister traduit le passage de l'amorphe au cristallin.

Par contre, pour les lasers, de durée $< \mu\text{s}$, la réflectivité augmente, reste presque constante pendant un temps t ($t < \mu\text{s}$) puis diminue (Figure 16) [46].

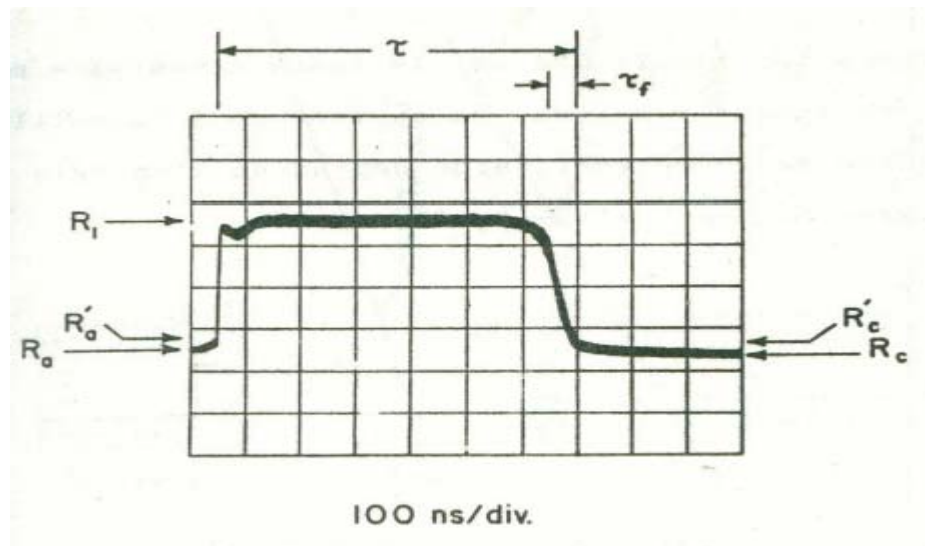


Fig.16 : Evolution de la réflectivité de la zone soumise à l'impulsion laser

Cette figure peut être interprétée de la façon suivante:

Avant le recuit laser, l'échantillon amorphe est caractérisé par la réflectivité R_a .

En augmentant sa température, par une irradiation laser, la valeur de R_a augmente sensiblement et atteint la valeur R'_a quand la surface fond. A ce moment, une augmentation abrupte de la réflectivité se produit, due à la nature métallique du silicium liquide.

La réflectivité reste très élevée tant que l'interface liquide – solide pénètre jusqu'à une profondeur supérieure à 100 \AA dans l'échantillon, et pendant un temps supérieur à la durée du recuit. Elle diminue, quand cette interface retourne vers la surface; et atteint la valeur R'_c de l'échantillon solide très chaud. Lorsque la température de l'échantillon cristallin est égale à la température ambiante, la réflectivité devient égale à R_c de la phase cristalline.

Le temps τ_f (Figure 16) est le temps nécessaire pour que le front de croissance atteigne la surface de l'échantillon.

II.5 Les différents paramètres durant la cristallisation laser

La cristallisation des couches minces amorphe par traitement thermique classique est généralement conditionnée par deux paramètres, la température et le temps. Ce dernier paramètre, compris entre quelques dizaines de minutes et quelques heures, permet de suivre les différents mécanismes de cristallisation. Par contre la cristallisation par recuit laser pulsé, rapide et local, se produit, généralement en phase liquide durant des temps de recuit très courts de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. De ce fait et pour élucider les différents mécanismes régissant cette cristallisation rapide, des travaux de modélisation et de simulation informatique ont été effectués sur la base de l'importance des paramètres suivants :

- durée de l'impulsion
- densité d'énergie
- épaisseur de la couche amorphe
- durée de la fusion
- substrat utilisé.

II.5.1 L'effet de la densité d'énergie laser

L'effet de la densité d'énergie laser sur la taille des grains est montré dans la figure 17. Durant la solidification, la chaleur de cristallisation s'écoule vers le silicium amorphe, augmentant ainsi sa température. Ceci peut conduire à une fusion additionnelle du silicium amorphe qui, ensuite, se solidifie aussi, et se prolonge dans la couche amorphe (fig. 17-a). L'état microstructural à grains fins, après une irradiation laser de faible énergie, est caractéristique d'un taux de nucléation très élevé, de l'ordre de $10^{20} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ (pour le silicium) [47]. Ce taux diminue en augmentant l'énergie laser, entraînant la formation de gros grains de silicium, c'est ce que nous pouvons observer pour une énergie moyenne ou forte (fig. 17-b, c). L'utilisation d'une énergie forte conduit à une fusion de toute la couche du silicium amorphe (fig. 17-c) qui se cristallise complètement après refroidissement. Les diminutions de la vitesse de refroidissement et du taux de nucléation ($I_N < 10^{16} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$) sont à l'origine de la formation de gros grains. [48]

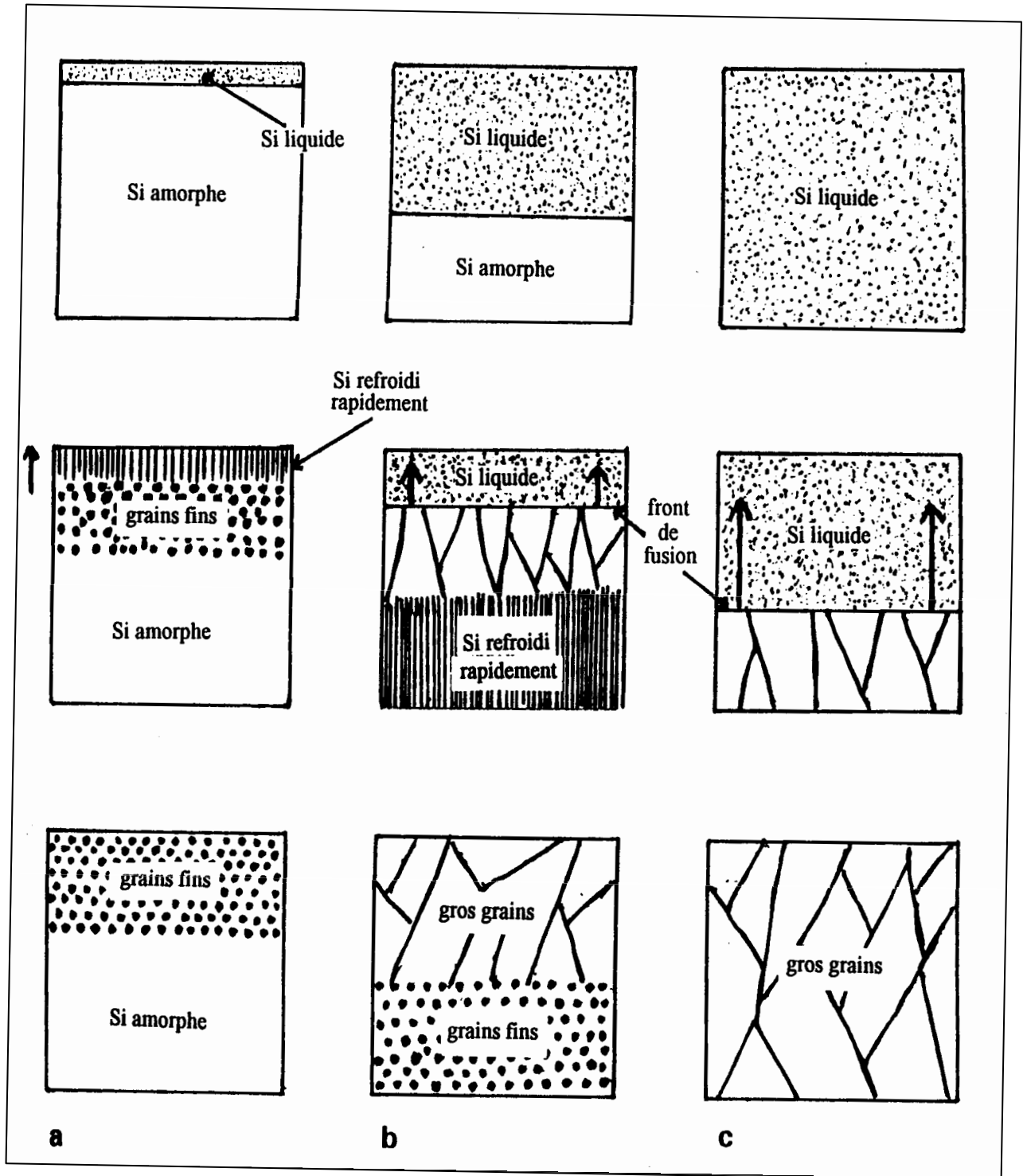


Fig. 17 : Représentation schématique de la croissance des grains de silicium en fonction de la densité d'énergie laser

a) faible b) moyenne c) forte.

Dans le cas où on fixe le nombre d'impulsion, mais en augmentant la densité d'énergie laser, la taille des grains augmente avec l'énergie laser, puis devient non sensible à l'augmentation de cette énergie. Elle chute d'une façon très brusque, c'est-à-dire qu'on passe d'une phase cristalline à gros à une autre à grains très fins. Dans ce cas, aussi la vitesse élevée de refroidissement est à l'origine de ce phénomène. (Fig18)

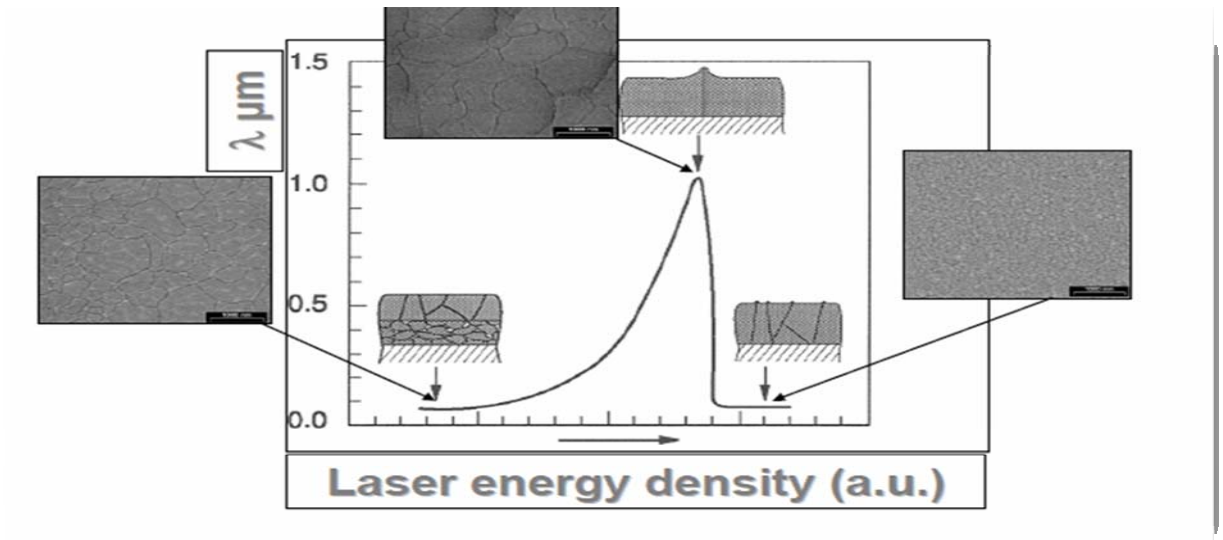


Fig. 18 : Taille des grains en fonction de la densité d'énergie laser [49]

II.5.2 Effet du nombre d'impulsion laser

L'effet du nombre d'impulsions laser est donné par la figure 19.20. On remarque que la dimension des grains augmente avec le nombre de tirs. En effet, au premier passage de l'impulsion laser, les gradients de température verticaux sont les plus importants, c'est-à-dire que la vitesse de solidification liée au coefficient d'absorption optique du matériau, est très grande (quelques m/s). La croissance des grains se termine à la surface de l'échantillon. Leur taille moyenne peut avoisiner l'épaisseur de la couche initialement amorphe. (Fig 19.20). Au deuxième passage de l'impulsion laser, une partie déjà cristallisée, se trouve soumise à cette nouvelle impulsion : un recouvrement se produit durant le balayage. Ceci entraîne une compétition plus marquée entre les gradients de température verticaux et latéraux, causée par la diminution du coefficient d'absorption optique du matériau, et par conséquent [48]

La diminution de la vitesse de solidification.



(a)



(b)

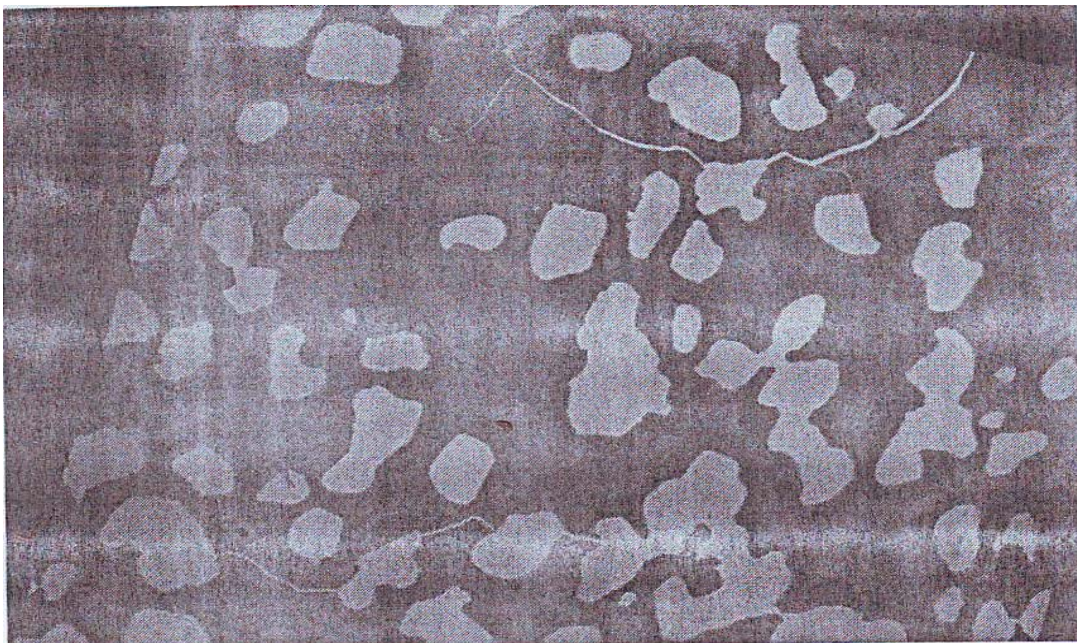
Fig. 19: Fond claire montrant l'effet du nombre d'impulsion laser sur la dimension des grains de silicium, pour une énergie fixe et égale à $2,9 \text{ Jcm}^2$ [48].

a) une impulsion

b) deux impulsions



(a)



(b)

Fig20 : Fond clair d'un échantillon ayant reçu 10 impulsions laser successives d'énergie de $2,9 \text{ J/cm}^2$ (a) et sa vue d'ensemble montrant l'ablation laser(b) [48].

II.6 Epitaxie

II.6.1 Epitaxie en phase solide

On peut définir l'épitaxie comme étant un phénomène d'orientation cristallin se produisant au cours de croissance d'un dépôt au contact d'un cristal servant de germe.

Le processus de croissance épitaxiale est illustré schématiquement par la figure ci dessous

La qualité des couches obtenues, enfin de la croissance épitaxiale en phase solide dépend énormément de la microstructure de l'interface amorphe/cristal est de variation structurale pouvons se produire a l'intérieur des ces couches.

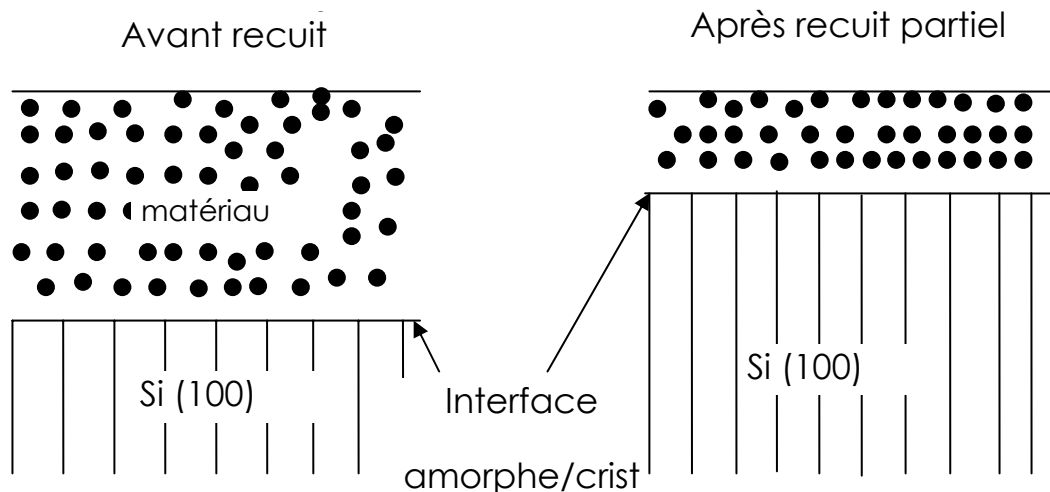


Fig21 : Illustration schématique de la croissance épitaxiale en phase solide [50].

II.6.2 Epitaxie en phase liquide

Ce régime peut se produire, si l'énergie du laser est capable de provoquer une fusion en profondeur ceci dépend essentiellement de la densité de puissance de la longueur d'onde des radiations laser (fig22) est de caractéristique de l'échantillon (propriété thermique et optique).

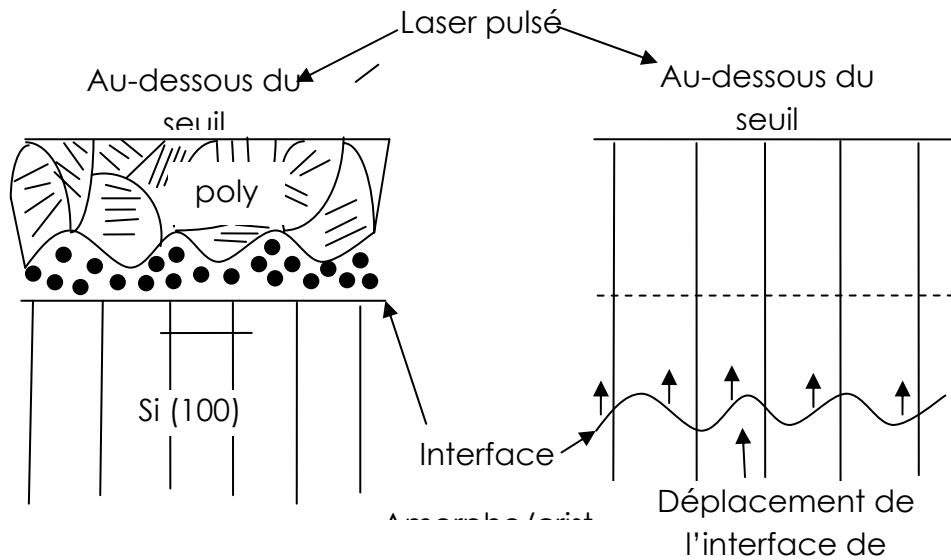


Fig. 22: Illustration schématique de la croissance épitaxiale en phase liquide [50].

* lorsque la densité d'énergie laser est au-dessous de l'énergie seuil ($E < E_S$): dans ce cas, l'épaisseur de la couche fondue est inférieure à celle de la couche amorphe, Dans le cas d'un recuit, l'épitaxie se produit en phase solide. Il y a alors une nucléation polycristalline à la surface avec un reste de la couche amorphe à l'interface.

** si la densité d'énergie laser est au-dessus de l'énergie seuil ($E \geq E_S$). Dans ce cas l'épaisseur de la couche fondue est supérieure à celle de la couche amorphe, ceci entraîne une croissance épitaxiale donnant lieu à un monocristal ayant la même orientation du substrat, dans ce cas l'interface n'intervient pas. (Dans cas d'un substrat monocristallin)

II-7 Cas de carbure de silicium

II.7.1 Etude de la réflectivité mise en évidence de la phase liquide

Dans la figure (23) nous présentons l'évolution de la réflectivité pour des couches amorphes des épaisseurs de 300 nm qui sont rapportés pour plusieurs densités d'énergie laser. Sur l'axe de temps, la crête de l'impulsion laser correspond au temps $t = 15$ ns. Pour des densités d'énergie moins de $0.3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, le signal de la réflectivité reste constant pendant l'irradiation indiquant qu'aucune fusion ne s'est produite. Pour une irradiation égale à $0.67 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, la réflectivité montre un plateau indiquant que la surface témoin est restée fondue pour un intervalle de temps égal à 150 ns.

Pour les valeurs intermédiaires des densités d'énergies, la réflectivité pendant l'irradiation n'atteint pas la valeur fondue du SiC. [52]

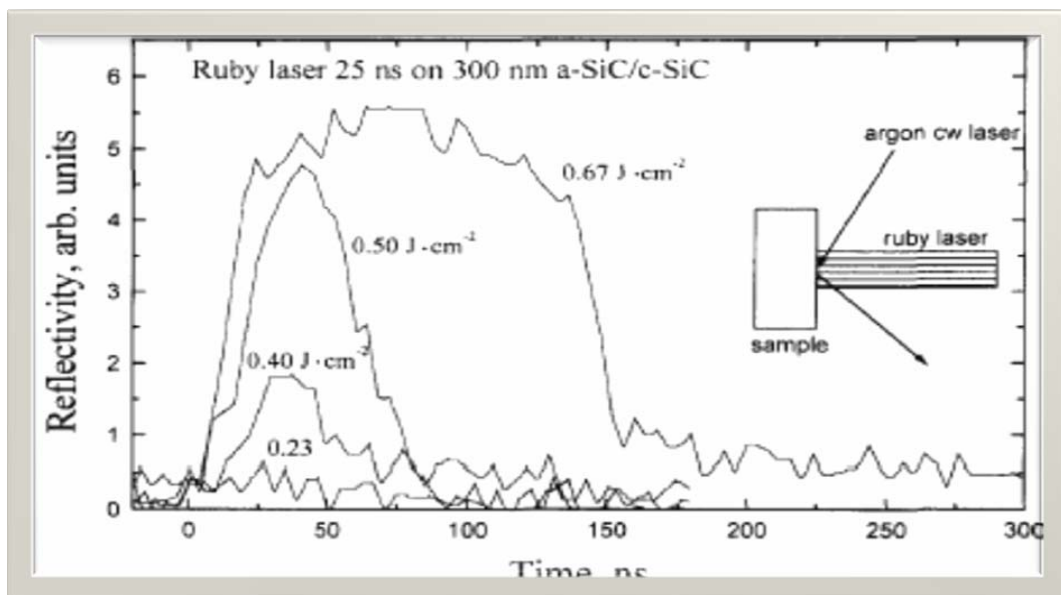


Fig. 23: l'évolution de la réflectivité pour des couches amorphes de carbure de silicium d'épaisseurs de 300 nm qui sont rapportés pour plusieurs densités d'énergie [52]

Pour le cas rapporté dans la figure 23, E_{th} est évalué expérimentalement en utilisant une valeur inférieure à $0.67 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, donc $E_{th} = 0,4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La figure 24 présente La valeur maximale de la réflectivité résolue dans le temps, en fonction de la densité d'énergie pour deux échantillons de SiC d'épaisseur égale a 300 - et 60-nm, la densité d'énergie de seuil pour les deux échantillons est 1,3 et 0,4 $J \cdot cm^{-2}$ respectivement.

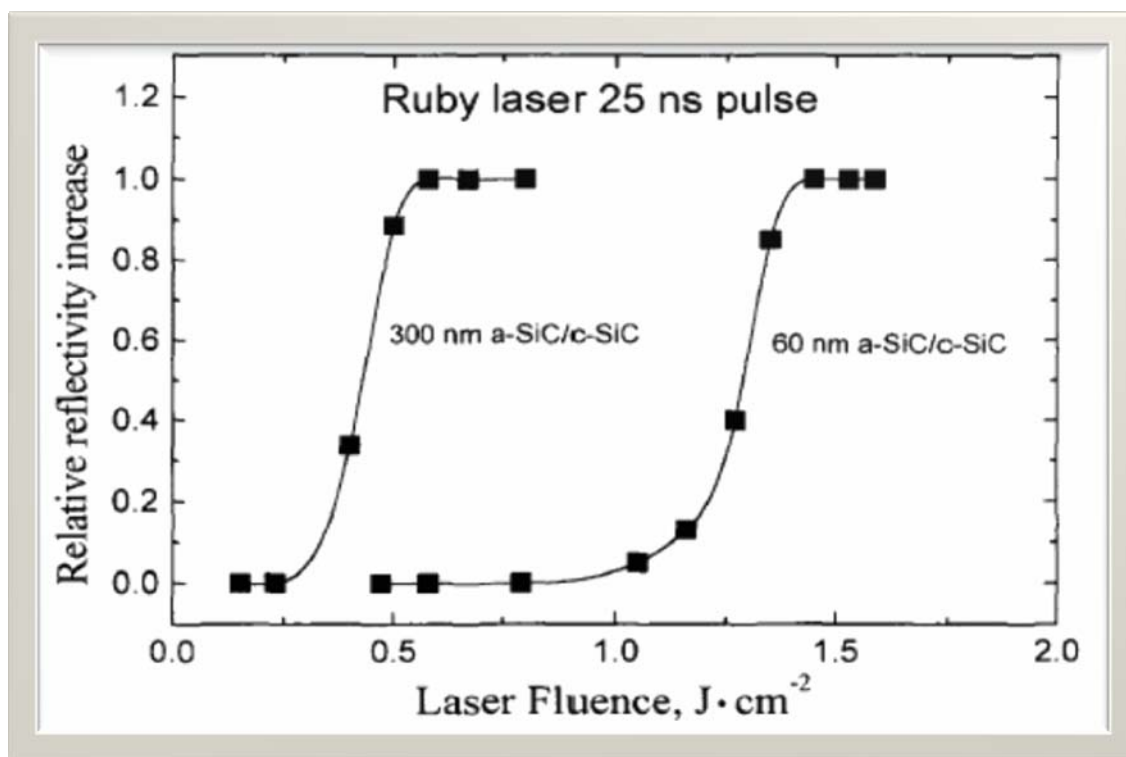


Fig. 24: La variation de la réflectivité en fonction de la densité d'énergie pour deux échantillons de 300nm et 60nm d'épaisseur [52]

Comme exemple, la figure 25 représente la relation linéaire entre la température et la densité d'énergie pour deux échantillons d'épaisseur égal a 60 et 300 nm rapporté pour deux valeurs de coefficient de diffusion D pour SiC amorphe .Dans tous les cas les augmentations de la température linéairement avec la fluence, et d'ailleurs, la température pour le même laser est considérablement plus haut pour l'échantillon avec la couche amorphe plus épaisse.

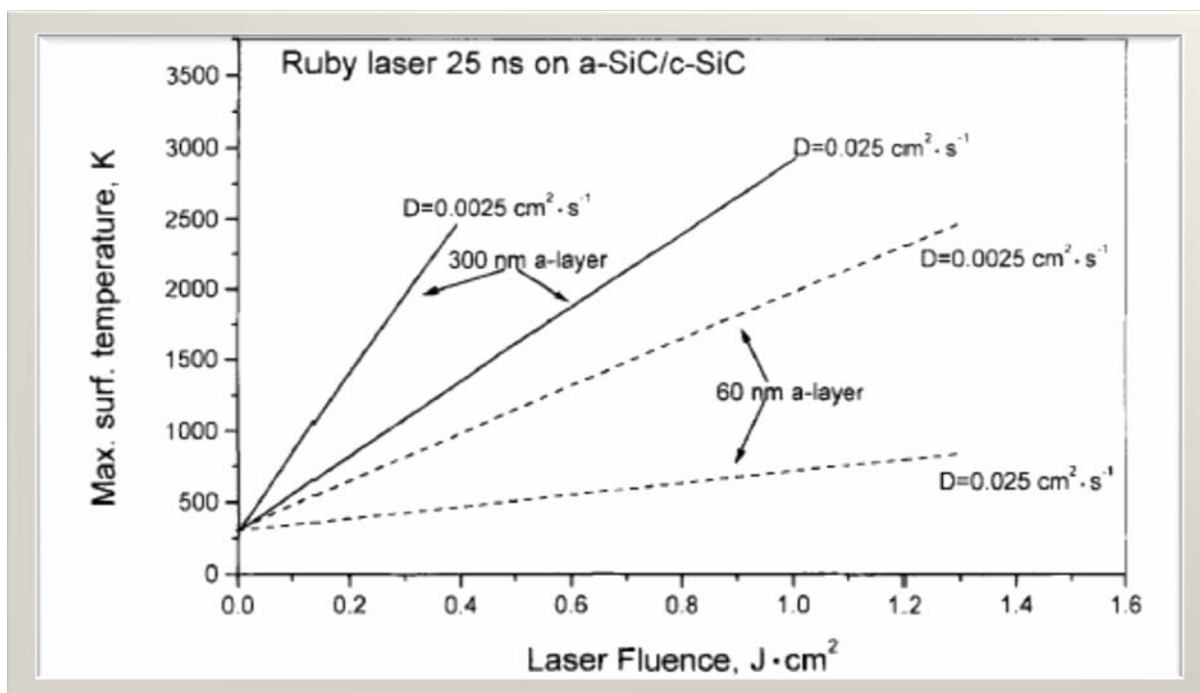


Fig25: la variation de la température en fonction de la densité d'énergie. [52]

Le taux d'augmentation de la température dépend aussi fortement de la valeur sélectionnée de D . En fait, dans le cas d'épaisseur 60nm pour $D = 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, il est presque d'un facteur quatre plus importants que pour $D = 2,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce facteur devient double pour le cas d'épaisseur 300nm. Le seuil de fusion. T_m doit être la même pour toutes les épaisseurs de couche amorphe, à condition que la valeur correcte de D est utilisé.

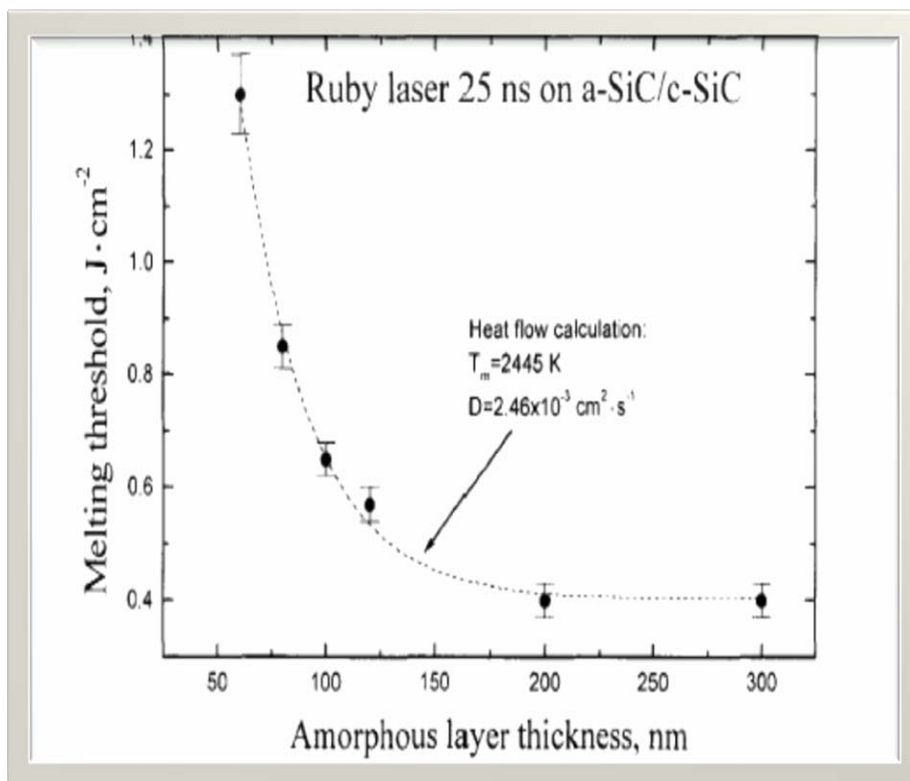


Fig. 26: la pente de variation du seuil de fusion avec l'épaisseur de la couche amorphe [52]

Par exemple, pour les données rapportées dans la figure. 25, avec un seuil de fusion égal à $0,4 J \cdot cm^{-2}$ pour le cas d'épaisseur 300nm, T_m est environ 2450 K en supposant que $D = 2,5 \times 10^{-3} cm^2 \cdot s^{-1}$, mais environ 1250k pour la plus grande valeur de D.

Pour le cas d'épaisseur 60nm avec un seuil de fusion égal à $1,3 J \cdot cm^{-2}$, le T_M est estimée seulement 750 K, si $D = 2,5 \times 10^{-2} cm^2 \cdot s^{-1}$, alors qu'il est tout proche à 2450 K lorsque $D = 2,5 \times 10^{-3} cm^2 \cdot s^{-1}$.

La courbe en pointillés dans la figure. 26 représente la pente de variation du seuil de fusion avec l'épaisseur de la couche amorphe, E_{th} donne le résultat de calcul des flux de chaleur avec les meilleures valeurs d'ajustement de D et T_m .

Chapitre III

III.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré aux procédures expérimentales utilisées lors de notre travail. Après l'élaboration de nos échantillons, nous avons utilisé deux techniques de caractérisation fondamentales:

- La diffraction des rayons X pour l'identification des structures cristallographiques et les phases formées.
- Techniques de caractérisations Optiques : Spectroscopie Infrarouge (FT-IR).

III.2 Dépôt des couches minces de carbure de silicium

Les couches minces de carbure de silicium amorphe d'épaisseur de 1000 Å, ont été déposées par pulvérisation DC assisté magnétron sur un substrat de silicium monocristallin Si (100) chauffé à une gamme de température de 300°C à 460°C, ces échantillons ont été subis un recuit par laser excimère KrF de longueur d'onde 248nm, pour différentes densités d'énergie de 200mj/cm² jusqu'à 1.3j /cm.

III.2.1 Techniques expérimentales utilisées

III.2.1.1 La pulvérisation cathodique Magnétron

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui crée un champ électrique. Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure 27, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique, et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon, et augmente son taux d'ionisation, Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non uniforme de la cible.

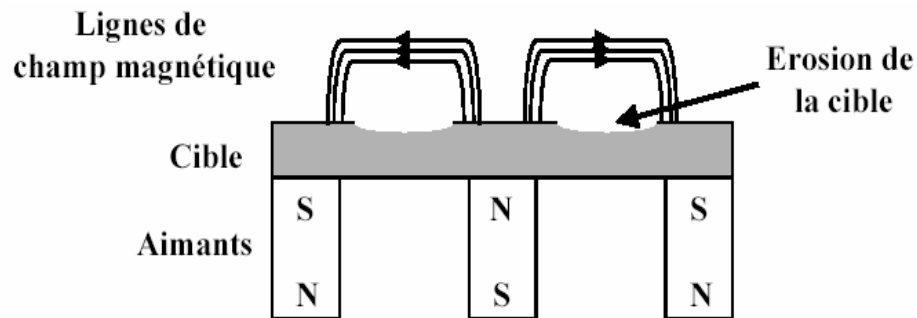


Figure 27: Principe de la cathode à effet magnétron.

III.2.1.2 Groupe de dépôt

Le dépôt de nos couches a été effectué par la technique de pulvérisation cathodique assistée d'un champ magnétique (pulvérisation DC magnétron) au laboratoire de physique des matériaux (Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène "USTHB"). Le groupe de dépôt utilisé comprend essentiellement :

1. Une chambre à vide.
2. Un générateur de tension.
3. Un système de chauffage du porte –substrat et de mesure de sa température.
4. Un groupe de pompage (primaire +secondaire)
5. Une armoire à gaz (Ar).
6. Un débitmètre.

III.2.1.3 La nature et préparation des substrats

Comme tout dépôt de couches minces ne peut être effectué que sur un support ou substrat ; le choix de la nature de ce dernier se fait selon le type de caractérisation et de traitement que subira l'échantillon.

Nous avons utilisé le silicium monocristallin de type p.

Avant d'introduire les substrats dans la chambre de dépôt, ces derniers subissent un nettoyage adéquat qui consiste en :

CHAPITRE III : Les méthodes de caractérisation et les techniques expérimentales

- Un lavage à l'alcool pour un dégraissage, suivi d'un séchage sur un papier adsorbant.
- Un passage à l'acide Fluorhydrique très dilué pour enlever la couche d'oxyde présente sur les substrats.
- Un dernier lavage à l'alcool.

III.2.1.4 Conditions expérimentales

Température de dépôt

Nous avons utilisés les températures de dépôt (460.400.350.300) C°, Le tableau suivant représente les conditions de travail pour les quatre températures :

SiC/Si de type p (100):

Température de dépôt (°C)	460	400	350	300
Durée du dépôt (mn)	3	3	3	3
Puissance (W)	80	80	80	80

III.3 Techniques de caractérisation

III.3.1 Diffraction des rayons X

Depuis la découverte des rayons X, leur diffraction X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énorme 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 [53].

III.3.1.1 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 λ 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.

CHAPITRE III : Les méthodes de caractérisation et les techniques expérimentales

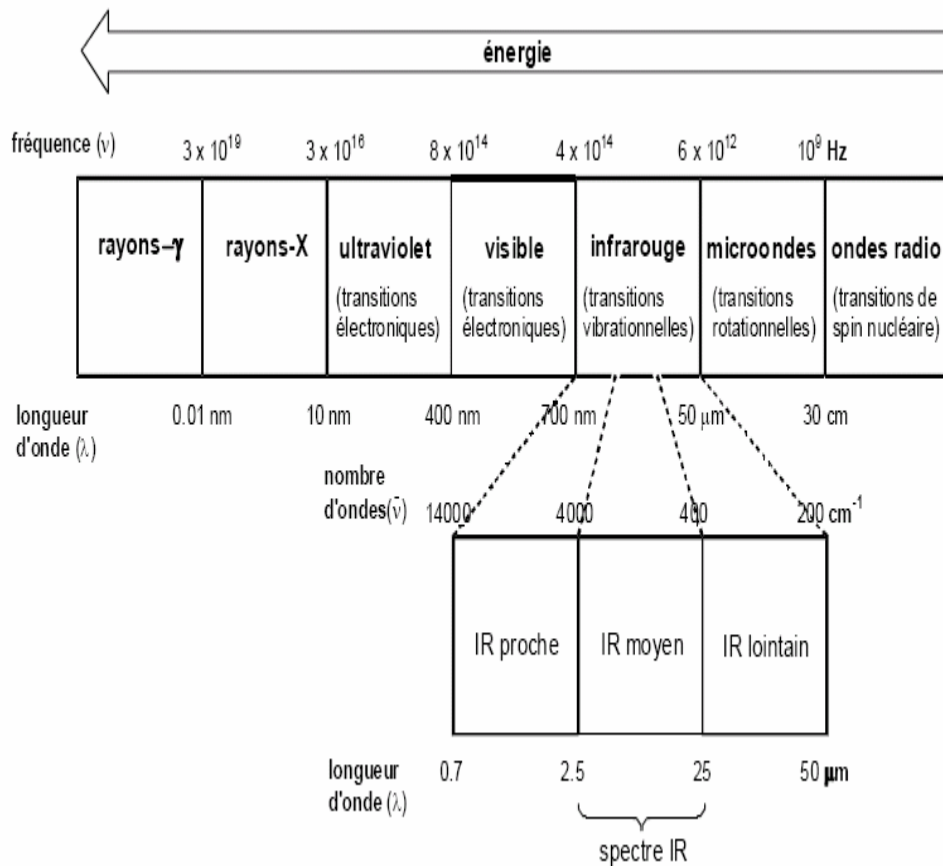


Fig28: Spectre des rayonnements électromagnétiques.

III.3.1.2 Loi de Bragg:

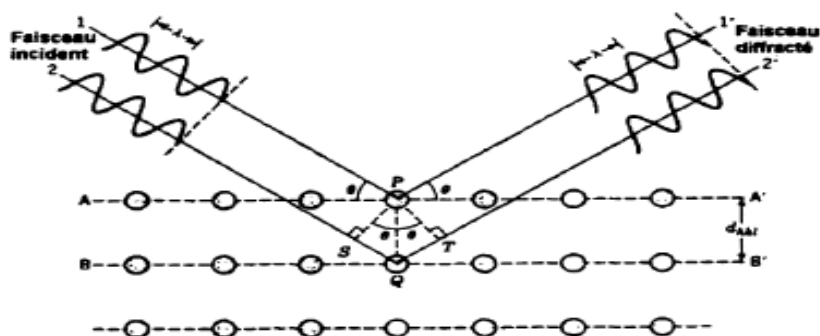


Fig29 : Représentation de la loi de Bragg.

CHAPITRE III : Les méthodes de caractérisation et les techniques expérimentales

On place un cristal sur le trajet d'un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques comme représenté sur la Figure 29, 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 θ 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.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d_{hkl} : Distance de deux plans réticulaires.

θ : Angle d'incidence des rayons X.

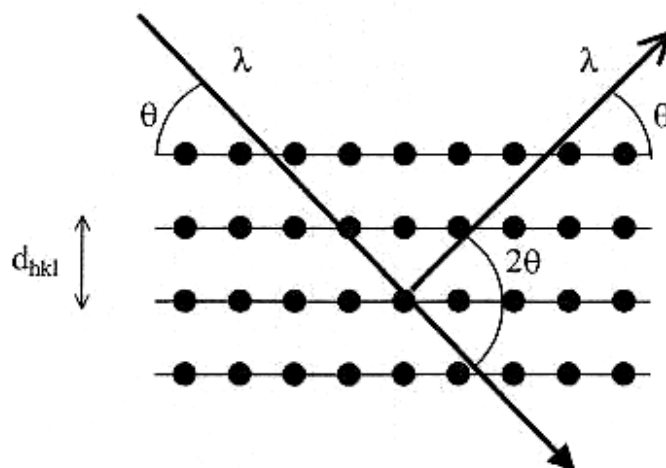


Fig.30: famille de plans cristallins en condition de Bragg.

III.3.1.3 Exploitation des diffractogrammes

La diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ 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 cristalline 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.3.1.4 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.. 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.3.1.5 Intensité de raies de diffraction

Les positions et intensité des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et sont répertoriés 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.3.1.6 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.

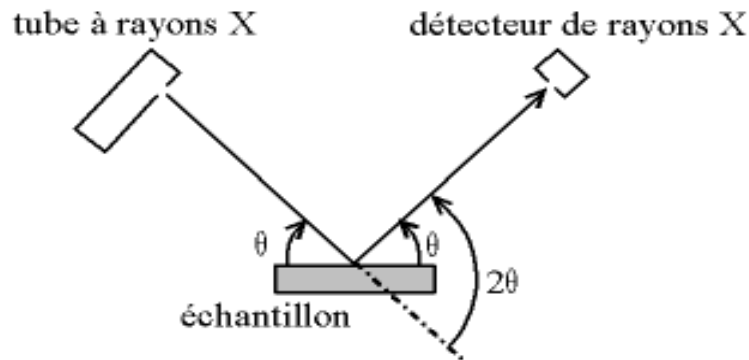


Fig.31: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

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-Brentano, 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 une génératrice tension –courant de 40kV-20mA ;
- * L'échantillon est placé sur une tête goniométrique ;
- * Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour 2θ compris entre 15° à 75° .
- * L'identification des phases présentes dans les spectres de DRX a été faite en utilisant les fiches ASTM.

III.3.1.7 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 ;

λ : La longueur d'onde est égale à 1,54184Å ;

δ : 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 Techniques de caractérisations Optiques

III.4.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson lorsque le rayonnement infrarouge absorbé par le matériau analysé. Ensuite une acquisition du spectre, par un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par détecteur en fonction de la différence de marche p . Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse physico-chimique du matériau. L'appareil utilisé est un modèle de la figure 32.

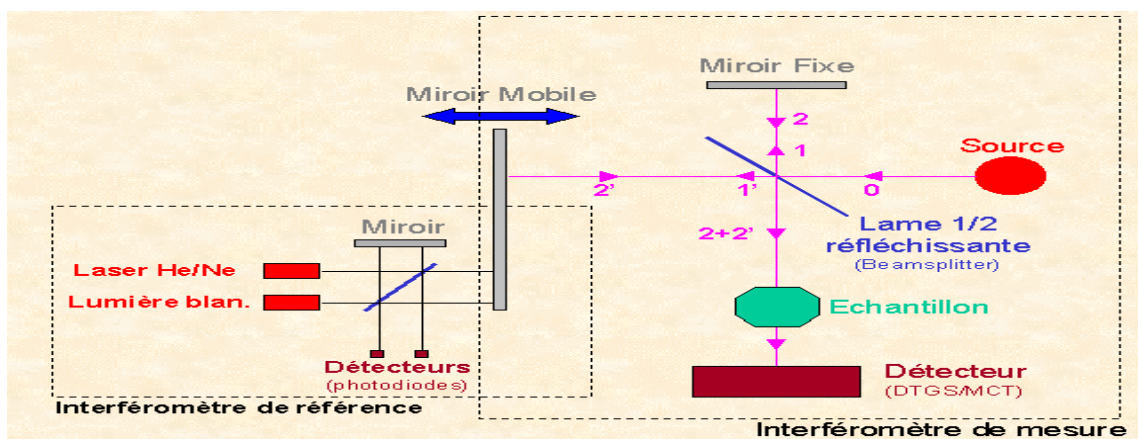


Fig32: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

CHAPITRE III : Les méthodes de caractérisation et les techniques expérimentales

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [55].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

- Informations qualitatives: Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives: L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

III.5 Laser excimère:

Un laser à excimère, parfois appelé laser à exciplexe, est un type de laser ultraviolet couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs.

Un excimère est un dimère qui n'est stable qu'à l'état excité et se dissocie l'état fondamental.

Dans le cas des lasers, on utilise un gaz rare parfois mélangé avec un halogène, typiquement l'argon, le krypton ou le xénon éventuellement mélangé avec du fluor ou du chlore, voire du brome. Sous l'effet d'une stimulation électrique se forme par exemple un excimère tel que Ar_2^* ou Kr_2^* , ou un exciplexe tel que ArF^* ou KrF^* , qui retombe à son état fondamental en émettant un rayonnement laser de longueur d'onde déterminée, dans le proche

CHAPITRE III : Les méthodes de caractérisation et les techniques expérimentales

ultraviolet avec les exciplexes mais dans l'ultraviolet plus lointain avec les excimères¹, la longueur d'onde étant d'autant plus courte que le gaz rare est léger et l'halogène, lourd:

Le recuit laser peut présenter des avantages, comme il peut aussi présenter des inconvénients. En effet le non uniformité du faisceau laser entraîne une inhomogénéité de la cristallisation et la distribution des impuretés. Le laser excimère est une alternative aux lasers déjà cités car il est caractérisé par une grande uniformité de son faisceau.

Les lasers excimères sont des lasers impulsionnels de grande puissance qui émettent dans l'ultraviolet, domaine de longueur d'onde où l'absorption optique du silicium est très forte.

Il existe différents types de lasers excimère de longueurs d'onde entre 157 nm et 351 nm, comme l'indique le tableau ci-dessous.

Laser	XeF	XeCl	KrF	KrCl	ArF	F ₂
λ (nm)	351	308	248	222	193	157

Pour le processus de cristallisation, l'avantage essentiel du laser excimère est la forte absorption de la lumière.

Chapitre IV

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons exposer l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail. Nous avons axé notre étude sur la cristallisation du carbure de silicium amorphe et l'évolution des polytypes SiC formés en fonction de la densité d'énergie et du nombre d'impulsions laser.

La diffraction des rayons X est la principale technique de caractérisation utilisée pour mener à bien cette étude.

Les différentes études concernant la cristallisation du carbure de silicium amorphe ont montré que la densité d'énergie « seuil » de fusion avoisine 400 mJ/cm^2 . L'utilisation d'une énergie laser inférieure à 400 mJ/cm^2 entraîne une cristallisation en phase solide. Dans le cas contraire une fusion peut se produire dans les couches a-SiC. La gamme d'énergie laser que nous avons utilisée permet d'avoir les deux types de cristallisation.

IV.2 Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X

IV.2 .1 Cristallisation en phase solide

IV.2.1.1. Echantillon non irradié par le laser

La figure 1 montre le spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince de carbure de silicium amorphe. Ce spectre ne renferme aucun pic montrant que la couche mince déposée est complètement amorphe.

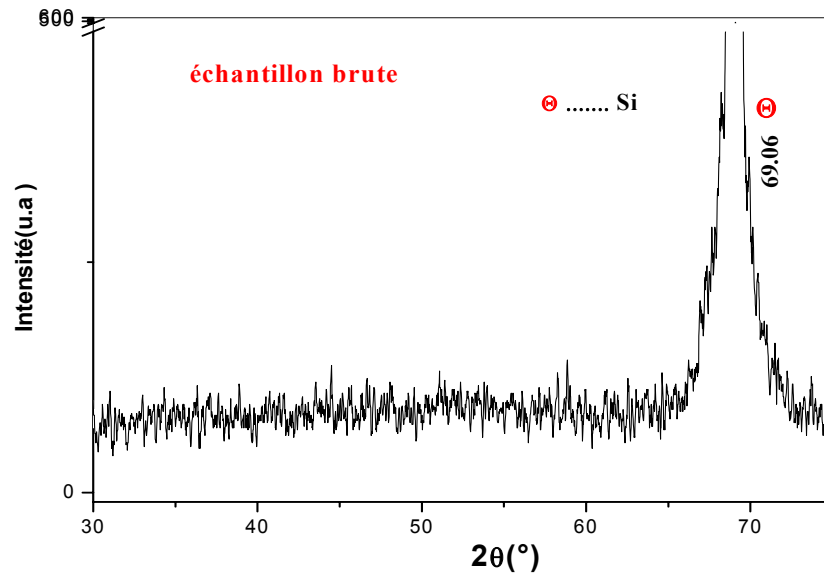


Figure 1: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å).

IV.2.1.2. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 200 mJ/cm²

Nous avons caractérisé des échantillons irradiés par une densité d'énergie de 200mJ/cm² pour 1 tir laser. Nous avons remarqué que le spectre obtenu est semblable à celui de la figure 1. Aucune raie n'a été observée dans ce spectre. Ceci montre que cette énergie est insuffisante pour faire cristalliser la couche du carbure de silicium amorphe.

Nous avons augmenté le nombre d'impulsions laser à 10 en gardant la même énergie. L'échantillon, ainsi traité, a été caractérisé par la diffraction des rayons X.

La figure 2 montre le spectre de diffraction des rayons X de cet échantillon.

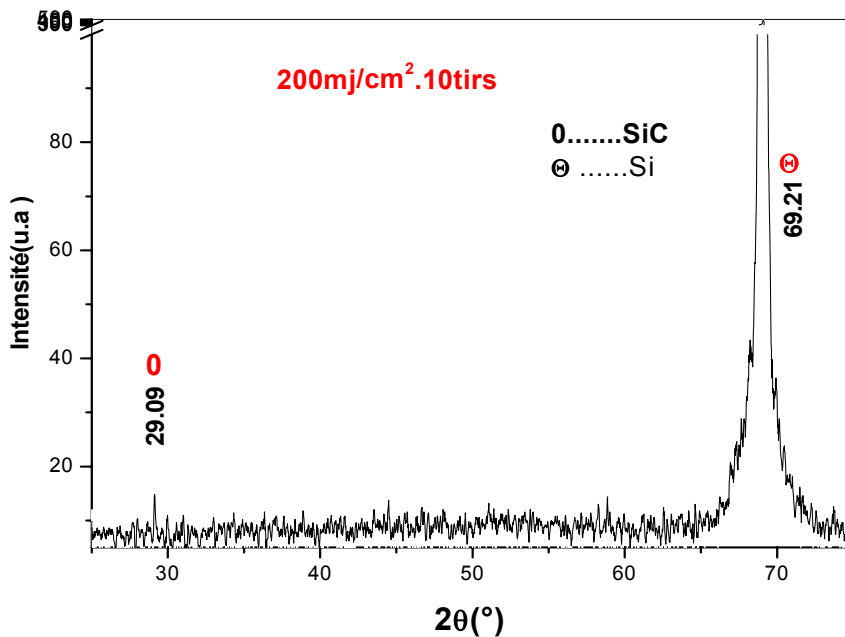


Figure 2: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradié par une densité d'énergie de 200 mJ/cm² pour 10 tirs laser

Le spectre comporte un pic, de très faible intensité à $2\Theta = 29.33^\circ$ spécifique à SiC, signifiant un début de cristallisation. A ce stade de l'observation le polytype SiC ne peut être déterminé avec exactitude car la raie 2Θ est commune à plusieurs polytypes de SiC.

IV.2.1.3. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 280 mJ/cm²

En augmentant l'énergie laser à 280 mJ/cm² et pour 10 tirs laser. Nous constatons qu'il n'y a pas eu une évolution structurale remarquable comme le montre la figure 3. Ceci montre que cette énergie n'est pas suffisante pour entraîner une cristallisation considérable.

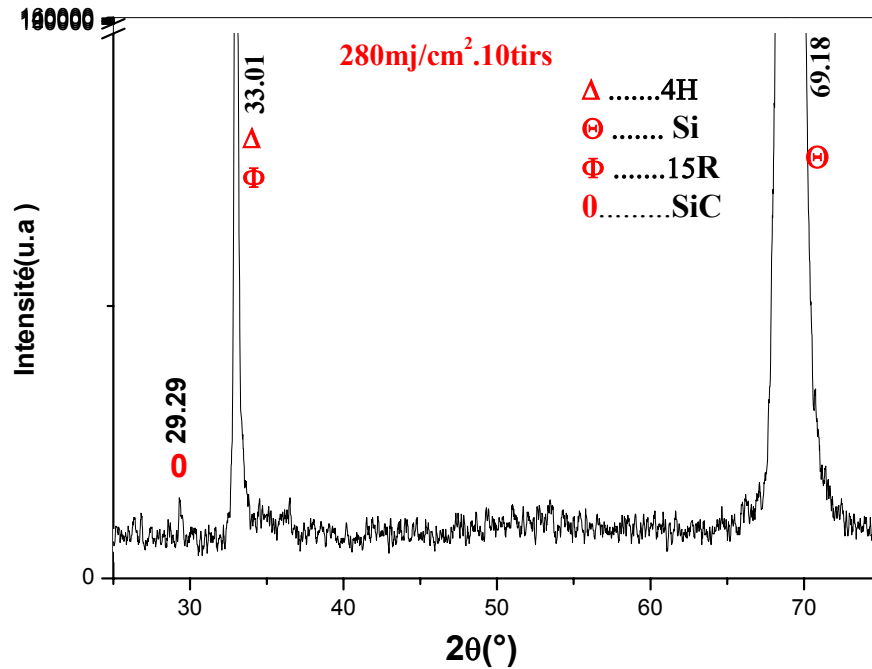


Figure 3: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradié par une densité d'énergie de 280mJ/cm² pour 10 tirs laser

Le spectre de diffraction des rayons X, représenté dans cette figure, renferme un pic à

$2\theta = 29,29^\circ$ de très faible intensité, un pic à $69,18^\circ$ caractéristique du substrat Si(100) et un pic à $2\theta = 33,01^\circ$, très intense et ne peut correspondre à une phase SiC. En effet ce pic et d'après la littérature est attribué au plan (200) du silicium. Il est dû à une double diffraction du substrat.

Nous pouvons remarquer que pour ces faibles énergies la cristallisation se produisant en phase solide, n'est pas importante. Des études menées dans ce sens ont montré que la croissance cristalline du carbure de silicium amorphe ne peut être considérable que si le nombre d'impulsions laser est très grand.

Généralement et pour ce type de cristallisation, le matériau amorphe subsiste après tous ces traitements laser.

La figure ci-dessous montre d'une façon schématique les transformations microstructurales produites lors des recuits subis par la couche mince de carbure de silicium amorphe.

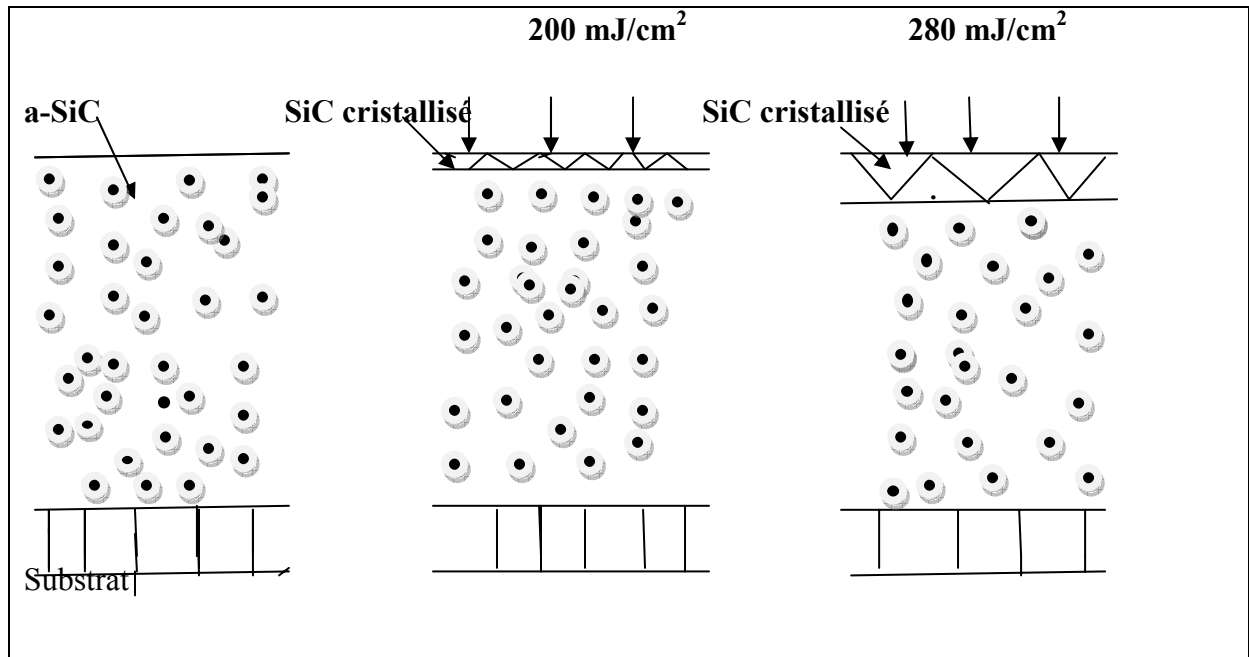


Figure 4: Les transformations microstructurales produites lors des recuits laser en phase solide

Nous ne pensons que l'énergie de 280mJ/cm^2 ne fait qu'augmenter d'une façon très faible l'épaisseur de la couche cristallisée.

Nous notons que pour un échantillon massif ces énergies (200 et 280 mJ/cm^2) peuvent provoquer une fusion assez importante dans le même matériau. Dans le cas des couches minces il faut des énergies bien supérieures pour entraîner une telle fusion car il y a une très grande dissipation de la chaleur dans le substrat.

IV.2.1.4. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 280 mJ/cm^2 caractériser par la diffraction des rayons X en incidence rasante

L'échantillon irradié par une énergie laser de 280 mJ/cm^2 à été caractérisé par la diffraction des rayons X en incidence rasante

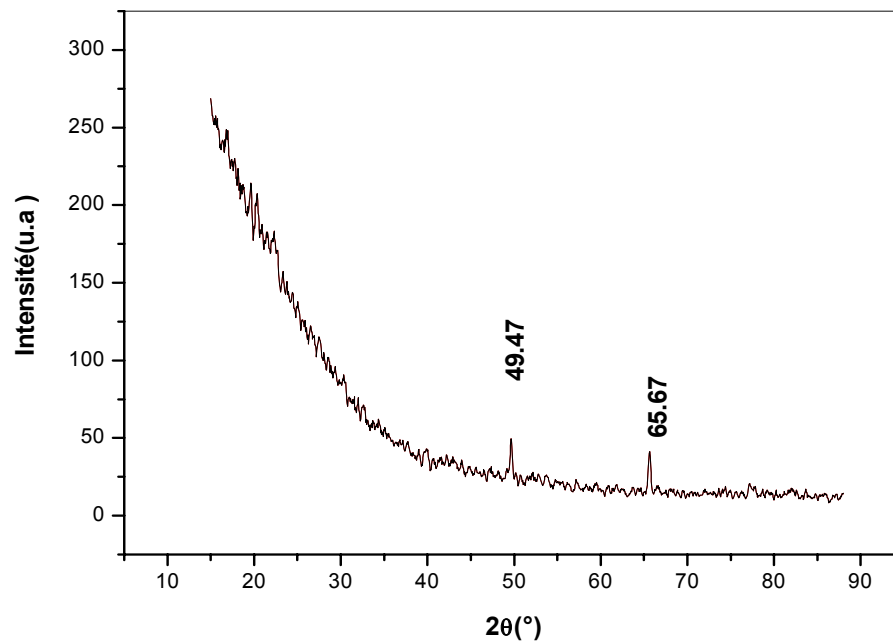


Figure 5: Spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradié par une densité d'énergie de 280 mJ/cm^2 pour 10 tirs laser

La figure 5 montre le spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante de cet échantillon. Ce spectre renferme deux pics à $2\theta=49.47^\circ$ et à $2\theta=65.67^\circ$ d'intensité plus ou moins importante. Ceci montre que la cristallisation du matériau amorphe est plus importante à la surface, comme nous l'avons montré schématiquement dans la figure 4.

Comme nous pouvons le constater la cristallisation en phase solide, pour des énergies inférieures à l'énergie « seuil » de fusion, ne peut se produire qu'après plusieurs impulsions laser. Ceci concorde parfaitement bien avec les travaux similaires mentionnés dans la littérature. En effet, il a été montré que la cristallisation totale en phase solide peut avoir lieu pour quelques centaines de tirs laser.

IV.2 .2 Cristallisation en phase liquide

Pour la cristallisation en phase liquide, nous avons utilisé des énergies supérieures à l'énergie « seuil » de fusion, à savoir 500 et 720 mJ/cm² pour une seule impulsion laser. Nous avons caractérisé les échantillons, ainsi irradiés, par la diffraction des rayons X.

IV.2.2.1. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 500 mJ/cm²

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon, recuit laser par une énergie de 500 mJ/cm² pour une seule impulsion laser, renferme un grand nombre de pics (Fig.6).

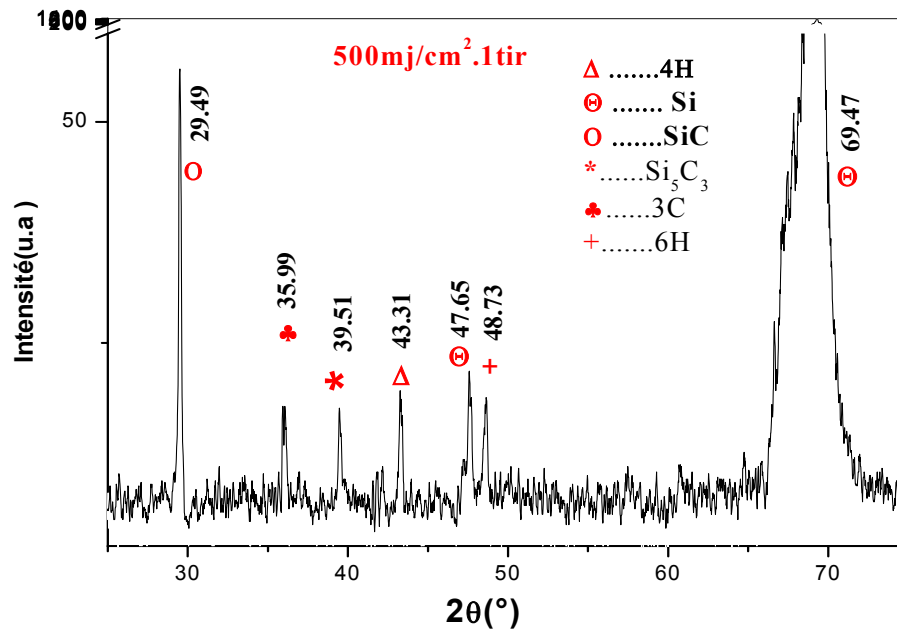


Figure 6: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradié par une densité d'énergie de 500 mJ/cm² pour 1tir laser

Ceci montre que la cristallisation de a-SiC est très importante, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de la cristallisation en phase solide.

L'identification des polytypes SiC formés est donnée par le tableau ci-dessous:

angle	Phase	plan
29.49°	α SiC	(006), (103)
35.99°	3C-SiC	(111)
39.51°	Si ₅ C ₃	(200)
43.31°	4H-SiC	(103)
47.65°	Si	(220)
48.73°	6H-SiC	(006)
69.47°	Si	(100)

Tableau1: Identification des polytypes SiC

Le spectre de diffraction de rayon X comporte un pic à $2\Theta = 39,51^\circ$ non spécifique au carbure de silicium, il correspond au composé Si₅C₃. La formation de ce composé est due à une décomposition de SiC lors de sa fusion. Cette décomposition a été mentionnée par les travaux de Baeri et al [52], où il a été mentionné qu'elle se produit à une température avoisinant 2800°C.

IV.2.2.2. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 720 mJ/cm²

Pour avoir une idée sur l'effet de l'augmentation de la densité d'énergie laser sur la cristallisation et la nature des polytypes pouvant se former, nous avons utilisé une énergie de 720 mJ/cm² pour une seule impulsion laser.

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

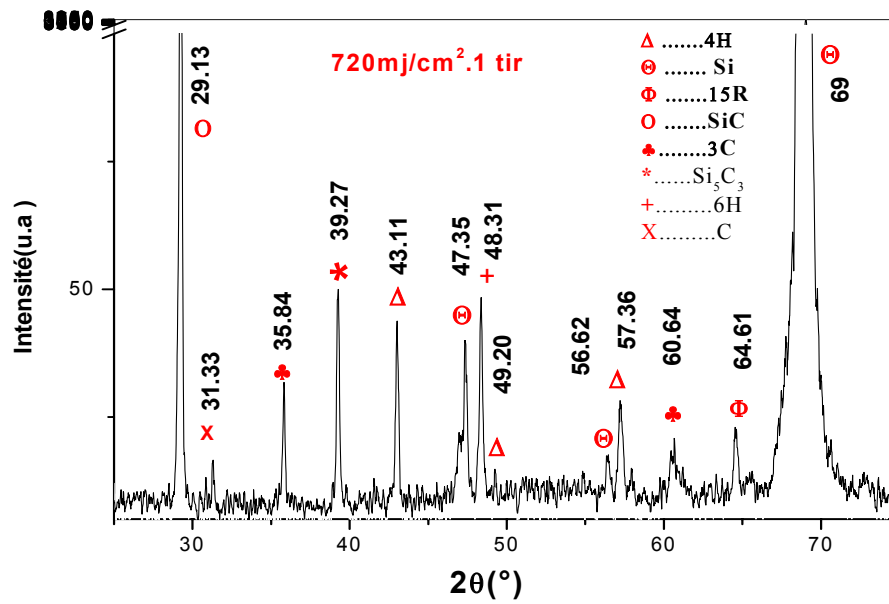


Figure 7 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradié par une densité d'énergie de 720 mJ/cm² pour 1tir.

L'identification de ses pics est donnée par le tableau suivant :

angle	Phase	(hkl)
29.49°	α SiC	(006),(103)
31,33°	C	(302)
35.99°	3C-SiC	(111)
39.51°	Si ₅ C ₃	(200)
43.31°	4H-SiC	(103)
47.65°	Si	(220)
48.73°	6H-SiC	(006)
49,20°	4H-SiC	(104)
56.62°	Si	(311)
57.36°	4H-SiC	(105)
60.64°	3C-SiC	(220)
64.61°	15R- SiC	(119)
69.47°	Si	(100)

Tableau2: Identification des polytypes SiC

Nous constatons que les polytypes 3C-SiC et 4H-SiC se sont bien développés : augmentation de l'intensité des pics et apparition d'autres pics.

Nous pouvons penser que les énergies élevées sont favorables à la formation du polytype 3C-SiC cubique. Nous notons la formation d'un autre polytype, à savoir 15R, comme l'indique le pic à $2\theta = 64,61^\circ$.

La décomposition de SiC semble être importante. Ceci est montré par la présence des pics à $2\theta = 31,33^\circ$ et $2\theta = 56,62^\circ$ correspondant, respectivement, au carbone et au silicium en plus de la formation du composé Si₅C₃.

En conclusion, nous avons montré pour les deux énergies laser utilisées, à savoir 500 et 720 mJ/cm² pour un seul tir, la possibilité de synthétiser le carbure de silicium cristallin en couches minces. L'élaboration d'un seul polytype de SiC semble être difficile à réaliser.

IV.2.2.3. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 600 mJ/cm^2 pour 1tir laser

Nous avons caractérisé deux échantillons du carbure de silicium amorphe en couches minces déposé à 350°C et irradiés par deux énergies laser 600 mJ/cm^2 pour 1 et 10 tirs laser.

La figure 8 montre le spectre de diffraction de rayon X d'un échantillon ayant reçu une énergie de 600 mJ/cm^2 pour 1tir.

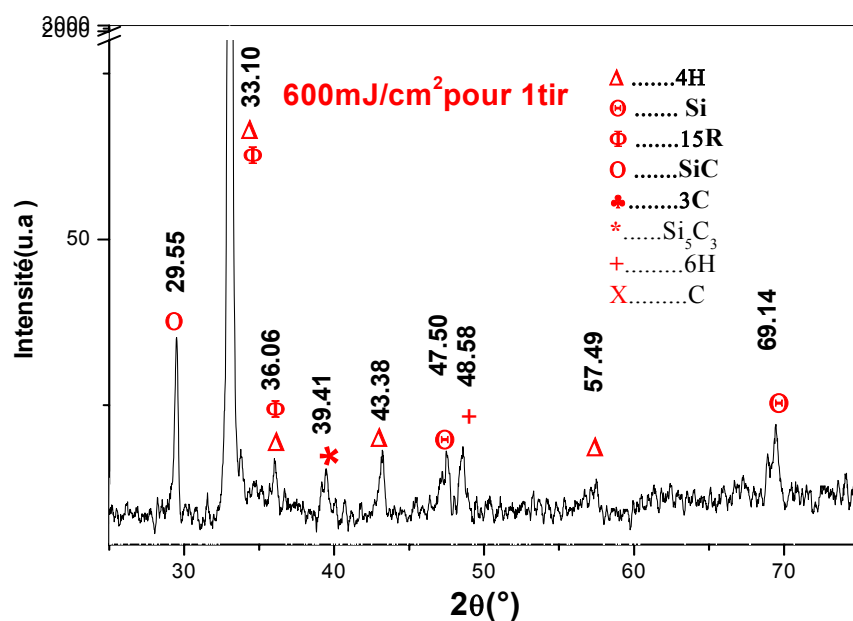


Figure 8 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradié par une densité d'énergie de 600 mJ/cm^2 pour 1tir.

Il est à constater que la raie à $69,14^\circ$ est d'intensité faible contrairement à ce qu'a été observé dans le cas d'un dépôt à 300°C . Nous notons que nous avons utilisé les mêmes conditions de dépôt pour les deux températures. De ce fait, l'observation d'une raie à $69,14^\circ$ de faible intensité est un résultat inattendu.

D'après la figure 8 le spectre de diffraction des rayons X renferme plusieurs raies. L'identification de ces raies est donnée par le tableau ci-dessous.

angle	Phase	Plan
29.49°	α SiC	(006),(103)
33,10	4H-SiC, 15R- SiC	(100), (101)
36.06	6H-SiC, 15R- SiC	(103), (016)
39.51°	Si ₃ C ₃	(200)
43.31°	4H-SiC	(103)
47.65°	Si	(220)
48.73°	6H-SiC	(006)
57.36°	4H-SiC	(105)
69.47°	Si	(100)

Tableau.3: Identification des polytypes SiC

Néanmoins, nous pouvons dire, dans ce cas, que le pic très intense à $2\theta = 33,10^\circ$ peut être attribué aux phases 4H-SiC et 15R.

IV.2.2.4. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 600 mJ/cm^2 pour 10tirs laser

Nous avons essayé de voir l'effet du nombre d'impulsions tout en considérant la même énergie. Pour ce faire nous avons réalisé une caractérisation par la diffraction des rayons X (Fig. 9).

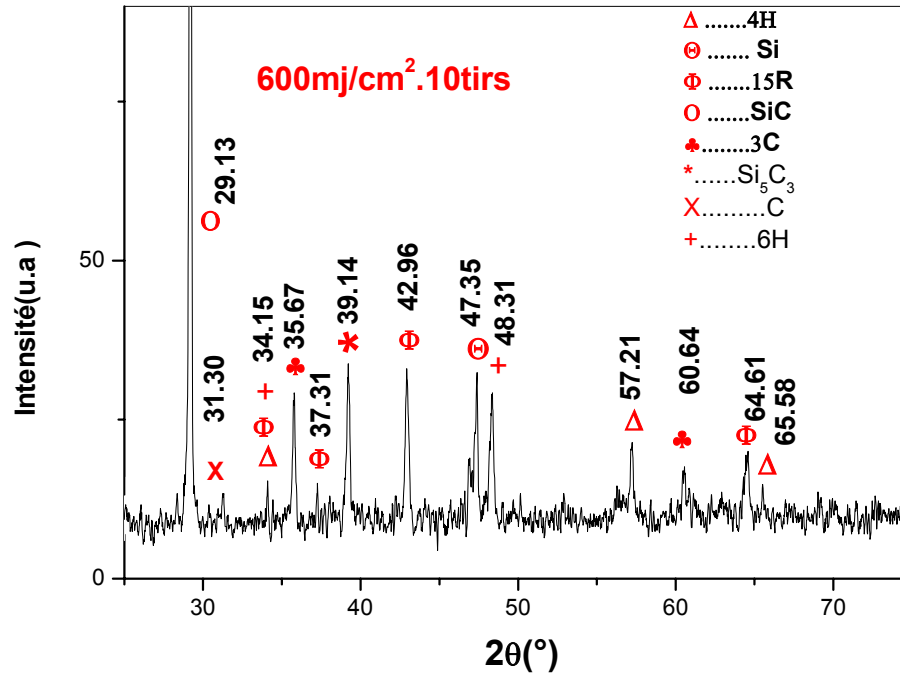


Figure 9 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradiés par une densité d'énergie de 600mJ/cm² pour 10 tirs laser

Nous remarquons en premier lieu la disparition du pic à $2\theta = 69^\circ$ caractéristique du substrat de silicium monocristallin d'orientation (100). Cette observation est inattendue car la couche mince de a-SiC est de l'ordre de 1000 Å, c'est-à-dire très mince. Nous pouvons penser que les impulsions laser répétées une dizaine de fois ont entraîné une décomposition de SiC et une diffusion profonde des atomes de carbone dans le substrat. Après solidification une mixture de polytypes de carbure de silicium se forme, comme l'indique le nombre important de pics du spectre de la figure 9. La couche renfermant ces polytypes voit son épaisseur augmenter d'une façon importante ceci ne permet pas probablement aux rayons X d'atteindre le reste du substrat Si (100).

L'identification de ces raies est donnée par le tableau ci-dessous.

Angle	Phase	(hkl)
29.49°	α SiC	(006),(103)
31,33°	C	(302)
34,15	4H-SiC. 6H-SiC. 15R- SiC	(101), (104), (101)
35.99°	3C-SiC	(111)
37.31	15R- SiC	(107)
39.51°	Si ₅ C ₃	(200)
42,96	15R- SiC	(0111)
47.65°	Si	(220)
48.73°	6H-SiC	(006)
57.36°	4H-SiC	(105)
60.64°	3C-SiC	(220)
64.61°	15R- SiC	(119)
65,58°	4H-SiC	(106)

Tableau4: Identification des polytypes SiC

IV.2.2.5. Echantillon irradié par une densité d'énergie de 800 mJ/cm²

Pour élucider la disparition du pic du substrat à $2\Theta=69^\circ$. Nous avons caractérisé un échantillon du carbure de silicium amorphe déposé à 400°C, ayant subi une irradiation laser d'énergie de 800 mJ/cm² pour 10 impulsions laser successives. La caractérisation par diffraction des rayons X de cet échantillon est donnée par la figure 10.

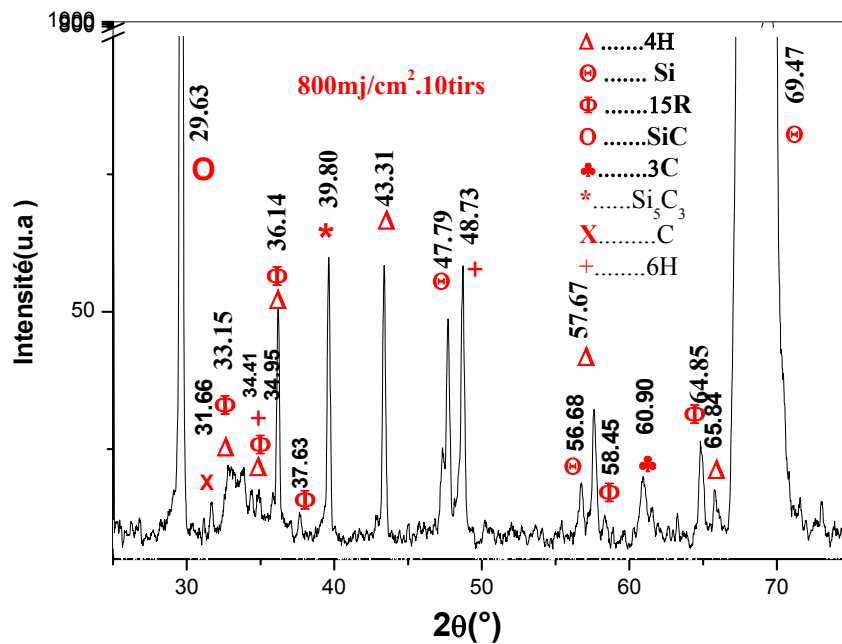


Figure10: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradiés par une densité d'énergie de 800 mJ/cm² pour 10 tirs laser

Nous constatons la présence du pic à $2\Theta=69^\circ$, caractéristique du substrat. Ceci peut montrer que la disparition de ce pic ne semble pas être liée à l'augmentation de la température du substrat.

IV.2.2.3. Echantillon déposé à 460°C et irradié par une densité d'énergie de 1,3 J/cm²

A titre indicatif le pic à $2\Theta=69^\circ$, est toujours présent même pour une température de dépôt plus élevée est une grande énergie laser comme le montre la figure 11.

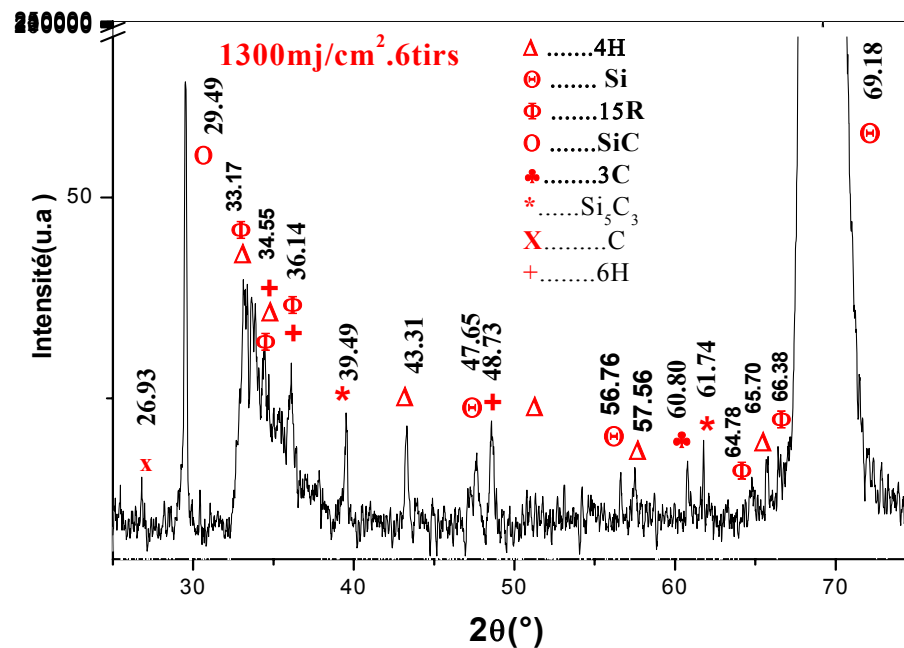


Figure 11: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å) irradiés par une densité d'énergie de 1300 mJ/cm² pour 6 tirs laser

A ce stade de l'observation, le phénomène observé dans le cas de la température de dépôt égale à 350°C reste inexpliqué. Des investigations plus poussées sont donc nécessaires pour déterminer les phénomènes responsables de la disparition du pic spécifique au substrat.

Nous pouvons noter, d'après la figure 10, que l'échantillon déposé à 400°C et recuit par une énergie de 800 mJ/cm² pour 10 impulsions laser, représente une très bonne croissance cristalline des différents polytypes SiC. Le 4H-SiC est le polytype le plus dominant bien que la croissance de la phase 3C-SiC devient plus importante comme le montre la présence des pics à $2\theta=36,14^\circ$ et $2\theta=60,90^\circ$. La position du pic à $2\theta=36,14^\circ$ au lieu de 35° ne peut être expliquée que par la présence des contraintes dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le silicium et le carbure de silicium. Ceci a été mentionné par plusieurs travaux rencontrés dans la littérature.

IV.2.2.3. Echantillon déposé à 460°C et recuit par micro-onde

Enfin nous avons essayé de cristalliser le carbure de silicium amorphe par micro-onde. Pour ce faire un échantillon a subi un traitement micro-onde de 600°C pendant 15 minutes.

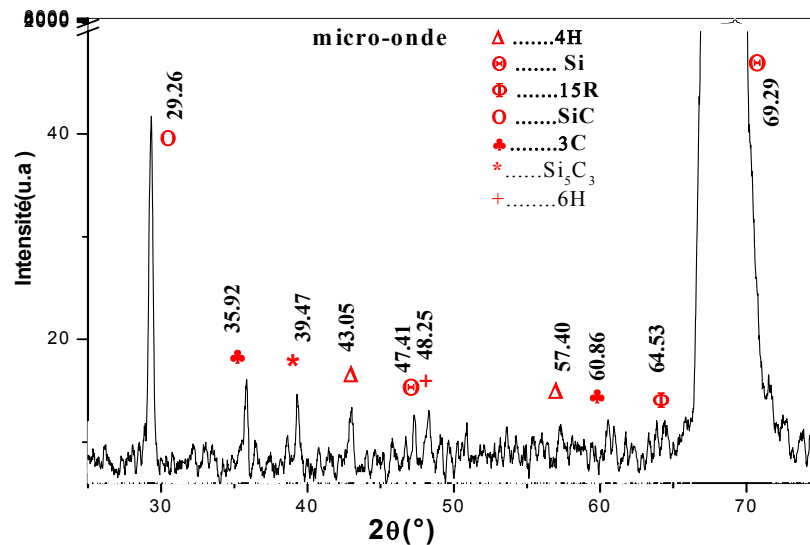


Figure13: Spectre diffraction des rayons X de l'échantillon a-SiC (1000 Å)

Traité par micro-onde de 600°C pendant 15 minutes.

Les résultats obtenus montrent que ce type de recuit est très prometteur. En effet ce traitement a entraîné une cristallisation avec formation des polytypes 4H-SiC, 6H-SiC, 3C-SiC, 15R- SiC.

Néanmoins, nous pouvons constater la décomposition de SiC et la formation du composé Si₅C₃. Ce résultat est en contradiction avec ceux mentionnés dans la littérature qui stipule que la température de formation est d'environ 2800°C.

IV.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge

Nous avons utilisé la spectroscopie Infrarouge pour étudier la cristallisation du matériau amorphe.

Le spectre infrarouge de l'échantillon amorphe présente un large pic à environ 730 cm^{-1} , spécifique au mode de vibration de SiC, du à la structure amorphe du carbure de silicium. Ce spectre est de type Gaussien caractéristique d'un état amorphe.

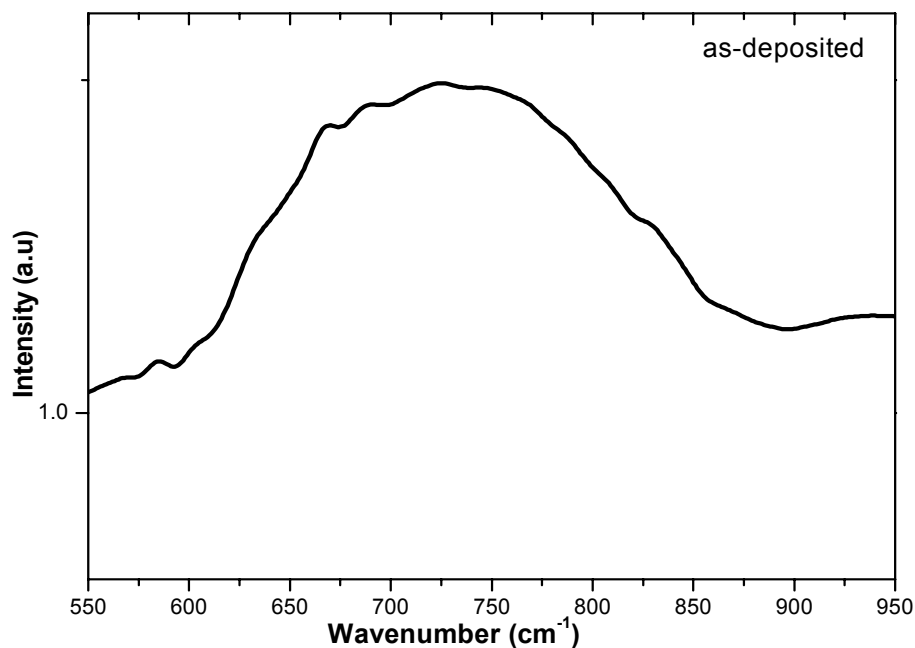


Figure 12 Spectre infrarouge de l'échantillon SiC amorphe.

La figure 13 montre les spectres infrarouges de deux échantillons recuits par deux densités d'énergie : $280\text{ mJ/cm}^2 - 10$ tirs et $500\text{ mJ/cm}^2 - 1$ tir.

Après le recuit laser, ce pic se déplace vers 840 cm^{-1} (Fig.13). Nous pouvons constater que la largeur du pic a considérablement diminué et le pic devient plus intense dans le cas de la densité

d'énergie laser égale à 500 mJ/cm^2 . Le spectre infrarouge est de type Lorentzien indiquant que l'irradiation laser a entraîné une cristallisation des couches minces du carbure de silicium.

Un pic étroit et intense atteste que la cristallisation produite est importante.

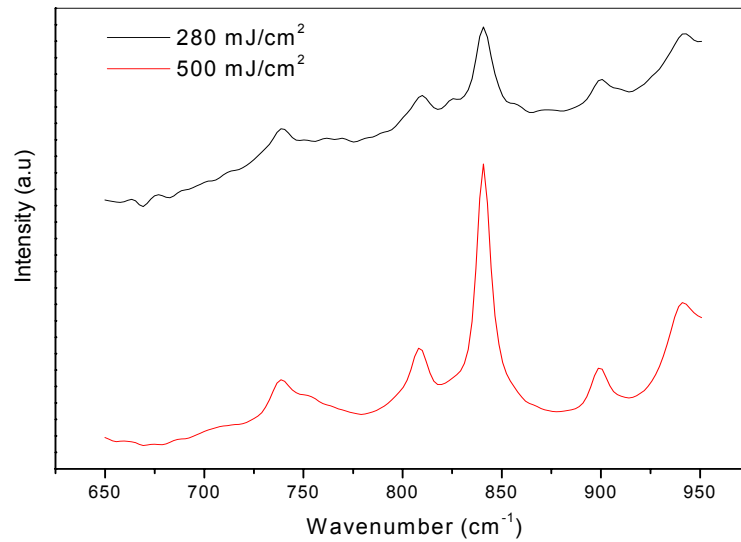


Figure.13. Spectre infrarouge de deux échantillons a-SiC irradiés à 280 J/cm^2 et 500 J/cm^2 .

Conclusion générale

Le travail de ce mémoire de magistère a porté sur l'effet de la densité d'énergie et le nombre d'impulsions laser sur la croissance cristalline du carbure de silicium amorphe en couches minces

Les couches minces de carbure de silicium amorphe, d'épaisseur avoisinant 1000 Å, ont été déposées par pulvérisation DC magnétron sur un substrat de silicium monocristallin Si (100) de type p chauffé à différentes températures.

Les échantillons, ainsi préparés, ont été irradiés par le laser excimère KrF, de longueur d'onde 248nm et durée égale à 20ns, pour différentes densités d'énergie et différents nombres d'impulsions laser.

Nous avons caractérisé les échantillons recuits laser essentiellement par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

Nous avons étudié la croissance cristalline des couches minces du carbure de silicium en phase solide et en phase liquide. Nous avons montré que l'irradiation des échantillons par des énergies inférieures à l'énergie "seuil" de fusion ne peut produire une cristallisation que pour un nombre important de tirs laser. Dans ce cas, la cristallisation est partielle et la nature du polytype formé ne peut pas être déterminée avec exactitude. Le carbure de silicium cristallin obtenu est de structure hexagonale

L'utilisation des énergies laser supérieures à l'énergie seuil de fusion engendre une cristallisation meilleure. Les couches minces du carbure de silicium sont totalement cristallisées. Différents polytypes de SiC ont été formés, à savoir 4H-SiC, 6H-SiC, 15R-SiC et 3C-SiC. Nous avons montré, en utilisant la diffraction des rayons X en incidence rasante, que le polytype 3C-SiC se présente en couche enterrée à la surface du substrat Si (100). Néanmoins, nous avons pu observer que les énergies laser assez élevées peuvent conduire à la formation du composé Si₅C₃. L'étude menée par la spectroscopie infrarouge, pour suivre la cristallisation, montre bien que celle-ci est plus importante pour les énergies laser élevées. Ceci est bonne concordance avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

Référence

- [1] **J. Berzelius**, Annalen der Physik 169, (1824).
- [2] **E. Acheson**, US Patent 492767 (1893).
- [3] **H. Round**, Electrical World 19, 309 (1907).
- [4] **L, Mihai Bogdan** Thèse de doctorat, Univ. Lyon (2002).
- [5] **C.GOURBEYRE**, Thèse de doctorat, Univ. Lyon (2000).
- [6] **L. Harris** Properties of silicon carbide. Washington DC, USA, Data reviews series n°13. 282 p. (1975)
- [7] **I. EL Harrouni**, Thèse de doctorat, Univ. Lyon (2004).
- [8] **X. Kerbirou**, Thèse de doctorat, Univ. D'orleans. (2006).
- [9] **L.Guillaume**. Thèse de doctorat, Univ. . Lyon. (2006).
- [10] **W. Kinppenberg, F. Philips** Res. Reports, 18, 161-274.p, (1963).
- [11] **J.D. Albrecht, P.P. Ruden, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, K.F. Brennan, J.** Applied Physics . 6864.p. (1999).
- [12] **A. Richard**, Thèse de doctorat, Univ.Paris (1995).
- [13] **R. Behrisch, R. Wittmak**. J. Phys. Rev.**55**, N° 6, 3255 (1968).
- [14] **B. Chapman**, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de France (1980).
- [15] **D. A. King et M. G. Wells** J. Phys. Rev.**18**, N°9, .245 (1974).
- [16] **A. Fontell et E. Arminen**, .J. Phys. Rev.**48**, N° 6, 2504 (1969).
- [17] **M. Bendahan**, Thèse de doctorat, Univ. Aix-Marseille (1996).
- [18] **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).
- [19] **G. Turban**, Thèse de doctorat, Univ. Nantes (1981).
- [20] **C. Genzel, W. Reimers**, J. Appl. Phys.**78**, N° 15, 404 (1999).
- [21] **J. Bloem et L. J. Giling** ,Current Topics in materials science , North-Holland Publishing Company (1978).
- [22] **T. O. Sedgwick, P. D. Agnello, D. N. Ngoc, T. S. Kuan et G. Scilla**, J. Appl. Phys., **58**, N° 17, 1896 (1991).
- [23] **C. Cobianu, P. Cosmin, R. Plugaru, D. Dascalu et J. Holleman** The Electrochemical Society, Los Angeles,**66**, 976 (1996).
- [24] **T. I. Kamins** ,J. Appl. Phys **42**, N°11, 4357(1971).
- [25] **R. O. Dusane, S. R. Dusane, V. G. Bhide et S. T. Kshirsagar** ,J. Appl Phys

- 63, N°16, 2201(1993).
- [26] **D. François**, Thèse de doctorat d'état, Ecole Polytechnique de France (2000).
- [27] **R. Middy, J. Guillet, J. Perrin, A. Lloret et J. E. Bourée**, Solar Energy Conference, Nice, 2 1704 (1995).
- [28] **D. Peiró, J. Bertomeu, C. Voz, J. M. Asensi, J. Puigdollers et J. Andreu** Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC 97), Barcelona, Spain, 1428 (1997).
- [29] **H. N. Wanka, M. B. Schubert, A. Hierzenberger et V. Baumung**, Solar Energy Conference And Exhibition (PVSEC 97), Barcelona, Spain, 1003 (1997).
- [30] **J. Guillet, A. R. Middy, J. Huc, J. Perrin, B. Equer et J. E. Bourée**, Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC 97), Barcelona, Spain, 1475 (1997).
- [31] **B. A. Scott, R. M. Plecenik et E. E. Simonyi**, J.Appl.Phys. **39**, N°1, 73 (1981).
- [32] **Z. M. Qian, H. Michiel, A. Van Ammel, J. Nijs et R. Mertens** Conférence Photovoltaïque, Las Vegas, 288 (1988).
- [33] **M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki et J. I. Nishizawa**, J. Appl. Phys. Japanese. **7**, N°.11, 1332 (1968).
- [34] **A. Yamada, S. Nishida, M. Konagai et K. Takahashi**, Conf on Solid State Devices and Material, Tokyo, 217 (1986).
- [35] **A. Ishitani, M. Kanamori et H. Tsuya**, J.Appl. Phys. **57**, N°. 8, 2956 (1985).
- [36] **J. I. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima et T. Urisu**, J. Appl. Physics. **58**, N° 24, 2776 (1991).
- [37] **R. E. Rocheleau, S. S. Hegedus, W. A. Buchanan et S. C. Jackson**. J. Appl.Phys.**51**, N° 2, p133 (1987).
- [38] **D. Dykkamp, T. Vankatesan** Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p619, (1987).
- [39] **D. Degout** Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (1987).
- [40] **F. Garrelie** Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (1998).
- [41] **C. Champeaux** Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (1992).
- [42] **C. Germain** Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (1993).
- [43]. **C. Girault** Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (1990).
- [44] **D. Damiani** Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (1991).
- [45] **S.Zelmat** Thèse de doctorat de l'Université de Paul Sabatier, (2006).
- [46] **A. Bouhaine** Thèse de magistère université de Constantine (2004).
- [47] **P. Münster**, Thèse de doctorat d'état, Univ.Rennes (2001)
- [48] **k.Mirouh**, Thèse de doctorat de l'Université de Constantine. (2001).

- [49] **M. Soueidan**, Thèse de doctorat de l'Université de Claude Bernard - Lyon (
- [50] **k.Mirouh** Thèse de 3^{ème} cycle de physique du solide, université de poitiers, (1985).
- [51] **A. Keffous**. Thèse de doctorat de l'Université de Houari Boumediene (2009).
- [52] **P. Baeri, C. Spinella, and R. Reitano** .International Journal of Thermophysics, Vol. 20, No. 4, (1999)
- [53] **P. Chabloz**, Thèse de doctorat, EPFL, Univ.Lausanne (1996).
- [54] **L. Doucet**, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1996).
- [55] **J. B. Chevrier**, Thèse de doctorat, Univ.Paris (1993).

Abstract

The aim of this work is to elaborate and study thin silicon carbide layers.

Amorphous silicon carbide thin films, of 1000 Å thickness, were deposited using a DC magnétron onto (100) p type silicon substrate heated at different temperature.

Samples were irradiated by KrF excimer laser with different shots numbers and different energies. They were analyzed by X-rays diffraction and infrared spectroscopy.

The obtained results show that the nature of SiC polytype depend, strongly on the laser fluence and the laser shots number .Both solid phase crystallization and liquid phase crystallization were studied.

Keywords: amorphous silicon carbide thin layers, Crystallization, KrF pulsed laser,

X-rays diffraction, infrared spectroscopy.

المخلص

هدف هذه المذكرة هو تحضير و دراسة ,الشرائح الرقيقة للسيليكون الكربوني اللابلوري. الشرائح الرقيقة للسيليكون الكربوني اللابلوري التي يتراوح سمكها 1000 أنغستروم، رسبت بطريقة magnétron تحت درجات حرارة مختلفة المساند المستعمل هي عبارة عن السيليكون أحادي البلورة بالاتجاه (100) من نوع p حرارة تحت درجات حرارة مختلفة

. العينات المحضرة عرضت الأشعة ليزر نبضي من نوع KrF من اجل كثافات طاقة ذات نبضات مختلفة. تقدر مدة كل نبضة ب 10 نانو ثانية .

التقنية الأساسية لدراسة الخصائص هي : الاشعة السينية، مطيافية الأشعة ما فوق الحمراء. الملاحظات بينت أن البنية المجهرية مرتبط للغاية بكثافة طاقة الليزر المستعملة و مدة النبضات. أن للسيليكون الكربوني اللابلوري يتبلور على شكلين تبلور الصلب و تبلور سائل

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة للسيليكون الكربوني اللابلوري ليزر نبضي من نوع KrF ، البلورة، الأشعة

السينية، مطيافية الأشعة ما فوق الحمراء.

Résumé

Le travail de ce mémoire de magister a pour but d'élaborer et étudier les couches minces du carbure de silicium.

Ces couches, d'épaisseur d'environ 1000 Å, ont été déposées par la pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de silicium monocristallin de type p et d'orientation (100) chauffé à différentes températures.

Les échantillons, ont été irradiés par laser KrF, pour différentes densités d'énergie et différents nombres d'impulsions.

La caractérisation des échantillons a été réalisée essentiellement par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

Les résultats obtenus montrent que les polytypes formés dépendent énormément de la densité d'énergie et du nombre d'impulsions laser. La cristallisation en phase solide et en phase liquide a été étudiée.

Mots clés : Couches minces carbure de silicium amorphe, Laser KrF, Cristallisation,

La diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge.