

N° d'ordre : 5902

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

ULP – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I
Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
spécialité Microélectronique

par

Stéphane COUTANSON

Étude Du Dopage Laser En Phases Solide Et Liquide :
Application À La Formation De Jonctions
Ultra-Minces Dans Le Silicium.

Soutenue publiquement le 22 décembre 2008

Membres du jury

Directeur de thèse : M. Eric Fogarassy, Directeur de recherche, InESS - ENSPS Strasbourg

Rapporteur interne : M. Daniel Mathiot, Professeur, ULP Strasbourg I

Rapporteur externe : M. Jacques Boulmer, Directeur de recherche, IEF Orsay

Rapporteur externe : M. Olivier Bonnaud, Professeur, Université Rennes 1 - Supelec

Examineur : M. Jean-Pierre Joly, Directeur de recherche, CEA - Ines Chambéry

Invité : M. Dominique Berard, Docteur, Excico France

A mes parents,
A ma Jojo,
A Cloclo,
En mémoire de Pa.

REMERCIEMENTS

Je tiens, tout d'abord, à remercier mon directeur de thèse, Monsieur E. FOGARASSY directeur de recherches au CNRS et directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Strasbourg. Merci pour ses conseils expérimentés, ses qualités humaines et sa disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de mon estime.

Que Monsieur D. MATHIOT, directeur de mon laboratoire d'accueil, l'InESS, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et permis d'effectuer ce travail de thèse. Je le remercie aussi d'avoir accepté de juger mon travail en sa qualité de rapporteur interne.

Je suis très honoré que Messieurs Jacques BOULMER et Olivier BONNAUD aient accepté la lourde tâche d'être les rapporteurs externes de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Que soit remercié ici Monsieur Jean-Pierre JOLY d'avoir accepté d'être examinateur de ces travaux de thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Dominique BERARD d'une part pour m'avoir accueilli avec l'aide de Julien VENTIRUNI au sein des locaux de la SOPRA pour mes expérimentations avec le Laser Pulse long. Et, d'autre part, pour avoir accepté de faire parti de mon jury de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs F. ANTONI et C. DUTTO pour leur soutien, leurs précieux conseils, leurs explications, leur grande sympathie et leur amitié.

Je remercie aussi Monsieur A. SLAOUI pour ses précieuses explications concernant le dépôt des films d'oxyde dopé.

Que Mesdames M. SCHOTT et C. WEYMANN soient remerciées ici pour avoir effectué avec rapidité respectivement les mesures SIMS et le dépôt des contacts, nécessaires à la réalisation de ce travail.

Que Messieurs J.-J. GROB et Y. Le GALL soient remerciés respectivement pour les mesures RBS et pour les implantations ioniques, ainsi que pour leurs explications.

Je remercie également Messieurs A. MESLI et J.-P. SCHUNCK pour leur avis éclairé sur la conception des diodes (notamment du méso) et particulièrement Monsieur A. MESLI pour ses conseils concernant les mesures $I(V)$ et $C(V)$.

Evidemment tout ce travail aurait été impossible sans le soutien de mes proches. Que mes parents, Cloclo et ma Jojo trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIÈRES	1
HISTORIQUE & INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER - ÉLÉMENTS THÉORIQUES FONDAMENTAUX	6
I) LE SILICIUM	6
A) <i>Matériau cristallin & structure cristalline</i>	8
1) Fondamentaux de cristallographie.....	8
2) Structure de bande.....	11
3) Distribution des électrons et des trous	13
4) Propriétés optiques	15
a) Réflectivité du silicium cristallin.....	15
b) Coefficient d'absorption du silicium cristallin.....	16
c) Indice de réfraction réel.....	16
5) Propriétés thermodynamiques	17
a) La densité	17
b) Chaleur spécifique.....	18
c) Conductivité thermique	18
d) Température de fusion.....	20
e) Chaleur latente.....	20
f) Dilatation thermique.....	21
B) <i>Le silicium amorphe</i>	21
1) Propriétés optiques	22
a) Réflectivité du silicium amorphe.....	22
b) Coefficient d'absorption du silicium amorphe.....	22
2) Propriétés thermodynamiques	22
a) La densité	22
b) Chaleur spécifique.....	22
c) Conductivité thermique	23

d) Température de fusion.....	23
e) Chaleur latente.....	23
C) Influence du niveau de dopage sur les paramètres optiques	23
D) Résumé des paramètres du silicium	25
II) LES MÉCANISMES DE DIFFUSION DANS LE SILICIUM	27
A) Généralités.....	27
B) Mécanismes de base de la diffusion.....	28
C) Défauts ponctuels.....	32
1) Les impuretés interstitielles	32
2) Les impuretés substitutionnelles	32
a) Le mécanisme lacunaire	32
b) Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels	33
c) Le mécanisme « Frank-Turnbull »	33
d) Le mécanisme « kick-out »	34
D) La diffusion accélérée transitoire	34
III) L'INTERACTION LASER-MATIÈRE	37
A) Le laser.....	37
1) Bref historique.....	37
2) Généralités & Fonctionnement	38
a) Le fonctionnement intrinsèque.....	38
α) Le matériau actif	38
β) Un bref rappel sur les transitions.....	39
χ) Le dispositif de pompage	41
δ) La cavité	43
b) L'effet laser.....	44
α) La bande spectrale	44
β) La cohérence spatiale & temporelle	44
χ) La divergence du faisceau	46
δ) Le mode de fonctionnement.....	46
ε) Énergie et densité d'énergie	47
3) Les lasers à exciplexes (ou lasers excimères)	49
a) Fonctionnement.....	49
b) Avantages particulier des lasers à excimères pour le traitement laser	51
B) L'interaction laser – semi-conducteur	52

1) Considérations optiques de l'absorption du rayonnement laser par un semi-conducteur	52
a) Réflectivité & Absorptivité	52
b) Profondeur de pénétration optique	54
2) Approche microscopique de l'interaction laser – semi-conducteur	55
a) Dépôt de l'énergie → Création de porteurs chauds	55
α) L'absorption intrinsèque	55
β) L'absorption par porteurs libres (ou extrinsèque)	57
b) Thermalisation des porteurs chauds & Recombinaison des paires électrons–trous	59
α) Collisions électron–électrons	60
β) Interaction électron-plasmons	60
γ) Interaction électron-phonons	61
δ) Recombinaison radiative	61
ε) Recombinaison phonique ou bi-moléculaire (non-radiative)	62
φ) Recombinaison Auger (non-radiative)	62
γ) Recombinaison par niveaux pièges	63
c) Influence de la diffusion des porteurs chauds	63
d) Densité maximale de porteurs créés	64
e) Modèles de transfert d'énergie au réseau	65
α) Modèle plasma	65
β) Modèle thermique	65
3) Approche macroscopique de l'interaction laser – semi-conducteur / Modèle thermique	66
a) Équation de propagation de la chaleur	67
b) Énergie du seuil de fusion en fonction des longueurs caractéristiques	70
α) Régime adiabatique (ou de faible absorption)	70
β) Régime de forte absorption (ou de diffusion élevée)	71
CHAPITRE DEUXIÈME - LE DOPAGE LASER	73
I) REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES PRINCIPALES MÉTHODES DE DOPAGE ET DE DIFFUSION	73
A) Diffusion thermique sous atmosphère dopante :	73
B) Diffusion thermique rapide (RTP) :	75
C) Implantation ionique & recuit d'activation	78
II) LE DOPAGE LASER DU SILICIUM	80
1) Motivation du choix du procédé	80
2) Dopage laser du silicium en phase liquide	81
a) Incorporation des dopants	82

b) Diffusion en phase liquide.....	82
c) Coefficient de ségrégation	82
d) Solubilité et limite de solubilité.....	86
3) Recuit laser du silicium en phase solide.....	87
4) Conclusion	88
<i>B) Caractéristiques des sources laser utilisées.....</i>	<i>88</i>
1) Préliminaires.....	88
2) Régime de traitement	91
CHAPITRE TROISIÈME - SIMULATIONS NUMÉRIQUES DU RECUIT LASER.....	92
I) LES OUTILS DE SIMULATION	92
A) <i>FlexPDE</i>	92
B) <i>Gambit & Fidap</i>	92
1) Gambit.....	93
2) Fidap	93
II) MODÉLISATION, RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	94
a) Conditions de simulation et modélisation du problème.....	94
b) Simulations 1D de l'interaction laser – silicium	96
α) Énergie seuil de fusion	96
β) Température de la surface.....	98
χ) Position du front de fusion	100
δ) Vitesse du front de fusion–solidification	103
ε) Épaisseur fondue.....	104
ϕ) Durée de fusion.....	105
c) Simulation 2D de l'interaction laser – silicium.....	107
d) Validation du modèle de simulation sur d'autres matériaux.....	110
α) Carbure de silicium.....	110
β) Silicium amorphe sur SiO ₂ massif.....	112
CHAPITRE QUATRIÈME - PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS.....	113
I) RÉALISATION DES ÉCHANTILLONS PAR DOPAGE LASER VIA LE PRÉ-DÉPÔT D'UN OXYDE DOPÉ	113
A) <i>Amorphisation du silicium par implantation ionique</i>	113
1) Principe et mise en œuvre	113
B) <i>Les films d'oxyde dopé</i>	114
1) Description	114

2) Réalisation des échantillons	115
3) Mesure des caractéristiques optiques	116
C) <i>Traitement laser</i>	118
1) Dispositifs expérimentaux	118
2) Traitement en phase solide	121
3) Traitement en phase Liquide.....	121
D) <i>Recensement des échantillons</i>	122
II) PARAMÈTRES OPTIQUES IMPACTANT LE RECUIT LASER.....	124
A) <i>Évolution de la réflectivité avec le nombre de tirs</i>	124
B) <i>Mesure de la réflectivité in-situ</i>	125
1) Principe & mise en œuvre	125
2) Résultats & discussion	126
III) CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS OBTENUS PAR DOPAGE LASER DU SILICIUM	128
A) <i>Mesures RBS</i>	128
1) Principe & mise en œuvre	128
2) Résultats & discussion	132
B) <i>Mesures au micro-Raman</i>	133
1) Principe & mise en œuvre	133
2) Résultats & discussion	135
C) <i>Profils SIMS des jonctions</i>	136
1) Principe et mise en œuvre	136
2) Résultats et discussion	139
a) Influence de la densité d'énergie	139
b) Influence du nombre de tirs.....	141
c) Influence de l'épaisseur du film	141
d) Influence de dopages successifs	142
D) <i>Mesures 4 pointes</i>	144
1) Principe et mise en œuvre	144
2) Résultats et discussion	145
a) Influence de la densité d'énergie	146
b) Influence du nombre de tirs.....	146
c) Influence de l'épaisseur du film	147
d) Influence de dopages successifs	148
IV) COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC LES SIMULATIONS NUMÉRIQUES.	149
V) RÉALISATION DE DIODES À JONCTION PN.....	150

<i>A) Principe et mise en œuvre</i>	<i>150</i>
1) Réalisation des dispositifs	150
2) Mesure de la géométrie des diodes	151
a) Mesures au profilomètre	152
b) Mesure par microscopie interférométrique 3D.....	152
<i>B) Caractérisation électrique des diodes.....</i>	<i>154</i>
1) Résultats des mesures I(V)	155
2) Résultats des mesures C(V)	157
3) Compilation des résultats I(V) et C(V)	159
CONCLUSION & PERSPECTIVES	160
BIBLIOGRAPHIE	163
PUBLICATIONS & CONFÉRENCES.....	171

HISTORIQUE & INTRODUCTION

De l'électronique et de la microélectronique, fruits de nombreuses révolutions techniques et industrielles, découle le développement des « nouvelles technologies ». Ces dernières, faisant le bonheur des passionnés d'informatique, d'audio haute fidélité, de vidéo, et autres, sont en partie responsables, pour les plus anti-progressistes, de la diminution de l'emploi et de la pollution de notre planète. Pour nous physiciens, évoluer dans ce domaine est passionnant, exaltant... C'est une véritable aventure intellectuelle et technique qui nous amène à faire des paris sur l'avenir. Une aventure extraordinaire.

De nos jours incontournables tant leurs applications sont omniprésentes et ce, dans des domaines aussi variés que l'informatique, les biotechnologies, la médecine, l'aéronautique, l'automobile ou encore l'électroménager, les composants électroniques et microélectroniques sont en constante évolution, repoussant toujours plus loin leur niveau de complexité et leurs limites de l'intégration.

C'est au philosophe et mathématicien grec Thalès (*Θαλής*) de Millet né vers 625 av. J-C et mort en l'an 547 av. J-C, que l'on doit le mot qui donnera sa racine au mot « électronique », à savoir, le mot « *elektron* » désignant l'ambre jaune en grec. En effet, il avait découvert qu'en frottant de l'ambre jaune avec un chiffon sec, elle acquérait la capacité à attirer des petits corps légers tel que de la poussière ou des plumes. Encore fallait-il révéler l'existence de l'électron, ce qui suscitera bien des polémiques jusqu'à la fin du XIX^e siècle

Au commencement était le tube diode (premier tube à vide) inventé en 1904 par Sir John Ambrose FLEMING (1849-1945). Puis en 1907, l'inventeur Lee De Forest (1873-1961), donnera le coup d'envoi de l'électronique en ayant la géniale idée d'introduire une troisième électrode dans un tube diode : ce fut la naissance du tube triode.

Mais c'est en 1947 qu'eut lieu l'une des plus marquantes révolutions de l'électronique. En effet, c'est après plusieurs années de recherches, que les américains John BARDEEN (1908-1991), William Bradford SHOCKLEY (1910-1989) et Walter Houser BRATTAIN (1902-1987), chercheurs de la compagnie Bell Téléphone ont inventé un composant constitué d'une très fine couche P entre deux couches N (ou inversement). Ils le baptisèrent « transresistor » pour « transfert resistor », nom qui sera bientôt abrégé en « transistor ». Depuis lors, ce composant a été placé au cœur de tous les développements.

Les droits sur cette image sont détenus par un tiers
La modification de cette partie de la thèse a été effectuée par le
Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg



Fig. 1 : De gauche à droite : John Bardeen, William Shockley, Walter Brattain (1956)

Fig. 2 : Une photo du premier transistor

On a ensuite essayé d'intégrer plusieurs transistors sur un support unique. C'est en 1959 que Jack St. Clair KILBY (1923-2005) et son équipe, intégrèrent résistances, diodes et transistors dans un même bloc de semi-conducteur. Ainsi naquit la première « puce ». Véritable saut technologique, cette idée sera reprise quelques mois plus tard par Robert NOYCE (1927-1990) qui, intégrant la technologie « planar », mettra au point des procédés toujours utilisés de nos jours.

En 1970 fut inventé la technologie M.O.S. (Metal Oxide Semiconductor) qui permet encore aujourd'hui de concevoir des transistors plus petits et plus rapides.

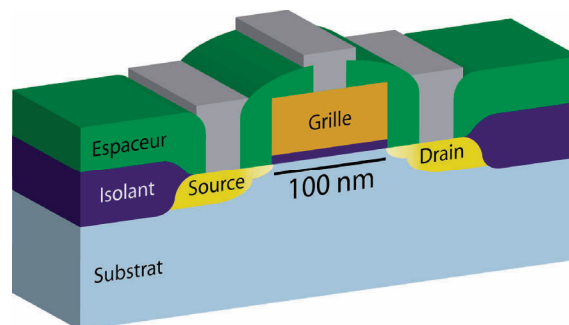


Fig. 3 : Schéma d'un transistor MOS d'aujourd'hui

C'est en novembre 1971 que le premier microprocesseur vît le jour : il s'agissait du 4004 d'Intel® [1], s'étalant sur une surface de 6 cm² pour un total de 2300 transistors. Cadencé à 400 kHz il était capable d'exécuter 60 000 opérations par secondes sur 8 bits. Sa technologie de gravure était de 10 µm et il disposait d'une quantité de mémoire adressable de 640 Bytes. Dès lors s'engagea une course effrénée à l'intégration et à la miniaturisation. C'est ainsi qu'en

2008 on a vu naître chez Intel® le processeur Xeon® MP X7460 [1] intégrant six cœurs : ce dernier est conçu autour de 1,9 milliards de transistors sur une surface de $3 \times 10^3 \text{ mm}^2$ avec une technologie de gravure de 45 nm. Cadencé à 2,66 GHz, il est capable d'exécuter environ 13 milliards d'opérations par seconde. Il dispose de 3x3 MBytes de cache L2, de 16 MBytes de cache L3 et peut adresser 1 TBytes de mémoire.

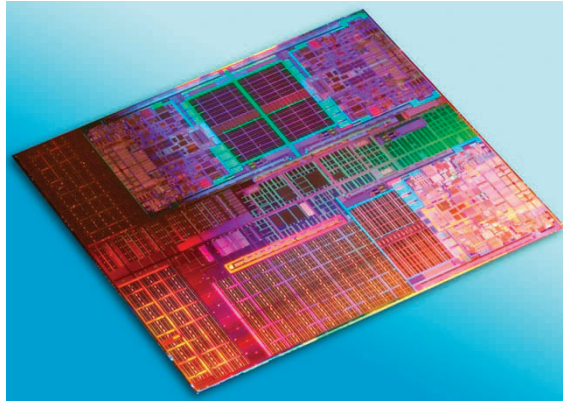


Fig. 4 : Micrographie du processeur série Dunnington (source intel)

Alors qu'à ses balbutiements un transistor mesurait quelques cm^2 , aujourd'hui, IBM produit des transistors cent mille fois plus fins qu'un cheveu. La course à la densité, à la vitesse et à la consommation a bel et bien commencé...

Aujourd'hui, l'évolution de la micro-électronique est donc telle qu'elle exige une augmentation de la vitesse de fonctionnement des dispositifs électroniques, qui va de paire avec une diminution continue des dimensions des transistors du fait d'une intégration et d'un niveau de complexité toujours croissant [2]. Aussi, pour suivre cette évolution nous nous devons de pouvoir concevoir des jonctions selon trois critères essentiels :

- Épaisseur de jonctions de plus en plus minces,
- Profils les plus abrupts possibles,
- Faibles résistances des jonctions.

Le silicium étant, dans son état intrinsèque, un piètre conducteur électrique, la fabrication de dispositifs semi-conducteurs est basée sur une étape technologique indispensable consistant en l'introduction et la diffusion d'impuretés dans ce dernier. C'est le dopage !

Les procédés standards d'élaborations des semi-conducteurs montrent leurs limites pour atteindre les objectifs précités. Les traitements à haute température, de longue durée, et non localisés, entraînent une extension en profondeur de même que latéralement de la redistribution des impuretés, ce qui est incompatible avec les dispositifs à haute intégration.

Des recherches ont alors été entreprises pour développer de nouvelles méthodes de fabrication. C'est le cas par exemple du procédé thermique rapide (*RTP : Rapid Thermal Processing*) qui est en voie de supplanter le procédé de recuit « classique ». Cette technique consiste en l'exposition du substrat dopé à une source de chaleur intense pendant une durée relativement courte. Le recuit thermique rapide (*RTA : Rapid Thermal Annealing*) et le recuit avec lampes flash (*FLA : Flash Lamp Annealing*) reposent en l'introduction du substrat dopé dans un four à lampes halogènes où l'on expose ce dernier à une température variant typiquement de 300 à 1200°C avec des temps de l'ordre de 1 à 300 secondes pour le RTA et à des flashes ultra brefs pour le FLA [3].

Il y a une vingtaine d'années déjà, certains chercheurs s'attachaient à développer une méthode simple et efficace, permettant la diffusion en phase liquide d'impuretés dans le silicium irradié avec une impulsion LASER en régime nanoseconde. Ainsi naquit le procédé de dopage laser. De cette méthode mettant en jeu des processus de physique hors équilibre complexes, ils obtinrent des résultats encourageants. Ainsi, ils démontrèrent qu'il était possible d'activer des concentrations de dopants largement en excès par rapport à l'équilibre thermodynamique [4-9]. Mais à l'époque, en raison de la qualité moyenne des sources laser et de leur manque de fiabilité ainsi que de la demande quasi inexistante de jonctions minces au niveau industriel, ce procédé est resté un sujet de recherche académique.

Compte tenu des énormes progrès qui ont été réalisés en particulier au niveau des sources laser, et des demandes de la microélectronique moderne, le dopage laser qui est l'objet du travail rapporté dans ce mémoire de thèse, semble pouvoir apporter une solution aux verrous technologiques liés à la réalisation de dispositifs à haute résolution. C'est ce qui explique l'intérêt récent porté à ce procédé par les industriels concernés.

Le recuit laser en impulsion nanoseconde provoque une élévation très rapide de la température du matériau cible, ce qui est en mesure d'entraîner la fusion du matériau sur une épaisseur dépendant de la densité d'énergie du laser de même que du nombre de tirs et de la durée de l'impulsion.

Le procédé de dopage laser en immersion gazeuse GILD (*Gas Immersion Laser Doping*) [10,11] consiste en l'irradiation répétée du substrat à l'aide d'une brève impulsion laser pendant un temps très court. Cela induit un cycle de fusion-solidification du substrat sur une épaisseur très faible. Le dopant, quant à lui, est apporté à la surface du matériau par un précurseur gazeux chimisorbé par la surface avant l'irradiation laser. Le rôle de l'impulsion laser est de permettre simultanément l'incorporation du dopant et le recuit d'activation. Cette technique permet la formation de jonctions fines fortement dopées et ce en une seule étape avec en plus un bon contrôle du profil.

La méthode de recuit laser que nous avons utilisé pour mener à bien cette étude a consisté en le pré-dépôt d'un film mince d'oxyde dopé, un « BSG » (*Borosilicate Glass film*) ou « PSG » (*Phosphosilicate Glass film*) sur un substrat de silicium cristallin ou préalablement amorphisé, le tout suivi d'un recuit laser [12].

Dans un premier chapitre, nous allons rappeler les fondamentaux de cristallographie du silicium, décrire les états amorphe et cristallin de ce dernier, établir et rappeler les propriétés optiques et thermiques du silicium. Puis nous allons traiter des mécanismes de dopage et de diffusion dans le silicium avant de rappeler quelques bases de physique des lasers pour enfin introduire les mécanismes d'interaction laser – matière avant de traiter du procédé de dopage laser. Une place sera aussi donnée à une revue bibliographique de quelques méthodes concurrentes de dopage et de diffusion dans le silicium.

Le deuxième chapitre ouvrira la voie du dopage laser. Nous allons tout d'abord y présenter une courte revue bibliographique des principales méthodes de dopage et de diffusion. Nous motiverons ensuite le choix du procédé de dopage laser, avant d'en décrire quelques fondamentaux.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation du travail de simulation numérique qui a été effectué autour de l'interaction laser-matière, et particulièrement autour du recuit laser du silicium, afin de pouvoir comprendre les phénomènes physiques mis en jeu, et la manière dont ils évoluent en fonction de certains paramètres clés. Nous y présenterons le modèle thermique, les outils de simulation et les résultats.

Dans le quatrième chapitre, seront présentés les dispositifs expérimentaux qui ont été mis en œuvre pour mener à bien ce travail de thèse. Tout d'abord ceux ayant servi à la conception des échantillons, implanteur ionique, lasers et homogénéiseurs de faisceau... Puis les moyens de caractérisation, SIMS, RBS, spectroscopie micro-Raman, 4 pointes, I(V), C(V)... Y seront aussi présentés et discutés les résultats expérimentaux, et ce, sans oublier de confronter les résultats expérimentaux et les résultats des simulations.

Enfin, la conclusion générale sera l'occasion de faire la synthèse de ce travail et de mettre en avant quelques pistes d'études complémentaires à des fins d'amélioration du procédé de dopage laser du silicium, ouvrant ainsi la porte à quelques perspectives.



CHAPITRE PREMIER - ÉLÉMENTS

THÉORIQUES FONDAMENTAUX

Dans les paragraphes suivants, nous allons rappeler les fondamentaux de cristallographie du silicium, décrire les états amorphe et cristallin de ce dernier, et en établir et rappeler les propriétés optiques et thermiques. Puis nous allons traiter des mécanismes de dopage et de diffusion dans le silicium et rappeler quelques bases de physique des lasers pour enfin introduire les mécanismes d'interaction laser – matière avant de traiter du procédé de dopage laser. Une revue bibliographique de quelques méthodes concurrentes de dopage et de diffusion dans le silicium sera aussi proposée.

1) Le silicium

Notre étude est basée sur le silicium qui est, après l'oxygène, l'élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre puisqu'il représente 25,7% de sa masse. Il fait partie de la famille des cristallogènes, son symbole est « Si » et son numéro atomique est « 14 ». Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur, mais sous formes composées : Soit sous forme de silice, qui est un dioxyde de silicium (SiO_2) et que l'on trouve dans le sable. Soit sous forme de silicates qui sont des sels dérivants de la silice et qui rentrent dans la composition d'une quantité importante de minéraux puisqu'ils constituent 97% de la croûte terrestre. Citons entre autres, le quartz, le talc ou la topaze.



Fig. 5 : Poudre de silicium nanoporeux hydrogéné



Fig. 6 : Silicium cristallin tel que très rarement trouvé dans la nature

De couleur marron foncé sous sa forme amorphe (*Fig. 5*) et gris-noir sous sa forme cristallisée (*Fig. 6*), le silicium est quasi insoluble dans l'eau. L'usage de l'acide fluorhydrique (HF) ou d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique (HNO₃) est nécessaire pour l'attaquer. Même si ses reflets métalliques bleutés et quelques unes de ses caractéristiques semblent en faire un proche parent de métaux, il n'est pas aussi ductile que ces derniers et rompt facilement sous les contraintes mécaniques. Le silicium existe naturellement sous trois formes d'isotopes : ²⁸Si (92,18%), ²⁹Si (4,71%) et ³⁰Si (3,12%). C'est l'un des fondateurs de la chimie moderne, le suédois Jöns Jacob Berzelius (1779 - 1848) qui a, en 1823, isolé pour la première fois du silicium. Quant au silicium à l'état cristallin, il a été obtenu pour la première fois en 1854 par le chimiste français Henry Sainte-Claire Deville (1818 - 1881).

Son utilisation la plus ancienne est sous sa forme d'oxyde de silicium amorphe pour la fabrication du verre. Il a été, et est, en tant que corps simple, principalement utilisé comme élément d'alliage avec l'aluminium. Cet alliage est utilisé principalement dans l'automobile pour l'élaboration de pièces moulées telle que les « jantes en alliage » et dans l'aéronautique pour la conception des éléments de moteurs électriques embarqués. Près de 55% de la consommation mondiale de silicium est le fait de l'utilisation industrielle des alliages Silicium-Aluminium.

C'est avec l'arrivée de l'électronique qu'on lui a trouvé de nouveaux usages comme semi-conducteur. Les figures (*Fig. 7 et Fig. 8*), représentent schématiquement et bidimensionnellement la structure de la silice amorphe et du silicium cristallin. Nous allons décrire ces formes cristallines dans les paragraphes suivants.

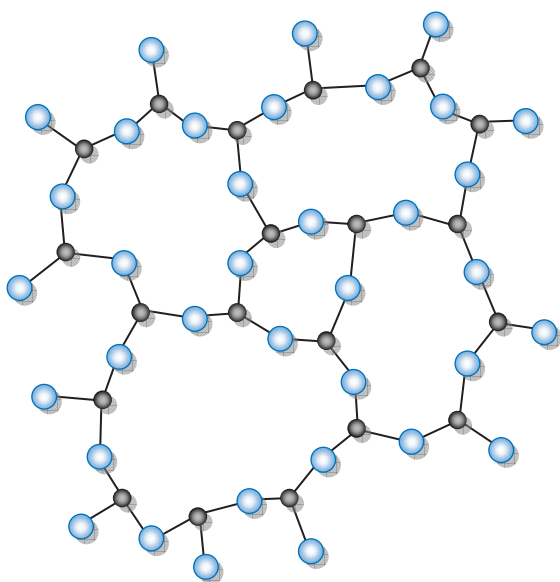


Fig. 7 : Représentation bidimensionnelle schématisée de la silice amorphe (SiO₂)

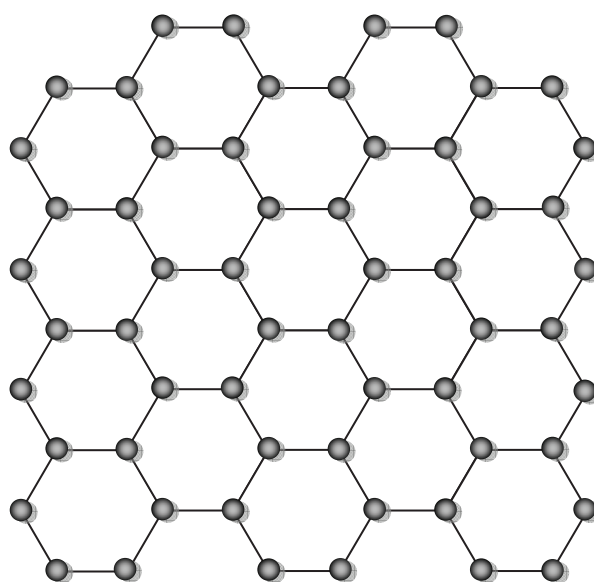


Fig. 8 : Représentation bidimensionnelle schématisée du silicium cristallin

A) Matériau cristallin & structure cristalline

1) Fondamentaux de cristallographie

Par opposition à une structure amorphe, une structure est dite cristalline lorsqu'elle présente un arrangement périodique, dans les trois dimensions, d'un même motif élémentaire : la maille, contenant un ou plusieurs atomes ou ions. Cette organisation spatiale et périodique des mailles élémentaires est appelée un réseau cristallin.

Les procédés de fabrication actuels nous permettent de concevoir de façon stabilisée des barreaux de silicium monocristallin d'un diamètre de 300mm (450mm à l'horizon 2011 - source Intel). La distance séparant deux atomes proches voisins étant de l'ordre de quelques angströms, l'arrangement périodique concerne un nombre très élevé d'atomes. Il s'agit là d'ordre à grande distance.

Un polycristal, quant à lui, n'est autre que la juxtaposition d'un ensemble de monocristaux souvent dénommés grains. Il est à noter qu'alors que le silicium à l'état monocristallin se comporte comme un semi-conducteur, le polycristal a un comportement très proche de celui d'un métal.

Le cristal résultant donc de l'arrangement périodique des mailles dans les trois directions, il peut être caractérisé par six paramètres :

- Les longueurs a , b et c des trois vecteurs, linéairement indépendants, construits sur les trois arêtes d'une maille,
- Les angles α , β , et γ que font ces vecteurs entre eux.

A chaque réseau correspond plusieurs mailles. La maille élémentaire (ou primitive), est celle pour laquelle les longueurs a , b et c sont minimales. Un seul nœud la compose. Ce n'est donc autre qu'un parallélépipède dont les huit sommets sont les huit nœuds communs aux huit mailles adjacentes. C'est lorsque la maille élémentaire est la même pour toute la structure cristalline que l'on parle de monocristal. Selon les valeurs des paramètres a , b , c , α , β , et γ , diverses structures cristallines sont définies. Ce sont les réseaux de Bravais, dont on doit la définition au physicien français Auguste Bravais (1811-1863). Ces réseaux de nœuds sont obtenus par translation suivant des vecteurs de base à partir d'un nœud unique. Tous les matériaux cristallins ont une symétrie correspondant à l'un de ces réseaux. Les différents types de structures cristallines sont regroupés dans le tableau présent en page suivante ([Tableau 1](#)) :

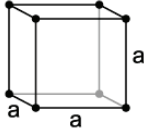
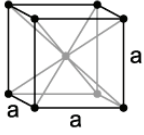
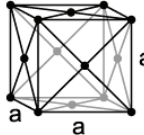
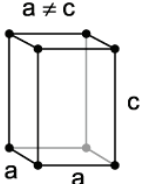
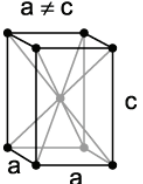
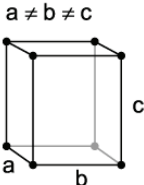
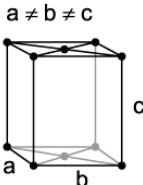
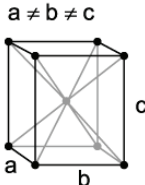
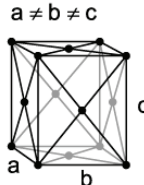
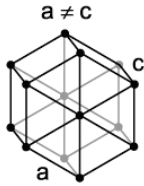
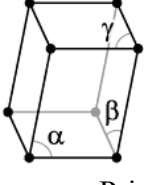
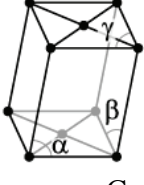
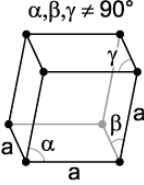

Cubique (ou isométrique) : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
			
Primitif	Centré	Faces centrées	
Tétragonal (ou quadratique) : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
			
Primitif	Centré		
Orthorhombique : $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
			
Primitif	A base centrée	Centré	A faces centrées
Hexagonal : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$			
			
Monoclinique : $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq 90^\circ ; \beta = \gamma = 90^\circ$			
			
Primitif	Centré		
Trigonal (ou rhomboédrique) : $a = b = c$ et $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$			
			
Triclinique (ou anortique) : $a \neq b \neq c$ et $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$			
			

Tableau 1 : Les différentes structures cristallines

Nous allons nous intéresser tout particulièrement au système cubique. Celui-là même dans lequel cristallisent la plupart des matériaux utilisés en électronique. Selon la disposition des nœuds on distingue :

- Le réseau cubique simple (ou primitif) : Les nœuds sont situés aux sommets du cube.
- Le réseau cubique centré : Les nœuds sont situés aux sommets et au centre du cube.
- Le réseau cubique à faces centrées : Les nœuds sont situés aux sommets du cube et au centre de chaque face. Les semi-conducteurs formés à partir des éléments (Si, Ge) de la colonne IV du tableau périodique des éléments de Mendeleïev. De même que la plupart des matériaux binaires constitués des atomes des colonnes III et V (GaAs, GaN, InP), cristallisent dans une structure dérivée de la structure cubique faces centrées : la structure diamant (*Fig. 9*) [13-16].

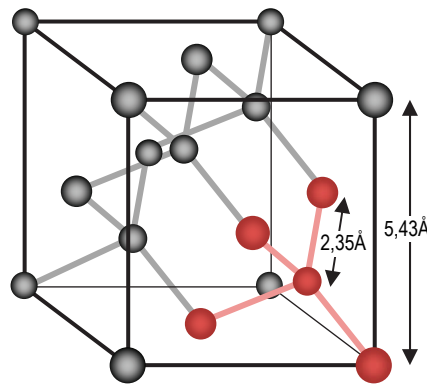


Fig. 9 : Structure du silicium cristallin (structure type diamant)

La structure diamant est telle qu'une base primitive de deux atomes identiques, placés en (000) et $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, est associée à chaque nœud. Il s'agit en fait de deux réseaux cubiques faces centrées, de même motif, qui s'interpénètrent à la coordonnée $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Dans ce type de structure chaque atome a quatre plus proches voisins disposés au sommet d'un tétraèdre et douze seconds plus proches voisins. La maille élémentaire contient huit atomes. On remarque sur la figure précédente le mode de liaison tétraédrique (représenté en rouge) et quelques valeurs caractéristiques :

$$a = 5,35 \text{ \AA} \text{ et } r = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,35 \text{ \AA} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec a : le paramètre cristallin de la maille, et r : la distance entre deux proches voisins.

2) Structure de bande

Tous les solides contiennent des électrons ! La question est de savoir comment ils se comportent en présence d'un champ magnétique. Dans le cas d'un atome isolé, un des résultats fondamentaux de la mécanique quantique est que les électrons ne peuvent avoir pour énergie que certaines valeurs bien déterminées. En revanche, l'énergie d'un électron libre est composée uniquement d'énergie cinétique, elle peut prendre n'importe quelle valeur positive.

Dans un solide, nous sommes en présence d'une situation intermédiaire. Nous utilisons une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques : la structure de bandes. Dans cette dernière l'énergie d'un électron peut avoir des valeurs comprises dans certains intervalles, les bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites. La statistique de Fermi-Dirac montre que la répartition des électrons dans les niveaux d'énergie permis est fonction de la température. Lorsque la température tend vers zéro, un rôle prépondérant dans la détermination des propriétés du solide est joué par deux bandes d'énergies permises particulières et une bande interdite :

- La bande de valence : C'est la dernière bande complètement pleine d'électrons. Ces derniers, qui ne participent pas aux phénomènes de conduction, contribuent au niveau microscopique à la cohésion du cristal entre les atomes voisins.
- La bande de conduction : C'est la première bande d'énergie permise. Elle peut être vide ou partiellement pleine. Les électrons susceptibles de la peupler participent à la conduction électronique.
- L'énergie de la bande interdite, qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le gap.

Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans la bande de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Lorsque la température tend vers zéro degré Kelvin on peut donc distinguer :

- Le conducteur : Sa bande de conduction est partiellement remplie. Le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction.
- L'isolant : Sa bande de conduction est vide et le gap est « très » grand. Aucun électron n'est susceptible d'atteindre la bande de conduction et donc de participer à la conduction.
- Le semi-conducteur : Sa bande de conduction est vide, mais le gap étant plus faible, une élévation de la température va apporter suffisamment d'énergie pour faire transiter des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le solide va donc voir sa conductivité augmenter avec la température, et ainsi, passer de l'état d'isolant à température nulle à celui de « conducteur ».

La figure suivante (**Fig. 10**), est une représentation de la structure de bande du silicium monocristallin localisée autour de la bande interdite (sur la base des données de [17]). Elle est représentée selon les directions de plus haute symétrie de l'espace réciproque, à savoir, les directions Λ (001) et Δ (111). La zone orangée représente la bande interdite, les bandes immédiatement au dessus et en dessous sont respectivement les bandes de conduction et de valence.

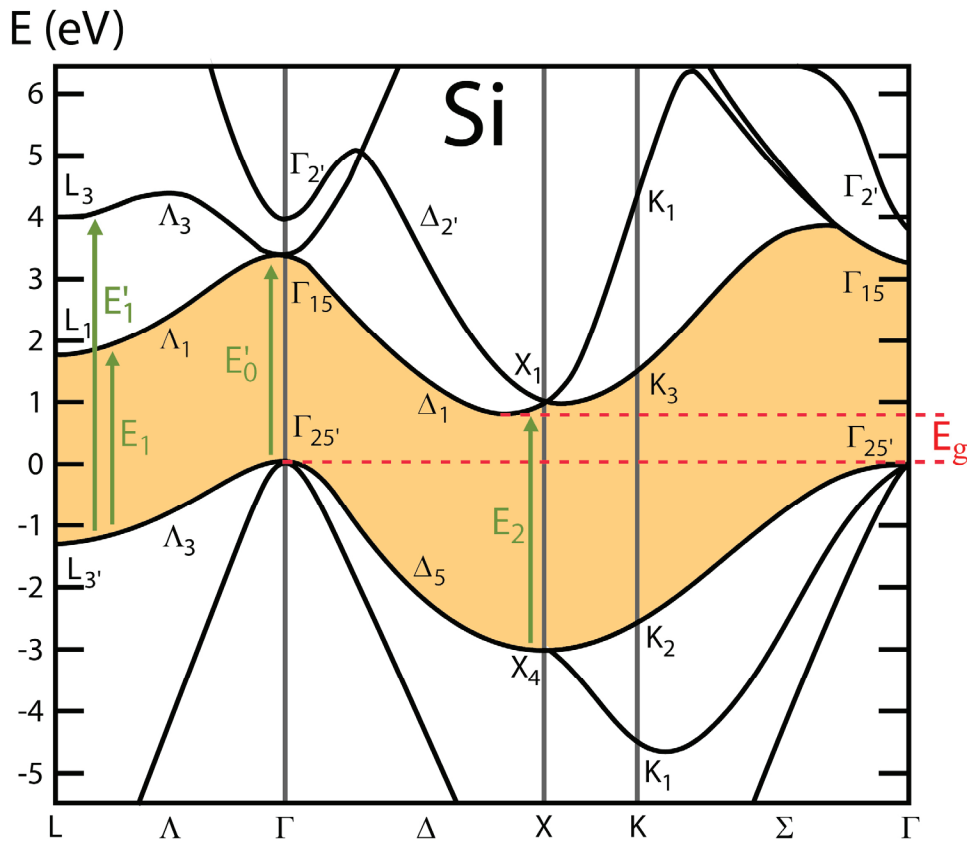


Fig. 10 : Structure de bande du silicium monocristallin

On y remarque que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne se situent pas sur la même abscisse. On parle alors de gap indirect. E_g correspond à la largeur de la bande interdite et est l'énergie qu'il est nécessaire de fournir à un électron pour qu'il puisse passer de la bande de valence à celle de conduction.

E_g est fonction de la température conformément à l'équation suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec : $E_g(0) = 1,17 \text{ eV}$; T : La température en degré K, $\alpha = 4,73.10^{-4} \text{ eV/K}$ et $\beta = 636 \text{ K}$

On trouve : $E_g = 1,169 \text{ eV}$ à 4 K et $E_g = 1,12 \text{ eV}$ à 300 K

C'est au point d'abscisse $(00k_0)$ que l'on trouve, situé dans la direction Δ , le minimum de la bande de conduction. K_X représentant l'abscisse du point X, limite de la première zone de Brillouin dans la direction Δ ; on a $k_0=0,85.K_X$. Le silicium répondant aux caractéristiques du système cubique, il existe six autres directions équivalentes qui sont :

$$(100), (\bar{1}00), (010), (0\bar{1}0), (001), (00\bar{1})$$

Il y a donc six minimas équivalents de la bande de conduction. On dit donc du silicium qu'il est un semi-conducteur multivallée à six vallées Δ .

Du fait du caractère indirect du gap, seul des phonons (absorption ou émission d'onde sonore dans le cristal), vont permettre de compenser la variation de l'impulsion des électrons et permettre ainsi les transitions indirectes de ces derniers entre les extremums qui ne sont pas situés sur la même abscisse. Mais, si un photon d'énergie E_{Photon} tel que $E_{Photon} = E'_0 \cong 3,4 eV$ venait à être absorbé, il s'en suivrait des transitions verticales directes selon l'axe $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15'}$, qui constitue la plus faible bande interdite directe du silicium cristallin.

L'énergie caractéristique, qui établit à zéro degré Kelvin l'énergie maximale des états occupés par les électrons, est l'énergie (ou le niveau) de Fermi E_F . Sa valeur, et donc sa position dans le diagramme des bandes d'énergie, est caractéristique du matériau puisqu'elle dépend du nombre d'électrons de valence et de la densité d'états accessibles. Dans les conducteurs, le niveau de Fermi E_F se situe dans une bande permise (la bande de conduction dans ce cas). Alors que dans les isolants et les semi-conducteurs, il se situe dans la bande interdite. Les propriétés électroniques du semi-conducteur sont donc directement liées à la position du niveau de Fermi dans la bande interdite.

3) Distribution des électrons et des trous

Les électrons sont des fermions, c'est-à-dire des particules qui conformément au principe d'exclusion de Pauli ne peuvent pas partager à plusieurs un même état. Leur taux d'occupation des états suit donc une statistique de Fermi-Dirac. La fonction de Fermi, qui nous renseigne sur la probabilité qu'un électron occupe un niveau d'énergie E à une température T est :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (Eq. 3)$$

Où kT , représente l'énergie thermique, produit de la constante de Boltzmann k et de la température T . Notons que du fait du caractère exponentiel de la distribution de Fermi-Dirac, la concentration en porteurs dépend fortement de la température.

La probabilité réciproque d'avoir un état vide, donc, la fonction de distribution des trous dans le semi-conducteur est donnée par :

$$f_p(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. 4})$$

Dans un semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique, la densité d'électrons (n) ou de trous (p) d'énergie E est donnée par :

$$n = \int_{E_C}^{E_C \max} N_C(E) f_n(e) dE \quad (\text{Eq. 5})$$

$$p = \int_{E_V \min}^{E_V} N_V(E) f_p(e) dE \quad (\text{Eq. 6})$$

Les quantités N_C et N_V , sont caractéristiques des densités d'états respectivement dans la bande de conduction et dans celle de valence. L'approximation de Boltzmann entraîne la relation fondamentale suivante :

$$n \cdot p = N_C \cdot N_V \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{kT}\right) = N_C \cdot N_V \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Dans le cas du semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire dépourvu de toute impureté susceptible d'en modifier la densité de porteurs, si un électron se trouve dans la bande de conduction c'est nécessairement à cause de l'excitation thermique des électrons liés à la bande de valence. Un électron qui est passé dans la bande de conduction a donc forcément laissé un trou dans la bande de valence. Il s'en suit que:

$$n = p = n_i = \sqrt{N_C \cdot N_V} \exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right) \quad (\text{Eq. 8})$$

Le niveau de Fermi intrinsèque est alors donné par :

$$E_i = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{1}{2} kT \cdot \text{Log}\left(-\frac{N_V}{N_C}\right) \approx \frac{E_C + E_V}{2} \quad (\text{Eq. 9})$$

4) Propriétés optiques

a) Réflectivité du silicium cristallin

Sont reportées sur la figure suivante (**Fig. 11**), les mesures de la réflectivité du silicium cristallin dopé P et dopé N que nous avons effectué à température ambiante, et pour une gamme de longueur d'onde λ s'étalant de 200 à 1200 nm.

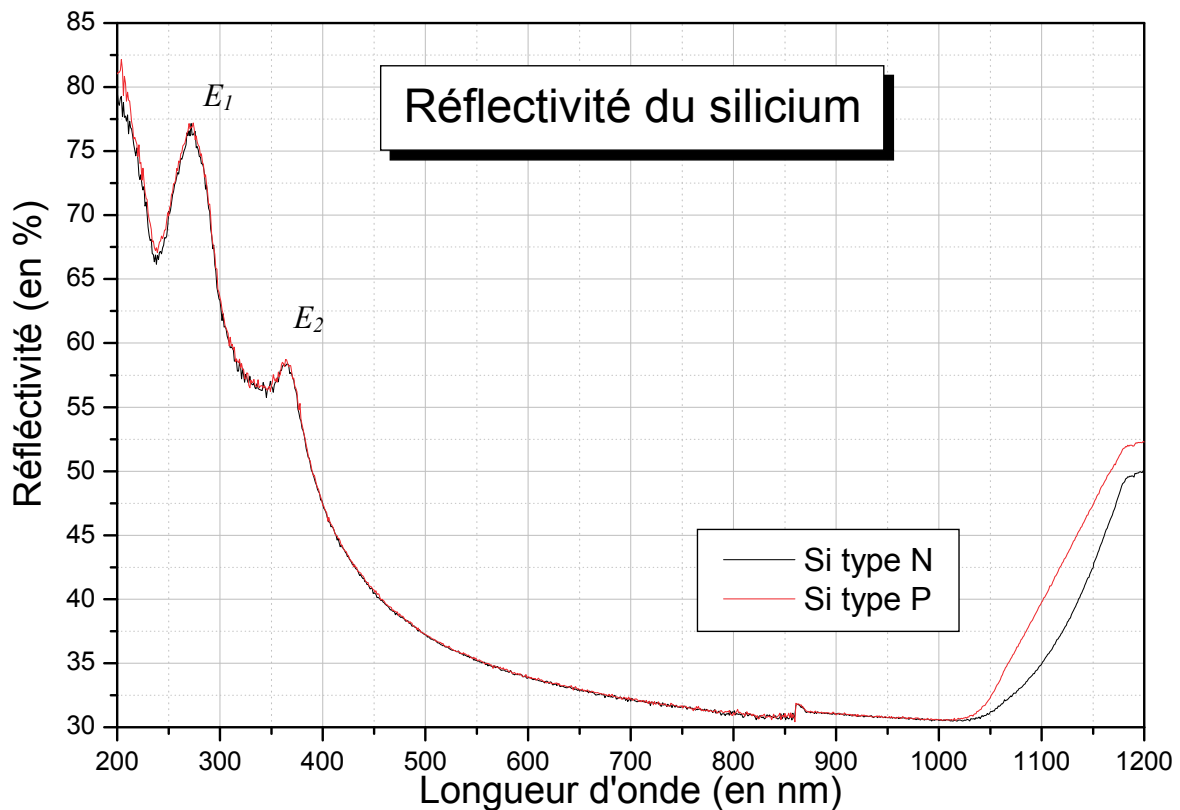


Fig. 11 : Réflectivité du silicium cristallin dopé P et dopé N en fonction de λ .

L'analyse de ce spectre de réflexion nous permet d'identifier deux pics E_1 et E_2 respectivement localisés autour de $\lambda=263 \text{ nm}$ (4,7 eV) et de $\lambda=361 \text{ nm}$ (3,4 eV) :

- Le premier pic est associé à l'ordre à longue distance de la structure cristalline, et est dû aux transitions dans une région étendue de la zone de Brillouin incluant le point $X(X_4^v \rightarrow X_1^c)$ et les régions $\Sigma(\Sigma_2^v \rightarrow \Sigma_3^c)$ visibles sur la (**Fig. 10 p.12**) [18,19].
- Le pic E_2 , est quant à lui associé à l'ordre à courte distance, et est attribué aux transitions interbandes $\Lambda(\Lambda_3^v \rightarrow \Lambda_1^c)$ le long de l'axe Λ avec une faible contribution des transitions $\Gamma(\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c)$ le long de l'axe Γ [20].

Ces deux pics, qui sont bien résolus énergétiquement, sont caractéristiques de la structure monocristalline du silicium.

b) Coefficient d'absorption du silicium cristallin

Nous avons aussi mesuré le coefficient d'absorption du silicium cristallin à température ambiante, et pour une gamme de longueur d'onde s'étalant de $\lambda = 200$ à 600 nm . Il ressort de la figure suivante (**Fig. 12**), que le coefficient d'absorption d'une valeur de $1,7.10^6$ à $\lambda=200\text{nm}$ ($6,2 \text{ eV}$), après le passage par deux pics à $\lambda=263 \text{ nm}$ et $\lambda=361 \text{ nm}$, chute vertigineusement pour atteindre une très faible valeur dans l'infrarouge (basses énergies) à cause de l'absence de porteurs libres.

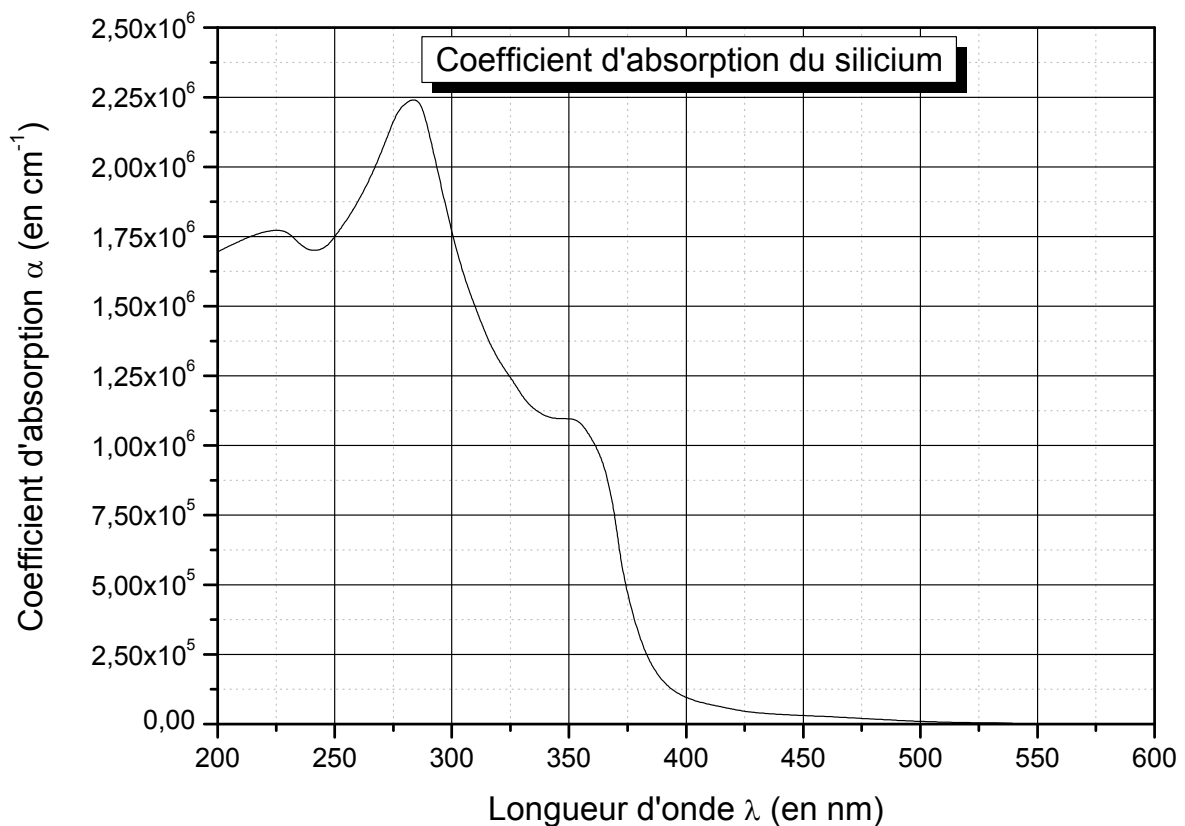


Fig. 12 : Coefficient d'absorption α du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde

c) Indice de réfraction réel

La figure (**Fig. 13 p.17**) [19], nous montre que l'indice de réfraction réel croît lorsque l'énergie des photons augmente, passe par un maximum situé autour de $3,4 \text{ eV}$ ($\lambda=365 \text{ nm}$), puis décroît régulièrement jusqu'à un minimum situé à 10 eV ($\lambda=124 \text{ nm}$). L'indice de réfraction réel statique vaut $3,41$.

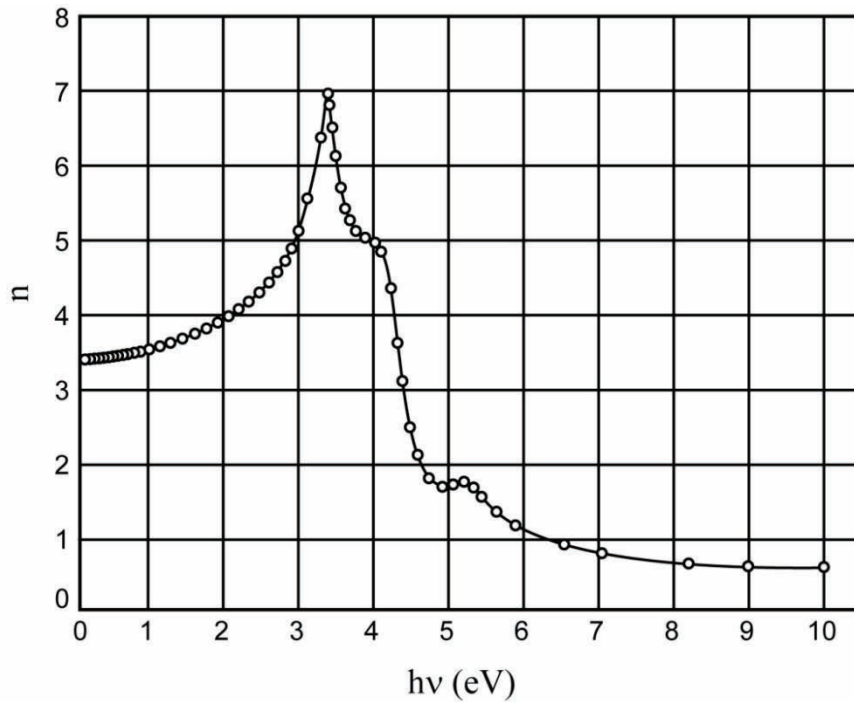


Fig. 13 : Indice de réfraction réel du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons incidents [19]

Les graphiques qui précèdent nous montrent que les lasers travaillant dans les longueurs d'ondes de l'ultraviolet, les lasers à excimères que nous avons utilisé par exemple, sont bien adaptés aux traitements thermiques du silicium cristallin sur une faible profondeur.

5) Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques du silicium cristallin interviennent dans l'étude de l'interaction laser semi-conducteurs. Les principales caractéristiques que nous nous proposons d'étudier dans les paragraphes suivants, sont : La densité ρ_c du silicium cristallin, sa chaleur spécifique C_{S_c} et sa conductivité thermique K_{t_c} . Lorsque la transition de phase solide-liquide est atteinte sous l'effet de l'irradiation laser, interviennent alors deux autres paramètres importants que nous allons aussi étudier dans les paragraphes suivants : la température de fusion T_{f_c} du silicium et de sa chaleur latente de fusion L_{f_c} . Enfin, nous traiterons de la dilatation thermique volumique α_v et linéaire α_l , avant de finir par la compressibilité χ .

a) La densité

La densité du silicium cristallin est très légèrement proportionnelle à la température et on peut en général la considérer comme constante. Mais au changement de phase cristallin vers liquide, elle subit brusquement une augmentation d'environ 10% pour passer de $2,329 \text{ g.cm}^{-3}$ à $2,520 \text{ g.cm}^{-3}$ [21]. Il a été suggéré [22] que cette variation de la densité, puisse ne pas être aussi marquée dans le cas d'un recuit laser.

b) Chaleur spécifique

Dans un solide, la chaleur spécifique C_{S_c} du matériau, encore appelée capacité calorifique, est une grandeur thermodynamique qui rend compte de la quantité de chaleur dQ absorbée par ce dernier. Les conditions de pression ou de volume n'ont pas besoin d'être prise en compte car la dilatation thermique du silicium est extrêmement faible. La chaleur spécifique C_{S_c} du silicium cristallin répond à l'équation suivante :

$$C_{S_c} = \frac{dQ}{dT} \quad (\text{Eq. 10})$$

La chaleur spécifique d'un solide dépend de sa structure cristalline, mais aussi de la température, c'est ainsi, que pour le silicium cristallin, elle est résolue en température par les expressions suivantes [23] :

$$C_{S_c} = 0,184 \cdot \exp(4,5 \cdot 10^{-3} \cdot T) \quad \text{pour } T < 300K \quad (\text{Eq. 11})$$

$$C_{S_c} = 0,694 \cdot \exp(2,375 \cdot 10^{-4} \cdot T) \quad \text{pour } T \geq 300K \quad (\text{Eq. 12})$$

avec C_{S_c} exprimé en $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$; et T en K

c) Conductivité thermique

La figure (Fig. 14 p.19), regroupe sur un même graphique, l'évolution de la conductivité thermique K_{t_c} et de la chaleur spécifique C_{S_c} du silicium en fonction de la température [24].

Lorsqu'un gradient de température est présent dans un solide, l'énergie calorifique est transférée de la partie la plus chaude vers la partie la plus froide, et ce, par le truchement des électrons et des phonons. Dans le silicium (et dans les semi-conducteurs en général), la conductivité électronique σ_e est généralement inférieure à la conductivité du réseau. Et dans le cas du semi-conducteur intrinsèque, elle tend même à devenir négligeable à basse température. La variation de la conductivité thermique du silicium cristallin avec la température est donnée par [23] :

$$K_{t_c} = 1521 \cdot T^{-1,226} \quad \text{pour } T \leq 300K \quad (\text{Eq. 13})$$

$$K_{t_c} = 8,99 \cdot T^{-0,502} \quad \text{pour } 1200 < T \leq T_{fc} \quad (\text{Eq. 14})$$

avec K_c exprimée en $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$; et T en K

Pour déterminer la conductivité thermique au-delà du seuil de fusion, on se réfère à la loi de Wiedemann-Franz, qui est une relation entre la conductivité électrique σ_e et la conductivité thermique K_{cm} d'un métal, auquel on assimile le silicium liquide. Cette loi répond à l'équation suivante :

$$L^Z = \frac{K_{cm}}{\sigma_e \cdot T} = \frac{\pi^2 \cdot k_B^2}{3 \cdot e^2} = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{Eq. 15})$$

avec :

L^Z : La constante de Lorentz

K_{cm} : La conductivité thermique du « métal » ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

k_B : La constante de Boltzmann $\approx 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

e : La charge élémentaire de l'électron $\approx -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

σ_e : La conductivité électronique

Puisqu'un écart important de la conductivité thermique du silicium entre ses différents états y est visible, la figure suivante (**Fig. 14**), nous permet de remarquer que la structure cristalline d'un matériau est déterminante dans les mécanismes de conduction de la chaleur,

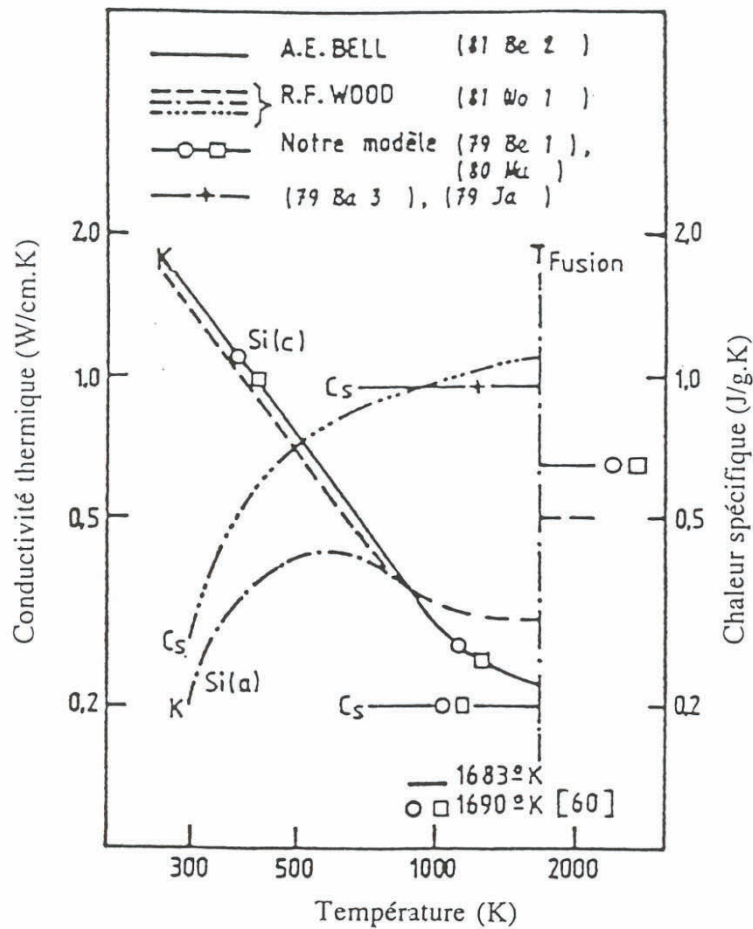


Fig. 14 : Évolution de la conductivité thermique K_i et de la chaleur spécifique C_S du silicium en fonction de la température [24].

d) Température de fusion

La température de fusion exacte du silicium cristallin T_{fc} est bien connue, elle est [23] :

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

Pour avoir un ordre de grandeur, la température de vaporisation du silicium est égale à 2630K. Notons que la quasi-totalité des solides a une forme plus condensée à l'état solide qu'à l'état liquide. Le silicium, de même que l'eau, le germanium, le gallium et le bismuth, font exception à cette règle. Notons aussi la mise en évidence par Peercy [25], de la diminution de la température de fusion du silicium cristallin en fonction du niveau de dopage en arsenic. Il a montré une diminution de 40 à 150K pour un dopage de respectivement $8,5 \cdot 10^{20} \text{ As.cm}^{-3}$ et $3,5 \cdot 10^{21} \text{ As.cm}^{-3}$.

e) Chaleur latente

La chaleur latente est l'énergie échangée lors du changement de phase d'un matériau à température constante. L_{fc} désigne la chaleur latente de fusion : c'est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 kg d'un corps, pris à sa température de fusion et sous une pression donnée, à l'état liquide sans changement de température et sous la même pression. L_{fc} obéit à la relation de Clausius-Clapeyron suivante :

$$\frac{dp}{dT_{fc}} = \frac{L_{fc}}{T_{fc} \cdot \Delta V} \quad (\text{Eq. 16})$$

avec :

L_{fc} : La chaleur latente de fusion

ΔV : La variation de volume au cours du changement de phase

Le processus de solidification, qui est une transition de phase de « sens » inverse est régi par la même loi et les mêmes grandeurs, mais de signe opposé. Même si, bien évidemment, les mécanismes de déclenchement de ces transitions sont, au niveau microscopique, bien différents. La chaleur latente de fusion du silicium cristallin est de [23] :

$$L_{fc} = 1797 \text{ J.g}^{-1} = 430 \text{ cal.g}^{-1} \quad (\text{Eq. 17})$$

A titre indicatif, nous pouvons noter que la chaleur latente de vaporisation est nettement supérieure, avec :

$$L_{vc} = 10600 \text{ J.g}^{-1} = 2535 \text{ cal.g}^{-1} \quad (\text{Eq. 18})$$

f) Dilatation thermique

La dilatation thermique est l'expansion du volume d'un corps sous l'influence d'une élévation de température et sans changement de nature de ce dernier. L'expansion de la longueur du matériau est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta \ell = \alpha_{\ell} \cdot \ell_0 \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 19})$$

avec :

$\Delta \ell$: La variation de longueur (m)

α_{ℓ} : Le coefficient de dilatation linéaire (K^{-1})

ℓ_0 : La longueur initiale (m)

ΔT : La variation de température

Cette expansion est égale à $2,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour le silicium cristallin. Notons, que dans le cas d'un corps isotrope, le coefficient de dilatation volumique α_v est donné par : $\alpha_v = 3 \cdot \alpha_{\ell}$

B) Le silicium amorphe

Un matériau est dit amorphe lorsque la distribution de ses atomes est désordonnée, ou si l'arrangement ordonné de ses atomes ne porte que sur un nombre limité de ces derniers. On parle alors d'ordre à courte distance (quelques dizaines d'angströms).

Dans le cadre de recherches sur les systèmes désordonnés, le silicium a fait l'objet de nombreuses études [26-28]. Récemment, une équipe de chercheurs rattachés au CNRS a montré pour la première fois que les matériaux amorphes également appelés « verres mous » (« soft glasses » en anglais) se déforment et s'écoulent par le mouvement collectif des particules qui les constituent [29].

Il est pertinent de s'intéresser au silicium amorphe car son point de fusion est plus bas que celui mesuré à l'état cristallin. En effet, si le point de fusion est plus bas, il faut évidemment fournir moins d'énergie pour l'atteindre. De plus, et de ce fait, si l'on possède une source laser de puissance donnée et que l'on veut effectuer par le biais d'une focalisation un recuit à une densité d'énergie donnée (J/cm^2), on peut sur du silicium amorphe traiter une surface plus grande ! D'où un gain de temps de traitement qui peut être non négligeable, ce qui est toujours appréciable du point de vue de l'industrialisation du procédé ! L'autre intérêt de l'amorphisation du substrat en surface, est que compte tenu une fois encore de la différence de point de fusion des deux zones, on peut imaginer pouvoir contrôler plus facilement la profondeur de la zone fondue (alors équivalente à la profondeur d'amorphisation). On contrôle donc ainsi la profondeur de diffusion qui est égale à la profondeur fondue !

1) Propriétés optiques

a) Réflectivité du silicium amorphe

La réflectivité du silicium amorphe est relativement constante dans la gamme de longueurs d'ondes que nous avons utilisé (193, 248, 308 nm). Elle est donnée dans la littérature comme étant égale à [24] : $R_a = 0,55 \%$.

b) Coefficient d'absorption du silicium amorphe

Le coefficient d'absorption du silicium amorphe est lui aussi relativement constant dans la gamme de longueurs d'ondes que nous avons utilisé. Il est donné comme étant égal à [23] : $\alpha_a = 1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

2) Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques du silicium amorphe sont fortement dépendantes de l'épaisseur et des conditions de préparation des échantillons. Pour permettre une comparaison « correcte » du procédé laser en fonction de l'amorphisation ou non du silicium, nous avons utilisé les mêmes substrats cristallins (*N* et *P*) et en avons amorphisé une partie par implantation ionique de Silicium 28. Les propriétés thermodynamiques du silicium s'en trouvent évidemment modifiées. Nous allons dans les paragraphes suivants traiter le cas de la densité ρ_a du silicium amorphe, sa chaleur spécifique C_{S_a} et sa conductivité thermique K_{t_a} , ainsi que la température de fusion T_{f_a} du silicium amorphe et sa chaleur latente de fusion L_{f_a} .

a) La densité

Dans le cas du silicium amorphe, la densité ρ_a est clairement conditionnée par la méthode de préparation du matériau (amorphisation par implantation ionique, CVD...). Elle est généralement admise comme étant de 2 à 10% plus faible que celle du silicium cristallin. Soit environ : 2,1 à 2,27 g.cm^{-3} . On retient généralement: $\rho_a = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ selon [23].

Notons que pour le silicium liquide elle est de : $\rho_\ell = 2,52 \text{ g.cm}^{-3}$ [24].

b) Chaleur spécifique

L'expression suivante de la chaleur spécifique C_{S_a} du silicium amorphe est tirée de résultats expérimentaux sur l'étude du recuit laser du silicium amorphe [30] cf. (Fig. 14 p.19):

$$C_{S_a} = C_{S_c} - 0,008 + 0,171 + \frac{T}{1685} \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\text{Eq. 20})$$

Notons que pour le silicium liquide, la chaleur spécifique est comparable à celle du silicium cristallin pour $T = T_f$.

c) Conductivité thermique

La conductivité thermique K_a du silicium amorphe est inférieure à celle du silicium cristallin. Elle est généralement admise comme étant comprise entre 0,01 et 0,03 $W.cm^{-1}.K^{-1}$ [31,32,33,34]. Avec une valeur de $K_a = 0,018 W.cm^{-1}.K^{-1}$ généralement retenue.

Sur la figure (Fig. 14 p.19) on peut remarquer l'écart important entre le silicium amorphe et le cristallin.

La conductivité thermique est un paramètre très important dans le cadre de l'interaction laser-matière, puisqu'il en conditionne le niveau de confinement de la chaleur. Plus la conductivité thermique est faible, plus le traitement laser sera localisé par le fait du confinement de la chaleur.

d) Température de fusion

La température de fusion du silicium amorphe généralement admise T_{fa} est [35] :

$$T_{fa} = 1420 \text{ K} = 1147 \text{ °C}$$

e) Chaleur latente

La chaleur latente du silicium amorphe, qui varie dans les mêmes proportions que la température de fusion, est de [23] :

$$L_{fa} = 1317 \text{ J}.g^{-1} = 315 \text{ cal}.g^{-1} \quad (\text{Eq. 21})$$

Il a été montré [35] que la chaleur latente de fusion du silicium amorphisé par implantation ionique de Xénon ou d'Argon a été diminuée d'un facteur trois par rapport à celle du silicium cristallin.

C) Influence du niveau de dopage sur les paramètres optiques

Les paramètres optiques sont impactés par les défauts présents dans le silicium. C'est ainsi que le dopage du silicium a pour conséquence de diminuer la réflectivité et d'augmenter le coefficient d'absorption.

Sur la figure suivante (**Fig. 15**) [36], sont visibles les variations du coefficient d'absorption du silicium intrinsèque et du silicium dopé en fonction de l'énergie des photons incidents. Les niveaux de concentration des différentes espèces dopantes sont tels que : $3,2 \cdot 10^{20} B.cm^{-3}$, $3 \cdot 10^{20} P.cm^{-3}$ et $1,1 \cdot 10^{20} As.cm^{-3}$. Nous pouvons y remarquer qu'aux énergies inférieures à celle du gap direct, le coefficient d'absorption est plus élevé pour le silicium dopé, et est fonction de l'espèce dopante, avec une différence nettement marquée pour le silicium dopé à l'arsenic. Le coefficient d'absorption est par contre peu dépendant du dopage lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure à celle du gap direct.

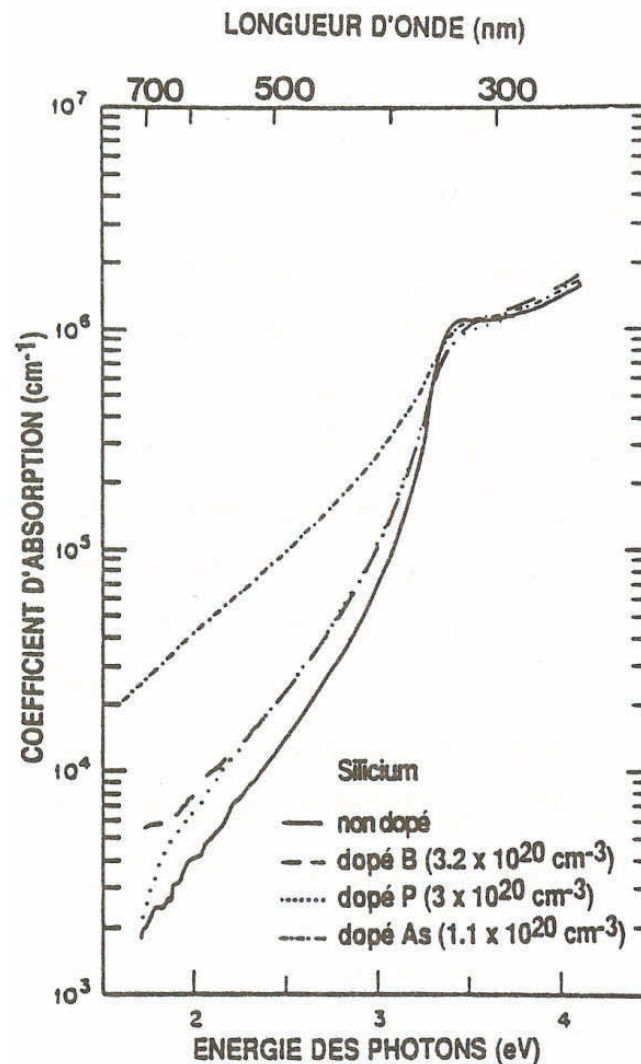


Fig. 15 : Coefficient d'absorption du silicium dopé et non dopé [36].

Sur la figure (**Fig. 16 p.25**) [37], sont visibles les variations de la réflectivité du silicium intrinsèque et du silicium dopé par implantation ionique (10^{15} à $10^{17} As.cm^{-3}$) puis recuites par laser, en fonction de l'énergie des photons incidents. On peut y remarquer, à mesure que le niveau de dopants augmente, une diminution de la réflectivité et un lissage des deux pics E_1 et E_2 caractéristiques du silicium cristallin intrinsèque cf. (**p.15**). Aux longueurs d'ondes qui nous intéressent (ultraviolet), la diminution de la réflectivité est de l'ordre de 10 à 20%.

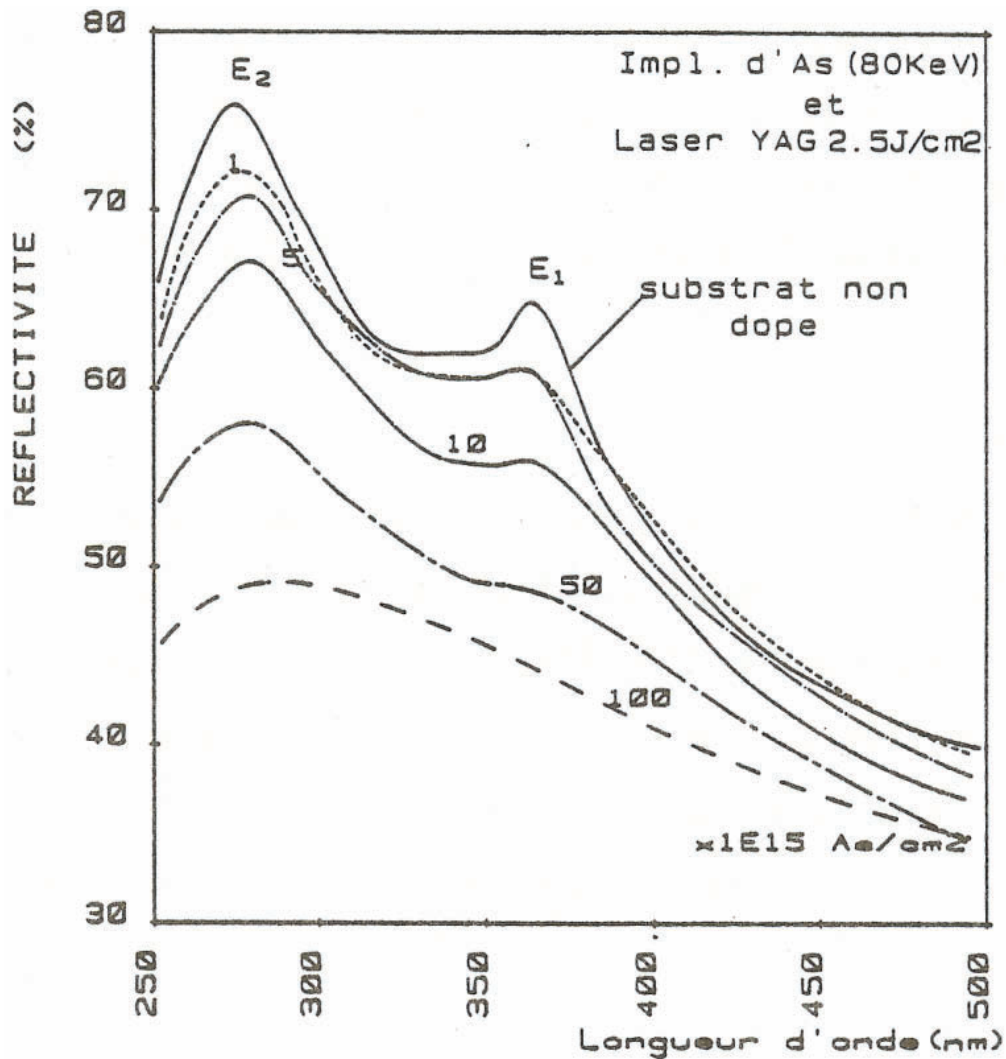


Fig. 16 : Réflectivité du silicium dopé et non dopé [37].

On trouve dans la littérature [38], d'autres mesures de la réflectivité effectuées à 193 nm sur des échantillons dopés *P* (bore) et *N* (arsenic). Une diminution importante de la réflectivité y est mise en évidence aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Cette diminution de la réflectivité peut atteindre des niveaux de l'ordre de 10% pour des concentrations de bore de l'ordre de $1.10^{20} B.cm^{-3}$ et 40% pour des concentrations de bore de l'ordre de $2.10^{21} B.cm^{-3}$.

D) Résumé des paramètres du silicium

Dans le tableau suivant (Tableau 2 p.26) sont regroupés les différents paramètres introduits dans les paragraphes précédents.

Densité

	Cristallin	Amorphe	Liquide	Verre
Densité ρ (g.cm ⁻³)	2,3290 ± 0,00008 à 25°C	2,2 à 25°C	2,52	2,2 à 25°C

Paramètres Thermiques

	Cristallin	Amorphe	Liquide	Verre
Chaleur latente de fusion F_f (J/g)	1797	1317	/	/
Température de fusion T_f (K)	1683	1420	/	/
Conductivité thermique K (J/(m.K))	$1521 \times T^{-1.226}$ (T < 1200 K)	1,8	$50,24 + 7 \times 10^{-5}(T - T_M)$	1,006 (T ≤ 1170 K)
	$8,99 \times T^{-0.502}$ (T ≥ 1200 K)			2,512 (T > 1170 K)
Chaleur spécifique C_s (J/(g.K))	$0,184 \exp(4,5 \times 10^{-3} T)$ (T < 300 K)	$C_s(c-Si) - 0,008 + 0,171 + T/1685$	0,25	0,169 + 7,14 × 10 ⁻⁵ T
	$0,1694 \exp(2,375 \times 10^{-4} T)$ (T ≥ 300 K)			

Paramètres Optiques

	Nature du Si	(193 nm)	(248 nm)	(308 nm)
Réflexivité R	Cristallin	0,60	$0,66 + 1,8 \times 10^{-5} T$	$0,59 + 4 \times 10^{-5} T$
	Amorphe	0,55	0,55	0,55
	Liquide	0,679	0,685	0,691
Absorption α (m ⁻¹)	Cristallin	$1,65 \times 10^8$, T < 1000 K	$1,7 \times 10^8$, T < 1000 K	$1,44 \times 10^8 \exp(2,1 \times 10^{-4} T)$ T < 1000 K
		$1,8 \times 10^8$, T ≥ 1000 K	$1,8 \times 10^8$, T ≥ 1000 K	$1,8 \times 10^8$, T ≥ 1000 K
	Amorphe	$1,5 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$
	Liquide	$1,67 \times 10^8$	$1,56 \times 10^8$	$1,46 \times 10^8$

Tableau 2 : Résumé des paramètres du silicium cristallin, amorphe et du verre

II) Les mécanismes de diffusion dans le silicium

A) Généralités

Le silicium intrinsèque (dépourvu de toutes impuretés susceptibles de modifier la densité des porteurs) a sa bande de valence presque totalement pleine et sa bande de conduction presque totalement vide. Dans cet état, c'est un piètre conducteur électrique. En fait on peut affirmer qu'à température ambiante il est quasiment un isolant. Compte tenu des propriétés électriques nécessaires à la conception d'une jonction, il n'est pas utilisable en l'état. C'est pourquoi on a recours à une étape technologique indispensable à la conception des composants électroniques : le dopage. Le procédé de dopage consiste en l'introduction contrôlée au mieux, d'impuretés (les éléments dopants) dans le silicium (ou dans tout autre semi-conducteur en général). Ces éléments dopants vont introduire des porteurs libres qui vont pouvoir « sauter » entre les états localisés. Les dopants sont de deux natures :

- Donneurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges négatives excédentaires (des électrons e^-). Il y a ionisation de l'élément dopant en raison du fait qu'il a « libéré » (**donné**) un électron dans le réseau par agitation thermique.
- Accepteurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges positives excédentaires (des trous h^+). Il y a ionisation de l'élément dopant en raison du fait qu'il a « capturé » (**accepté**) un électron dans le réseau par agitation thermique.

Dans le cas du silicium (puisque c'est celui qui nous intéresse) qui est rappelons-le situé dans la colonne IV de la classification périodique des éléments (*cf. dernière page de mémoire*), les éléments dopants sont :

Type	ACCEPTEURS	DONNEURS
Colonne	III	V
Les plus utilisés	Bore	Phosphore & Arsenic

Tableau 3 : Les éléments dopants du silicium

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, un mécanisme conjoint ou relatif au dopage est celui dit de diffusion.

L'idée d'utiliser des techniques de diffusion pour changer la conductivité dans le silicium ou le germanium a été divulgué dans un brevet déposé en 1952 par William Gardner PFANN (1917-1982) (*Semiconductor Signal Translating Device, U.S. Patent N°2,597,028*) [39]. La diffusion des impuretés d'une région de forte concentration vers une région de concentration plus faible est une propriété physique de base résultant du mouvement brownien des atomes.

Dans le cadre de la fabrication des semi-conducteurs, la diffusion consiste en le transport des atomes à travers le réseau cristallin. C'est un phénomène thermodynamique consécutif à l'augmentation de l'entropie du système qui est du à la nécessité d'uniformiser les variables thermodynamiques. En effet, en raison de la différence de concentration, les atomes excédentaires sont « déplacés » à l'intérieur du solide par le biais d'un gradient de potentiel chimique qui tend à s'uniformiser [40]. Le paramètre qui caractérise la capacité d'un atome à se déplacer dans le matériau est appelé « coefficient de diffusion ».

La diffusion thermique des dopants va en modifier leur répartition dans le matériau soumis à de hautes températures. Cette étape critique va donc conditionner le fonctionnement ultérieur du dispositif électronique et ses paramètres. Dans le cas du transistor MOS (Fig. 17) par exemple, le dopage et la longueur du canal, sont, de même que les profondeurs de jonction drain et source, directement impactés par le phénomène de diffusion. En effet, la valeur de la tension de seuil dépend du profil de dopant dans le canal. Les phénomènes de diffusion latérale des dopants depuis les zones source et drain (extension latérale de la source et du drain) conditionnent la longueur réelle du canal. Et pour finir, la miniaturisation des dispositifs en termes de surface, nécessite aussi la diminution de la diffusion des dopants en profondeur.

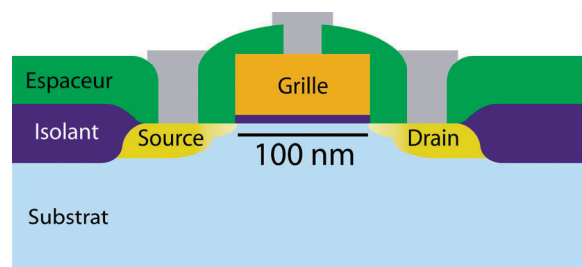


Fig. 17 : Schéma d'un transistor MOS

La création de barrières de potentiel, la réalisation de couches d'arrêt de gravure (*etch-stop*) ou le contrôle local de la résistivité sont d'autres exemples qui nous amènent à affirmer que si l'on veut pouvoir maîtriser les propriétés d'un composant électronique, il devient évident que c'est en maîtrisant les phénomènes de dopage et de diffusion, et notamment en permettant un traitement le plus « localisé » et précis possible.

B) Mécanismes de base de la diffusion

Le phénomène de diffusion dans le cas d'une seule espèce diffusante soumise au seul gradient de concentration est décrit par la première loi de FICK :

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}(C) \quad (Eq. 22)$$

Dans le cas du silicium et en l'absence de déformation, le flux est parallèle au gradient de concentration, on considère alors le cas unidimensionnel qui réduit la première loi de FICK à :

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 23})$$

Avec :

J : Le flux d'impuretés exprimé en : $\text{atomes.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

C : La concentration de l'espèce diffusante (dopante) (at.cm^{-3}).

x : La distance de diffusion unidimensionnelle (cm).

D : Le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Dans cette équation, « D » est le coefficient de diffusion encore appelé diffusivité il s'exprime en cm^2/s . Le signe moins indique que la diffusion s'opère des régions aux concentrations les plus élevées vers les régions aux concentrations les moins élevées. Rappelons que ce n'est pas le gradient de concentration qui est le seul acteur de la force motrice de la diffusion, le gradient du potentiel chimique y joue le rôle prépondérant. Il est à noter que le coefficient de diffusion varie avec la température selon la loi suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 24})$$

Où E est l'énergie d'activation du processus de diffusion, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue en Kelvin.

Pour pouvoir diffuser, une espèce diffusante (électrons, trous, atomes, ions), doit surmonter la barrière de potentiel créée par ses proches voisins. En admettant que la barrière de potentiel ait une énergie équivalente à E , l'espèce diffusante n'aura, que pendant une fraction du temps variant selon $\exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right)$, l'énergie suffisante pour pouvoir franchir la barrière.

L'espèce diffusante a la probabilité p , d'avoir assez d'énergie thermique pour pouvoir sauter d'un site stable à un autre en une seconde. Avec ν la fréquence de vibration caractéristique de l'espèce diffusante, la loi de probabilité, appelée fréquence de saut, s'écrit :

$$p \approx \nu \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 25})$$

L'espèce diffusante approche donc ν fois par seconde la barrière de potentiel, avec une probabilité $\exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right)$ de la franchir à chaque approche.

L'évolution temporelle de la concentration du dopant en un point donné est décrite par la seconde loi de FICK qui s'établit dans le cas d'un système conservatif :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = -\text{div}(J) \text{ avec } t \text{ en secondes et } \vec{J} = -D\nabla\vec{C}, \text{ le flux} \quad (\text{Eq. 26})$$

Dans le cas où la diffusion s'opère à partir d'une source infinie à une concentration C_0 constante et superficielle de dopant, le profil de dopage $C(x, t)$ est obtenu par le biais de la relation suivante :

$$C(x, t) = C_0 \cdot \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (\text{Eq. 27})$$

avec erfc : fonction erreur complémentaire définie par :

$$\text{erfc}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_a^{+\infty} e^{-t^2} dt = 1 - \text{erf}(a) \quad (\text{Eq. 28})$$

Dans le cas de l'implantation ionique où la source est limitée l'équation est (*Redistribution d'une gaussienne enterrée*) :

$$C(x, t) = C_0 \cdot \exp \left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right) \text{ avec } \Delta R_p(t)^2 = (\Delta R_p^0)^2 + 2 \cdot D \cdot t \quad (\text{Eq. 29})$$

Avec R_p le parcours moyen projeté et ΔR_p son écart type. (**Fig. 18, et Fig. 19 p.31**)

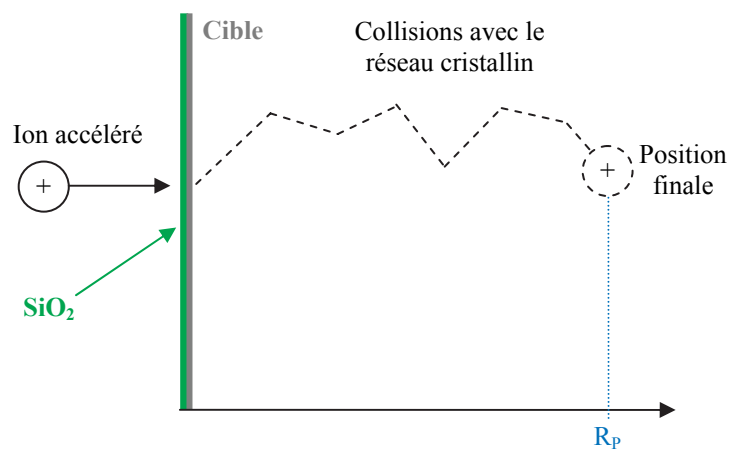
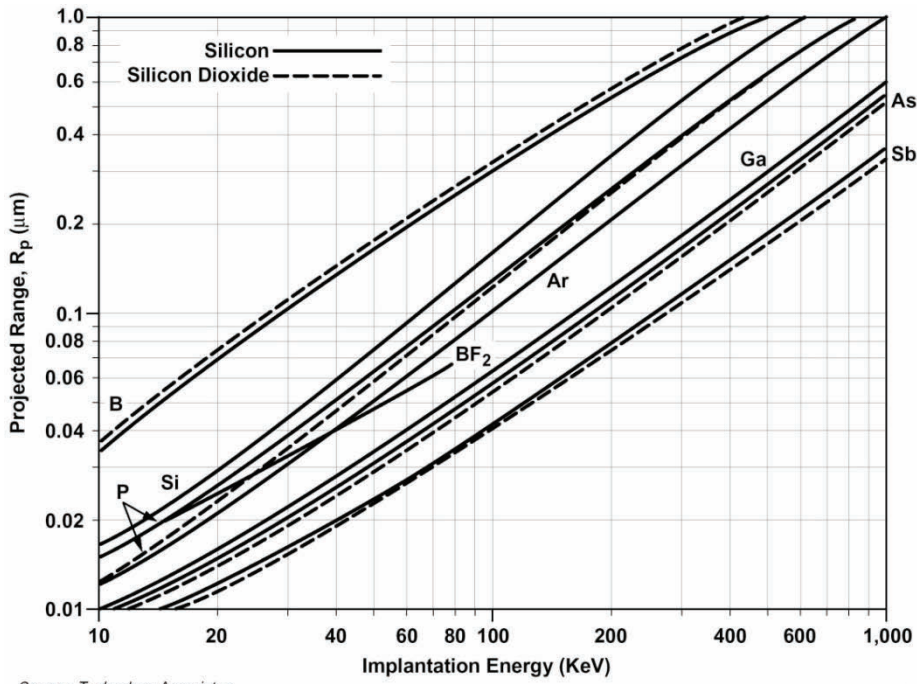


Fig. 18 : Parcours d'un ion implanté

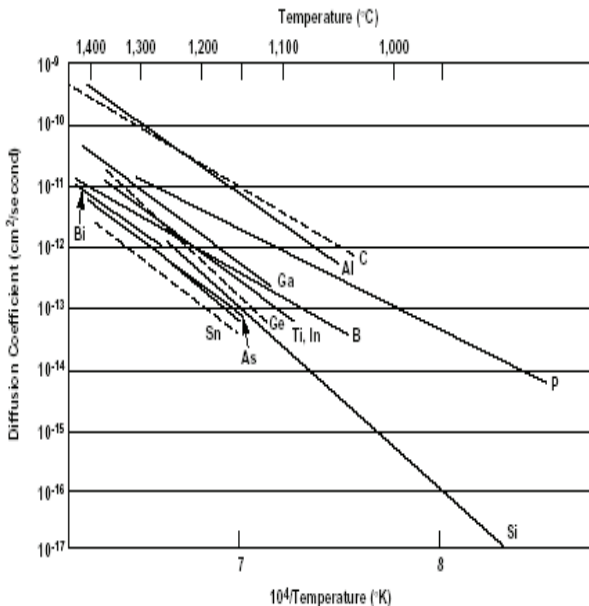


Source: Technology Associates

Fig. 19 : Parcours projeté R_p dans Si et SiO_2

Sur les deux figures qui suivent (Fig. 20 et Fig. 21 p.31) est représenté le coefficient de diffusion de diverses espèces dans le silicium [41].

Retenons que : « La diffusion de dopant est proportionnelle à la concentration de défauts ponctuels qui lui sert de véhicule. » [40].

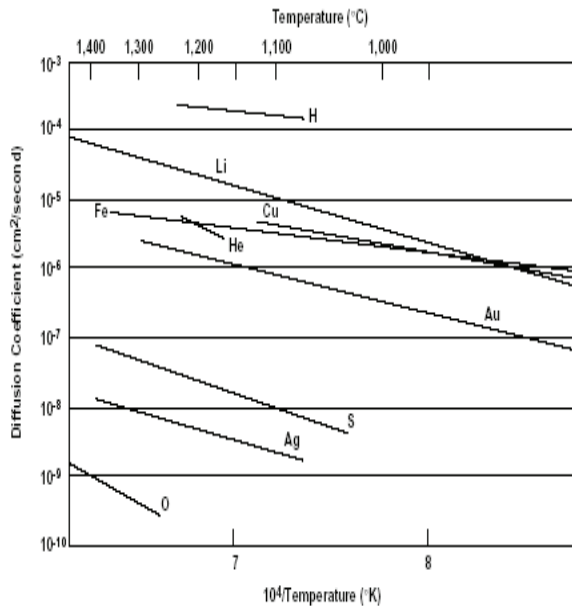


Source: ICE

1137A

Source: ICE

Fig. 20 : Coefficients de diffusion des diffuseurs lents dans le silicium



1138A

Fig. 21 : Coefficients de diffusion des diffuseurs rapides dans le silicium

C) Défauts ponctuels

L'objectif du dopage est de maîtriser, au mieux, la nature et la quantité de défauts. Divers mécanismes élémentaires sont à l'origine de la diffusion. Ces mécanismes sont liés à la nature de la structure du réseau cristallin du solide et à la position d'équilibre de l'impureté dans ce réseau. Cette impureté peut en effet être à l'équilibre en site substitutionnel (à la place d'un atome du réseau) ou en site interstitiel (entre les atomes du réseau).

1) Les impuretés interstitielles

Elles ont un coefficient de diffusion élevé car elles diffusent par le mécanisme le plus simple qui consiste en des sauts répétés de site interstitiel en site interstitiel. De grandes distances sont aisément parcourues par les impuretés, ce qui peut conduire à des coefficients de diffusion élevés si les impuretés diffusantes ne sont pas ralenties par le fait de l'interaction avec les autres impuretés tel que les dopants [42-43]. Cf. (Fig. 22).

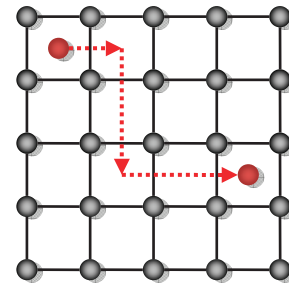


Fig. 22 : Diffusion interstitielle simple

2) Les impuretés substitutionnelles

Elles mettent en jeu deux types de mécanismes de diffusion [40] :

a) Le mécanisme lacunaire

Dans ce mécanisme (Fig. 23), il ne peut y avoir diffusion que lorsqu'une lacune (site laissé vacant dans le réseau) arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, car les sites peuvent alors s'échanger. Dans le cas général, après échange des sites, la lacune peut alors s'éloigner de l'impureté par échange de site avec les atomes de Silicium, et l'impureté doit attendre de voir passer une autre lacune pour continuer à diffuser. Mais il peut arriver, du fait d'une forte liaison entre l'impureté et la lacune, que ces deux dernières forment une paire et diffusent ainsi ensemble, c'est une explication des phénomènes de diffusions accélérées qui ont pu être observés.

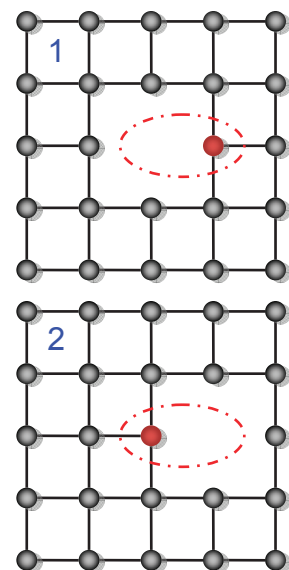


Fig. 23 : Diffusion lacunaire

b) Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels

Selon ce mécanisme (**Fig. 24**) : En (1), deux atomes de silicium se partagent un seul site du réseau c'est un « auto-interstitiel dissocié ». En (2), si cet « auto-interstitiel dissocié » s'approche d'une impureté substitutionnelle, il peut y avoir interaction, et formation d'une impureté interstitielle sous la forme d'un « interstitiel mixte dissocié » qui peut diffuser sur de longues distances comme si on avait la diffusion d'une « paire » impureté / auto-interstitiel. Après un saut en (3), (ou plusieurs), l'interstitiel mixte se dissocie en (4) pour reformer un « auto-interstitiel dissocié ».

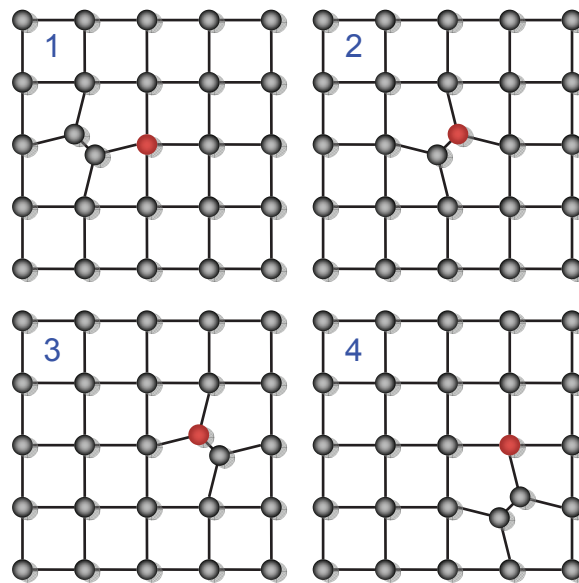


Fig. 24 : Diffusion assistée par les auto-interstitiels

Les impuretés dont le site stable est substitutionnel, mais qui ont une probabilité non négligeable de se trouver en site interstitiel où elles diffusent très rapidement, sont régies par les mécanismes dit « dissociatifs », qui sont au nombre de deux [40] :

c) Le mécanisme « Frank-Turnbull »

Ce mécanisme (**Fig. 25 p.34**) met en jeu l'échange d'impuretés substitutionnelles avec des impuretés interstitielles par le biais des lacunes du réseau, suivant la réaction :



Avec « A » l'impureté, « i ou s » son site (substitutionnel ou interstitiel) et « V » la lacune (vacancy en anglais).

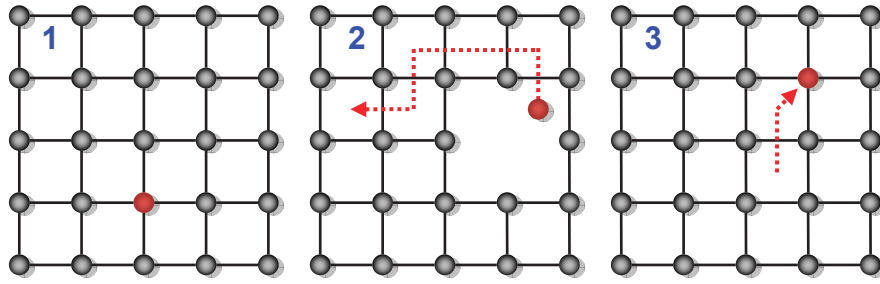


Fig. 25 : Mécanisme de diffusion : « Frank-Turnbull »

d) Le mécanisme « kick-out »

Ce mécanisme (Fig. 26) met en jeu l'éjection d'une impureté substitutionnelle par un auto-interstitiel ce qui a pour conséquence la formation d'une impureté interstitielle, la réaction inverse permettant le retour de l'impureté en site substitutionnel :



Avec « A » l'impureté, « i ou s » son site (substitutionnel ou interstitiel), « V » la lacune et « I » un auto-interstitiel.

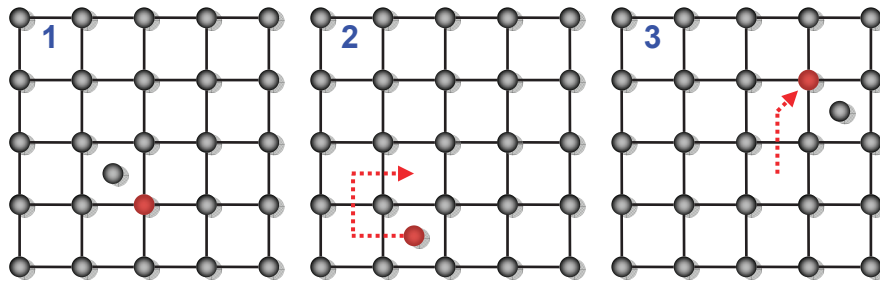


Fig. 26 : Mécanisme de diffusion : « Kick-out »

D) La diffusion accélérée transitoire

Concernant l'implantation ionique, indépendamment du type de recuit (« Classique » ou rapide), certains chercheurs ont mis en évidence et essayé de modéliser des effets indésirables [44-51]. Ils ont remarqué que la diffusion du bore dans le silicium ne correspondait pas à ce que la théorie prévoyait, et qu'un phénomène transitoire entrainait en jeu. Le comportement anormal de ces atomes est responsable de ce que l'on nomme la « TED » de l'anglais *Transient Enhanced Diffusion* ou diffusion accélérée transitoire. Il a été montré que l'existence de la TED est due aux défauts générés par l'implantation ionique et plus précisément attribuée aux interstitiels créés lors de cette dernière. Ce phénomène, qui accélère la diffusion des dopants de façon très marquée en début de recuit, tend à disparaître

rapidement à mesure que la concentration des défauts s'uniformise. C'est un phénomène totalement non linéaire dont il a été montré qu'il est moins marqué à haute température. Les travaux de l'équipe [50] ont permis d'illustrer la manière dont les différences des dommages dues à l'implantation à des températures variées sont reflétées dans la redistribution ultérieure des impuretés (Fig. 27). On y remarque que jusqu'à une température de recuit de 875°C, le comportement du recuit paraît indépendant de la température d'implantation, à partir de 925 °C on peut remarquer que l'on a des niveaux sensiblement différents de diffusion pour les échantillons implantés aux différentes températures. Il apparaît que c'est à la température ambiante que l'on obtient les moins bons résultats.

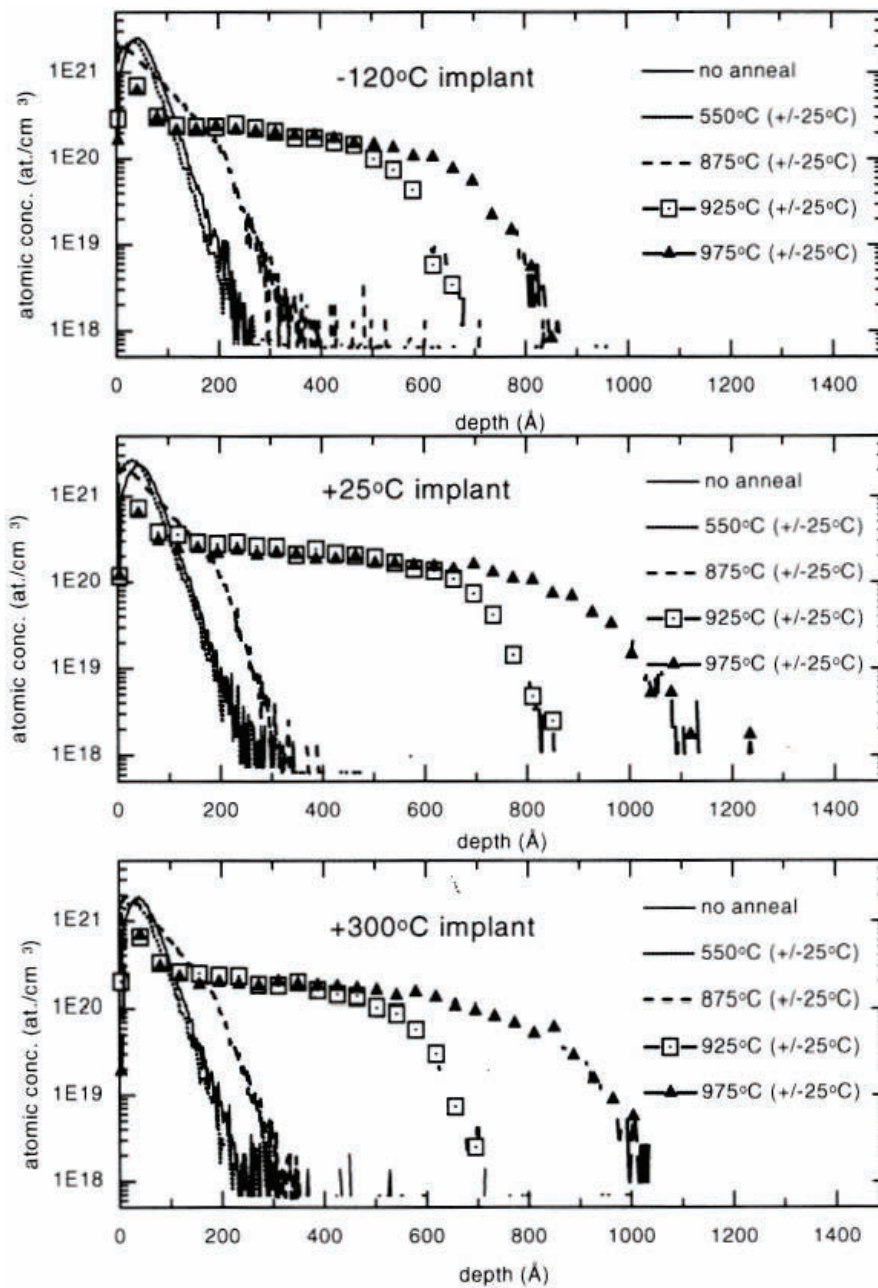


Fig. 27 : Profils SIMS d'arsenic implanté puis recuit [11]

Il a aussi été remarqué, lors de l'implantation ionique, la formation d'amas de défauts appelée effet zig-zag $\{311\}$ visible sur la photo suivante (Fig. 28) [47]. C'est l'agglutination d'un excès d'interstitiels situés dans le plan cristallographique $\langle 311 \rangle$ qui en est responsable. Ces défauts $\{311\}$ sont considérés comme une source de diffusion accélérée transitoire [46-48], et ce, jusqu'à leur dissolution qui n'intervient que « tardivement » puisqu'à une température de l'ordre de 1000°C . Il a aussi été vérifié [51] que les défauts $\{311\}$, contrairement à leur densité, ne voyaient pas leur taille influencée par la dose implantée. De plus un accroissement du phénomène de TED a été observé lors de l'augmentation de la dose implantée et de l'énergie d'implantation.

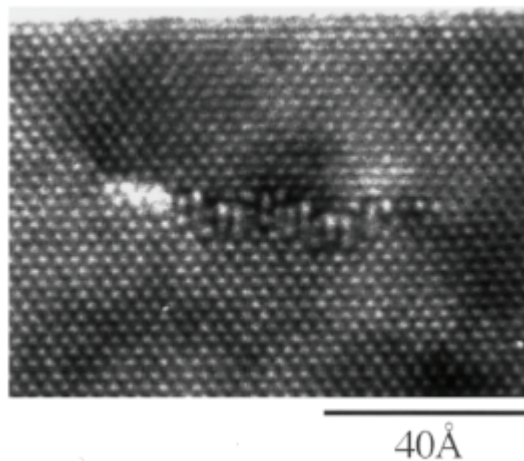


Fig. 28 : Image TEM haute résolution, montrant un effet zig-zag $\{311\}$ dans du silicium (100) implanté à 2 KeV avec une dose de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ Si}^+$ et recuit à 810°C pendant 600s. [45]

Puisque nous avons eu recours à la pré-amorphisation de certains échantillons de silicium cristallin, intéressons-nous à ce cas. Il a été observé [52] qu'après recuit, les échantillons pré-amorphisés sont le siège de défauts de fin de parcours EOR (*de l'anglais End Of Range*), qui se forment derrière l'interface amorphe-cristal. Ce phénomène particulièrement marqué lors du recuit en phase solide est le lieu de dislocations entre deux plans cristallographiques $\langle 111 \rangle$ et est à l'origine de la propagation de défauts se propageant de l'interface amorphe-cristal à la zone recristallisée lors de la progression du front de recristallisation. Rappelons que les dislocations sont des défauts de type rectiligne qui correspondent à une modification de la structure cristalline due à un décalage du réseau dans une direction donnée ou alors à une variation de la pente des plans cristallins.

La TED est un paramètre essentiel dans la course à la diminution des profondeurs de jonctions. Il est donc essentiel de pouvoir le modéliser et c'est ce qui a fait l'objet de nombreux travaux récents [53-60]. Il a d'ailleurs été récemment montré [61], que des rampes de montées en température très abruptes lors du traitement thermique, pouvaient réduire de façon non négligeable le problème de TED. Nous verrons plus loin que ceci plaide en faveur du recuit laser.

III) L'interaction laser-matière

A) Le laser

1) Bref historique

« LASER » est l'acronyme qui désigne l'amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement, de l'anglais *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Voici un bref historique de son évolution :

1917	Albert Einstein décrit le principe d'émission stimulée.
1950	L'Alsacien Alfred Kastler (1902-1984) né à Guebwiller, Nobel de physique en 1966, propose un procédé de pompage optique, validé expérimentalement par le physicien français Jean Brossel (1918-2003) puis deux ans plus tard par Kastler lui-même.
1953	Le physicien américain Charles Hard Townes (1915), Nobel de physique en 1964, développe le premier MASER (<i>Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>).
1960	Le physicien américain Théodore Maiman (1927-2007). Obtient pour la première fois une émission laser par le biais d'un cristal de rubis.
1961	Le physicien persan Ali Javan met au point un laser à gaz par le biais d'un mélange HeNe.
1962-1966	Développement des autres lasers : à Ar, à CO ₂ , à liquide, à Semi-conducteur.
1975-1980	Développement des lasers de puissance et des applications qui en découlent.

Tableau 4 : Historique du développement des lasers

Les applications ont dès lors été très nombreuses :

1965	Première tentative d'usinage du diamant avec un laser à rubis.
1967	Découpe d'acier inoxydable avec un laser CO ₂ .
1970	Premières plateformes laser industrielles.
1980	Premières plateformes laser industrielles en France. l'outil laser industriel s'impose alors comme moyen de production privilégié pour le micro-usinage.
1974	Apparition des lecteurs de code barres.
1978	Naissance des LaserDiscs.
1982	Introduction sur le marché du Disque Compact.

Tableau 5 : Quelques applications du laser

Ajoutons évidemment la recherche, la télémétrie, la spectroscopie, la vélocimétrie, la médecine et bien d'autres encore.

2) Généralités & Fonctionnement

Le LASER est un générateur de rayonnement électromagnétique cohérent qui couvre une grande partie du spectre électromagnétique, en effet, aujourd'hui, il s'étend dans les plages microondes, infrarouge, visible, ultraviolets, rayons X. Donc dans l'acronyme laser, lumière doit être pris au sens large : rayonnement visible et « proche » du visible. En outre, l'émission stimulée est un phénomène qui n'est pas observable dans la nature, c'est pourquoi sa mise en évidence et son utilisation nécessite des conditions particulières. En réalité un laser n'est pas uniquement un amplificateur, mais un oscillateur optique, et comme tout oscillateur, il est basé sur un milieu d'amplification placé dans une cavité jouant le rôle de circuit de réaction.

a) Le fonctionnement intrinsèque

Le principe d'un laser est visible sur la figure suivante (*Fig. 29*) :

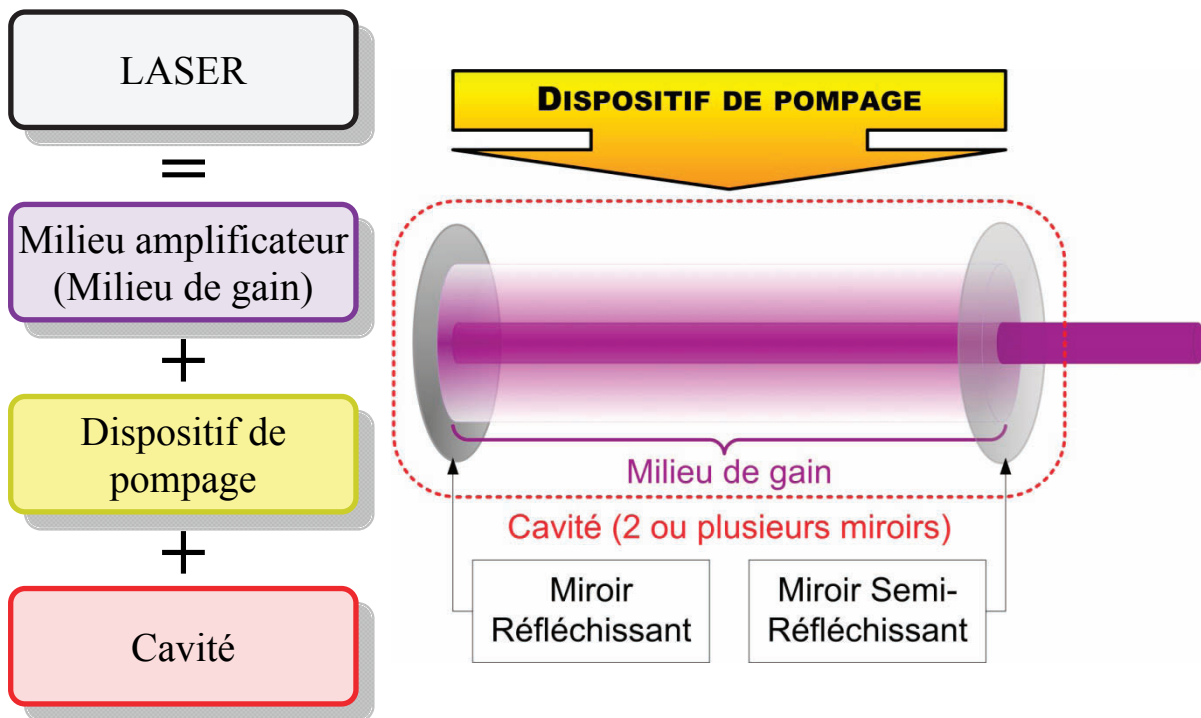


Fig. 29 : Principe du laser

α) Le matériau actif

Il constitue le cœur du laser. Encore appelé milieu actif, milieu amplificateur ou milieu de gain, c'est dans ce dernier que sont générés par pompage des atomes à l'état excité qui peuvent ensuite se désexciter en émettant des photons. Ce milieu de gain peut prendre la forme d'un liquide comme dans le cas d'un laser à colorants, d'un gaz comme dans le cas des lasers HeNe, CO₂ ou à exciplexes, ou d'un solide comme dans le cas d'un laser YAG ou Rubis. [62]

β) Un bref rappel sur les transitions

- Processus d'émission spontanée cf. (Fig. 30) : Dans ce dernier, un atome transite spontanément d'un état excité N_2 vers un niveau d'énergie plus basse N_1 . Ce phénomène a lieu avec une certaine probabilité A_{21} dénommée coefficient d'Einstein (exprimée en s^{-1}). La population du niveau 2 varie de la quantité dN_{2sp} pendant l'intervalle de temps dt en suivant la loi :

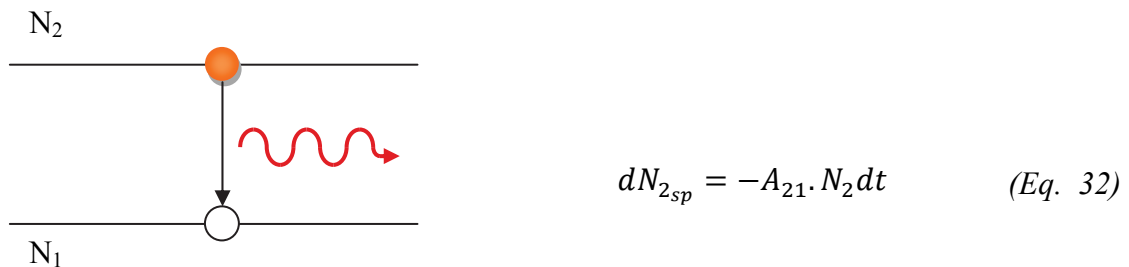
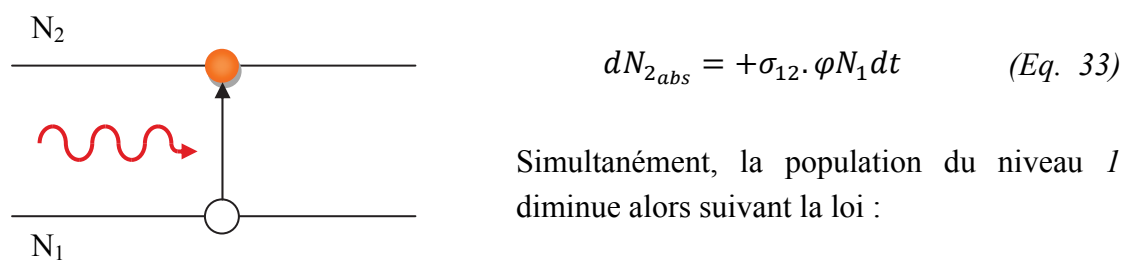


Fig. 30 : Processus d'émission spontanée

Son énergie potentielle se transforme alors en un photon d'énergie $h\nu$ dont la direction et l'instant d'émission ainsi que la phase sont aléatoires.

- Processus d'absorption cf. (Fig. 31) : Le système matériel récupère l'énergie d'un photon $h\nu_a$ qui disparaît du rayonnement électromagnétique. Cette énergie est récupérée sous la forme d'un gain d'énergie potentielle d'un électron qui passe alors du niveau 1 (qui se dépeuple) au niveau 2 tel que : $N_2 - N_1 = h\nu$, avec $N_2 > N_1$. La probabilité de transition par atome et par unité de temps est directement proportionnelle au flux de photons. Elle s'écrit sous la forme $\sigma_{12} \cdot \varphi$. Notons que σ_{12} est la section efficace d'absorption. Le nombre d'atomes du niveau 2 varie de la quantité dN_{2abs} pendant dt suivant la loi :



Simultanément, la population du niveau 1 diminue alors suivant la loi :

$$dN_{1abs} = -\sigma_{12} \cdot \varphi N_1 dt \quad (\text{Eq. 34})$$

Fig. 31 : Processus d'absorption

Le nombre de photons absorbés est :

$$d\varphi_{abs} = \sigma_{12} \cdot \varphi E_1 \cdot c \cdot dt \quad (\text{Eq. 35})$$

- Processus émission stimulée cf. (Fig. 32) : Il est à la base de l'effet laser. L'émission est induite par un champ électromagnétique. Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu_a$ passe au voisinage d'un atome dans un état excité N_2 , il déclenche avec une probabilité qui est la même que pour l'absorption, sa désexcitation, et donc sa transition vers le niveau N_1 . Cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon $h\nu_{aj}$ jumeau (même fréquence, même direction, même polarisation). Le gain élémentaire vaut alors deux. Le bilan, en équation, de ce processus est :

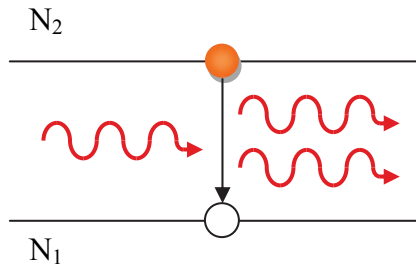


Fig. 32 : Processus d'absorption

$$dN_{2_{ind}} = -\sigma_{21} \cdot \varphi N_2 dt \quad (Eq. 36)$$

Simultanément, la population du niveau m diminue alors suivant la loi :

$$dN_{1_{ind}} = +\sigma_{21} \cdot \varphi N_2 dt \quad (Eq. 37)$$

Le nombre de photons induits est :

$$d\varphi_{ind} = \sigma_{21} \cdot \varphi N_2 \cdot c \cdot dt \quad (Eq. 38)$$

Notons, que compte tenu de la condition d'équilibre entre atome et rayonnement, si les niveaux 1 & 2 possèdent la même dégénérescence, les sections efficaces d'absorption σ_{21} et d'émission simulée σ_{21} sont égales. Le rapport entre l'émission stimulée et l'émission spontanée est alors donné par :

$$\frac{\sigma\varphi}{A_{21}} = \frac{\lambda^2 \cdot \varphi}{8 \cdot \pi \cdot \Delta\nu} \quad \text{avec} \quad \sigma = \sigma_{12} = \sigma_{21} \quad (Eq. 39)$$

Avec :

λ : La longueur d'onde

$\Delta\nu$: La largeur spectrale.

Notons que ce rapport, qui varie en λ^2 , nous indique que l'émission stimulée est le phénomène prépondérant dans l'infrarouge et que l'émission spontanée n'est de loin pas négligeable dans l'ultraviolet (donc dans nos lasers à excimères).

$\chi)$ Le dispositif de pompage

Il peut prendre la forme d'une alimentation haute tension (pompage électrique), d'une lampe flash ou d'un laser (pompage optique). C'est lui qui permet de réaliser les inversions de population nécessaires à l'émission laser par l'apport d'énergie extérieure au matériau actif. On dit qu'il y a inversion de population quand, lorsqu'un groupe d'électrons, d'atomes ou de molécules, se trouve dans un état dans lequel la majorité des éléments sont dans un état excité plutôt que dans leur état fondamental. On distingue différents modes de pompage [62] :

- Le pompage faible : Le rayonnement émis par le matériau est de faible intensité du fait que seuls quelques atomes sont excités.

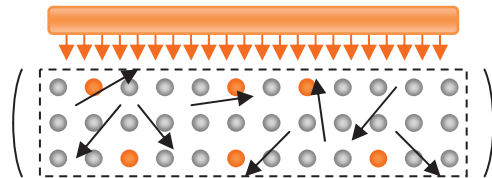


Fig. 33 : Pompage faible

- Le pompage d'intensité moyenne : Le rayonnement émis par le matériau est plus intense; les miroirs renvoient une partie du rayonnement dans le matériau actif. De plus, si les pertes subies par le rayonnement sont supérieures au gain, il n'y a pas d'oscillation et l'intensité sur l'axe n'est que légèrement supérieure à l'intensité suivant les autres axes.

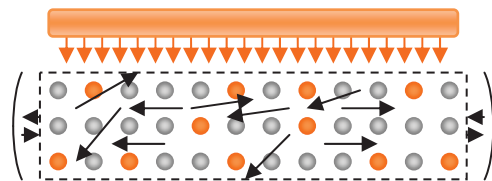


Fig. 34 : Pompage moyen

- Le pompage fort : Cette fois ci, les pertes subies par le rayonnement sont inférieures au gain, donc l'oscillation a lieu et on voit apparaître selon l'axe de la cavité un faisceau de forte intensité.

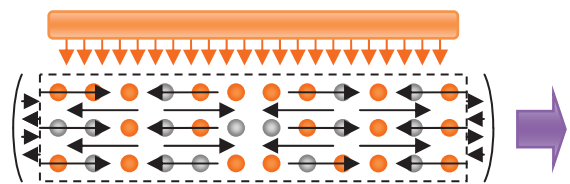


Fig. 35 : Pompage fort

Soit un milieu de volume V dans lequel est présent un nombre N d'atomes. N_1 est le nombre d'atomes qui sont au niveau d'énergie vaut E_1 et N_2 est le nombre d'atomes qui sont au niveau d'énergie vaut E_2 . Si une onde de pulsation ω traverse ce milieu suivant la direction z , le bilan d'énergie dans la tranche de volume contenue entre les abscisses z et $z+dz$ est donnée par :

$$\frac{dI}{dz} = -P_{abs} \quad (\text{Eq. 40})$$

I : L'intensité de l'onde traversant le milieu.

P_{abs} : La puissance absorbée par unité de volume.

Cette puissance peut s'exprimer de la manière suivante :

$$P_{abs} = \frac{N_2 - N_1}{V} \cdot I(z) \cdot \sigma(\omega) \quad (Eq. 41)$$

Avec :

$\sigma(\omega)$: La section efficace d'absorption & d'émission stimulée (>0).

L'intensité I de l'onde traversant le milieu peut se mettre sous la forme :

$$I(z) = I(0) \cdot \exp\left(\frac{N_1 - N_2}{V} \cdot \sigma(\omega) \cdot z\right) \quad (Eq. 42)$$

Pour que le milieu soit amplificateur, nous avons vu précédemment que la condition qui doit être respectée est $N_2 > N_1$, ce qui s'oppose à la loi d'équilibre thermodynamique de Boltzmann :

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B \cdot T}\right) \quad (Eq. 43)$$

Il apparait clairement la nécessité d'une inversion de population. Cette dernière étant impossible dans un système à deux niveaux, les lasers sont obligatoirement des systèmes à au moins trois niveaux d'énergie.

La figure suivante (**Fig. 36 p.43**) est une représentation schématisée du modèle à quatre niveaux d'énergie. Les atomes sont amenés par pompage W_p du niveau N_1 au niveau N_4 duquel ils sont très rapidement relaxés vers le niveau N_3 . En effet, on suppose γ_{43} beaucoup plus grande que toutes les autres transitions et que le pompage. Le niveau N_4 tend donc à être toujours vide. La quantité d'atomes $W_p N_0$ excités par unité de temps et de volume est donc la source qui alimente N_3 où ils s'accumulent, il y a une inversion de population par rapport au niveau N_2 , duquel ils sont très rapidement relaxés vers le niveau N_1 . L'inversion de population $D = N_2 - N_1$ à l'état stationnaire est donnée par l'équation suivante :

$$D = \frac{W_p \cdot N_T \cdot (\gamma_{21} - \gamma_{32})}{\sigma\varphi(2 \cdot W_p + \gamma_{21}) + W_p(\gamma_{21} + \gamma_{32}) + \gamma_{21} \cdot \gamma_{32}} \quad \text{où } N_T = N_1 + N_2 + N_3 \quad (Eq. 44)$$

Précisons que $D > 0$ seulement si $\gamma_{21} > \gamma_{32}$. Si D devient négatif, les molécules qui ne peuvent descendre rapidement de N_2 à N_1 s'accumulent sur ce dernier niveau et ont pour conséquence d'annihiler l'inversion de population par le phénomène d'engorgement du niveau.

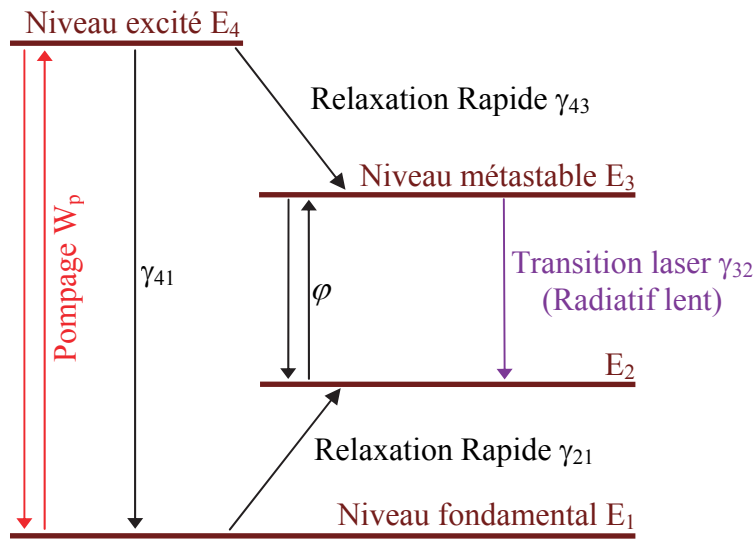


Fig. 36 : Système à quatre niveaux

δ) La cavité

Les différents rôles de cette dernière sont :

- d'assurer la rétroaction,
- de confiner l'énergie,
- de sélectionner les composantes spectrales (Réflexivité des miroirs $R, T=f(\lambda)$).

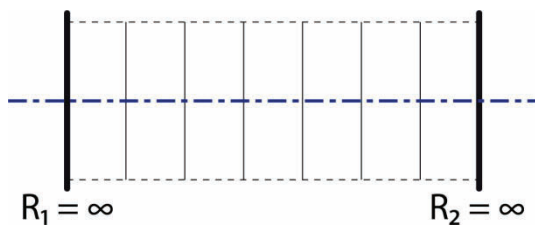


Fig. 37 : Cavité à miroirs plans

Cavité à miroirs plans:

- alignement délicat,
- Instable,
- pertes par diffraction,
- parfois utilisée pour les lasers à solide, dans lesquels la lentille thermique que constitue le matériau actif, joue un rôle dans la géométrie de la cavité.

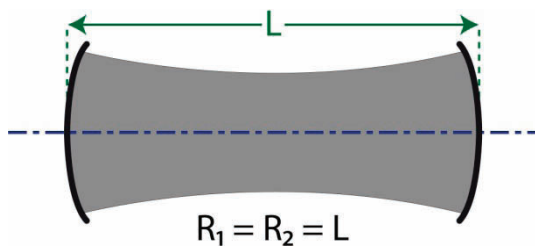


Fig. 38 : Cavité symétrique confocale

Cavité symétrique confocale :

- faible diamètre du faisceau sur les miroirs,
- faibles pertes par diffraction,
- taux de remplissage médiocre.

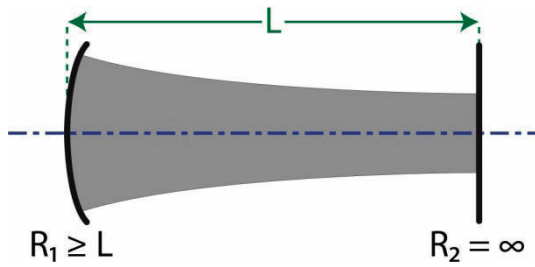


Fig. 39 : Cavity hémisphérique

Cavity hémisphérique :

- alignement facile,
- ne convient pas pour les lasers de puissance car le faisceau présente un maximum d'intensité sur les miroirs.

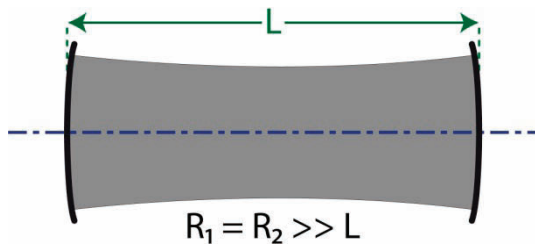


Fig. 40 : Cavity à grands rayons de courbure

Cavity à grands rayons de courbure :

- bonne stabilité,
- bon compromis entre le taux de remplissage et la stabilité,
- souvent utilisé pour les lasers commerciaux de faible et moyenne puissance.

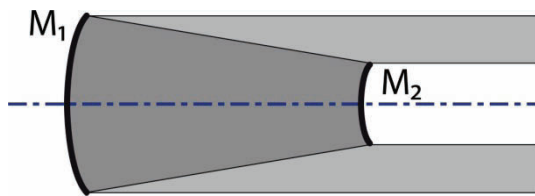


Fig. 41 : Exemple de cavity instable

Exemple de cavity instable :

- le milieu doit offrir un gain important (CO_2 / vapeur métallique)
- le faisceau occupe la totalité du volume compris entre les deux miroirs.

b) L'effet laser

L'effet laser repose sur le principe d'amplification de la lumière par émission stimulée, ses principales propriétés sont la mono-chromaticité, la cohérence, la directivité, le mode de fonctionnement, la densité d'énergie. De même que la forme, la largeur et le taux de répétition des impulsions dans le cas des lasers impulsions.

α) La bande spectrale

Un laser monomode a sa largeur spectrale généralement très étroite, de l'ordre de $\Delta\nu = 1\text{Hz}$ à quelques centaines de kHz. Il n'est donc pas totalement erroné de le considérer comme une source de lumière monochromatique. La méthode dite « par injection optique » permet la mesure jusque là difficile de la largeur spectrale des lasers à bande spectrale fine [63,64].

β) La cohérence spatiale & temporelle

La cohérence spatiale et temporelle d'une onde électromagnétique est avérée si l'on peut déterminer sa phase et son amplitude en tout point à un instant t donné, et ce à partir de valeurs connues à l'instant $t-l$. Lorsqu'une onde électromagnétique est générée par un

ensemble d'oscillateurs élémentaires, c'est le degré de corrélation entre les vibrations des différentes sources qui détermine le niveau de cohérence du rayonnement obtenu par la superposition de toutes les ondelettes. Ce degré de cohérence est mesurable par le truchement d'un interféromètre de Michelson. L'intensité $I(x)$ dans le bras de recombinaison est donnée par :

$$I(x) \simeq \cos^2 \left[\frac{k \cdot \theta \cdot x}{2} + k \cdot \delta L + \left(\frac{\delta \Phi}{2} \right) \right] \quad (\text{Eq. 45})$$

Avec :

x : La coordonnée sur l'écran d'observation.

θ : Le décalage angulaire entre les deux bras.

δL : La différence de longueur entre les deux bras.

$\delta \Phi$: La différence de phase entre les deux ondes.

La diminution du contraste des franges résulte de la variation très rapide de la phase au rythme des émissions des sources élémentaires. Les fluctuations de $\delta \Phi$ sont assimilables à une incertitude sur la fréquence de l'onde. Le degré de cohérence du rayonnement émis, peut donc être déterminé par l'étendue du spectre de l'onde. La longueur de cohérence $L_{cohé}$ mesurée dans l'interféromètre de Michelson ($L_{cohé} = 2\delta L_{max}$) est donc d'autant plus grande que le spectre est étroit, soit :

$$L_{cohé} \simeq \frac{c}{\Delta \nu} \simeq \frac{\lambda^2}{\Delta \lambda} \quad (\text{Eq. 46})$$

Avec :

c : La célérité de la lumière.

$\Delta \nu$: La largeur spectrale.

λ : La longueur d'onde.

La cohérence du laser, liée à sa largeur spectrale, est en fait avant tout limitée par des considérations techniques. La cavité étant soumise à des fluctuations d'ordre vibratoire, mécanique, thermique (dérive)... , la largeur spectrale émise par le laser tend à s'élargir. De sorte que la stabilité à court terme peut varier de quelques Hz à quelques centaines de kHz. Le phénomène de dérive thermique à long terme est encore plus impactant.

Si nous venions à pouvoir maîtriser tous ces facteurs fluctuants, la largeur spectrale d'un laser resterait malgré tout limitée par le bruit quantique prenant sa source dans l'émission spontanée.

χ) La divergence du faisceau

Les faisceaux délivrés par les lasers, ont leur profil de forme gaussienne dans le plan perpendiculaire à sa direction de propagation. La divergence propre du faisceau est déterminée par la cavité. En fait, un résultat bien connu en optique, nous montre qu'il existe une divergence minimale pour une onde passant à travers une ouverture. Les lois de la diffraction nous donnent l'angle de divergence θ du faisceau laser comme :

$$\theta = \frac{\lambda \cdot \beta}{D} \quad (\text{Eq. 47})$$

Avec :

λ : La longueur d'onde.

β : Un facteur de proportionnalité qui dépend de la distribution énergétique.

D : Le diamètre de l'ouverture à l'origine de la diffraction du faisceau.

δ) Le mode de fonctionnement

Dans une cavité optique, les distributions de champ qui se reproduisent d'un aller-retour à l'autre sont les modes transverses. Le mode transverse d'un faisceau de rayonnement électromagnétique est un mode de rayonnement particulier du champ électromagnétique mesuré perpendiculairement (transversalement) à la direction de propagation du faisceau.

Les modes transverses sont classés en plusieurs types :

- Les modes TE (Transverse Electric) n'ont pas de champ électrique dans la direction de propagation.
- Les modes MC (transversal magnétique) n'ont pas de champ magnétique dans la direction de propagation.
- Les modes TEM (Transverse Électromagnétique) n'ont pas de champ électrique ou magnétique dans la direction de propagation.
- Les modes hybrides sont ceux qui ont à la fois les composantes d'un champ électrique et magnétique dans la direction de propagation.

Une représentation de ces différents types de modes transverses est visible sur les deux figures (**Fig. 42 et Fig. 43**) de la page suivante.

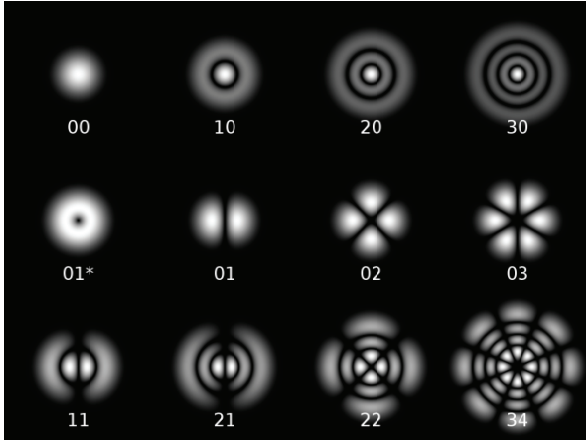


Fig. 42 : Modes transverses cylindriques
 TEM_{pl}

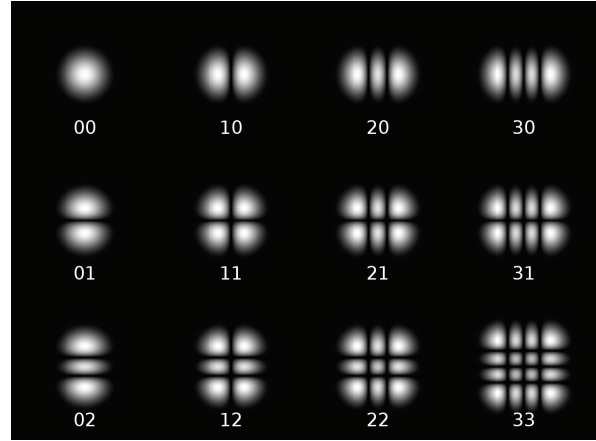


Fig. 43 : Modes transverses rectangulaires
 TEM_{mn}

Dans une cavité laser, les modes transverses dépendent des paramètres physiques de la cavité tels que les diaphragmes, les filtres et la dimension et la courbure des miroirs qui la compose. Pour les lasers à exciplexes, la répartition énergétique est complexe et peut présenter des modifications dans le temps. Aussi, est-il préférable de s'intéresser au profil fourni par le constructeur du laser. Mais, dans une première approximation, nous nous intéresserons au mode laser fondamental TEM_{00} qui possède une distribution énergétique gaussienne qu'il n'est pas totalement inadéquate d'utiliser pour décrire l'interaction laser exciplexes-matière.

$\varepsilon)$ Énergie et densité d'énergie

Le vecteur de Poynting \vec{p} donne l'énergie transportée par une onde électromagnétique tel que [65,66] :

$$\vec{p} = \frac{1}{2} \vec{e} \cdot \vec{h}^* \quad (\text{Eq. 48})$$

Avec :

\vec{e} : Le vecteur champ électrique.

\vec{h}^* : Le vecteur conjugué du champ magnétique.

Quand le milieu est isotrope, \vec{p} est parallèle au vecteur d'onde \vec{k} . La propagation de l'onde dans un milieu ne se fait pas sans quelques interactions avec ce dernier. Typiquement, l'énergie associée à cette onde se répartie entre l'énergie transportée et l'énergie dissipée et stockée dans le milieu. Aux fréquences optiques, les variations temporelles des champs électriques et magnétiques ne peuvent pas être détectées. Il s'en suit que l'on utilise des grandeurs moyennées pour exprimer l'énergie transportée.

Dans le cas d'une onde monochromatique plane se déplaçant dans un milieu amagnétique, l'irradiance I (puissance par unité de surface) nous est donnée par la relation suivante :

$$I = \frac{E^2}{2\eta} = \frac{\varepsilon \cdot c \cdot E^2}{2} \quad (\text{Eq. 49})$$

Avec :

E : Le champ électrique.

η : L'impédance du milieu amagnétique.

ε : La permittivité du milieu.

Venons-en au mode de fonctionnement du laser qui nous intéresse (puisque celui des sources que nous avons utilisé dans nos expériences), le mode TEM₀₀.

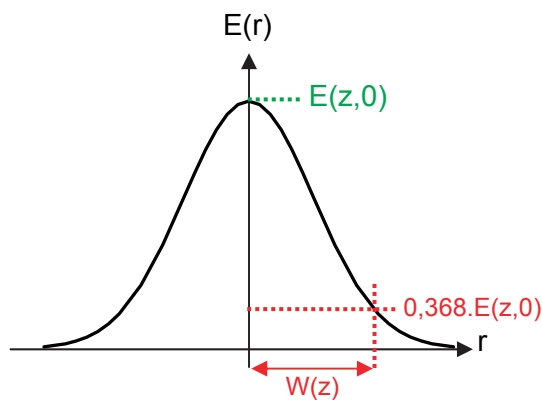


Fig. 44 : Variation transverse de l'amplitude du champ électrique du mode TEM₀₀

On appelle « waist » du mode, la section minimale que présente le faisceau gaussien. Nous allons considérer le rayon du mode au waist situé en $z=0$ (donc sur l'axe longitudinal du faisceau). A une distance $r=W_0$ de l'axe, le champ électrique est égal à E_0/e , avec E_0 l'amplitude du champ au centre et $e=2,713$.

La distance de Rayleigh z_0 est un paramètre d'échelle caractérisant le faisceau. A $z=z_0$, le mode à un rayon tel que :

$$W(z = z_0) = \sqrt{2} \cdot W_0 \quad (\text{Eq. 50})$$

A une distance $z \gg z_0$, le rayon $W(z)$ du faisceau est tel que :

$$W(z) = \frac{z \cdot \lambda}{\pi \cdot W_0} \quad (\text{Eq. 51})$$

Dans le faisceau, l'intensité varie proportionnellement à E^2 . Dans le plan perpendiculaire à l'axe Oz, l'intensité (la densité de puissance), décroît donc suivant la relation :

$$I(r, z) = I(0, z) \cdot \exp \left[-2 \cdot \left(\frac{r}{W(z)} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 52})$$

Avec $I(0,z)$, l'intensité crête tel que :

$$I(0,z) = \frac{2 \cdot P}{\pi(z)} \quad (\text{Eq. 53})$$

P y étant la puissance du laser.

L'enveloppe du faisceau étant définie comme le lieu des points pour lesquels l'intensité $I(r,z)$ est égale à $I(0,z)/e^2$. La puissance P transportée par un faisceau gaussien est égale à :

$$P = \frac{1}{2} \int \frac{E \cdot E^*}{\eta} dS = \frac{1}{2} \frac{E_0^2}{\eta} \frac{\pi \cdot W_0^2}{2} \quad (\text{Eq. 54})$$

3) Les lasers à exciplèxes (ou lasers excimères)

a) Fonctionnement

Apparus au milieu des années 70, les lasers à excimères sont des lasers à gaz qui ont la particularité d'avoir comme milieu de gain une molécule formée de deux atomes identiques tels que He_2^* , Xe_2^* ou F_2^* , qui sont des dimères excités. L'astérisque « * » indique que les molécules n'existent qu'à l'état excité. C'est la contraction de « dimère excité » (*excited dimer* en anglais) qui est à l'origine du nom excimère.

Les lasers exciplèxes (contraction de « complexe excité ») sont, quant à eux, des lasers basés sur un halogénure de gaz rares tel que ArF^* , KrF^* , XeCl^* ou XeF^* . Le milieu de gain est alors composé d'un mélange de gaz rare R_g (Argon, Krypton ou Xénon en proportion inférieure à 10 % du volume total), d'un halogène X (Fluore ou Chlore en proportion environ égale à 0,2 % du volume total) et d'un gaz tampon (Hélium, environ 90% du volume total) qui est là pour faciliter les transferts d'énergie. Notons que le terme excimère tend aujourd'hui à désigner l'ensemble des lasers exciplèxes.

Ces lasers appartiennent à la classe des lasers pulsés opérants dans la gamme de longueur d'onde de l'ultraviolet (**Tableau 6**).

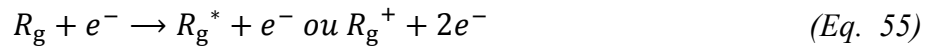
Type	F_2^*	ArF	KrF	XeCl	XeF
Longueur d'onde	157 nm	193 nm	248 nm	308 nm	351 nm

*L'air est opaque à cette longueur d'onde !

Tableau 6 : Longueur d'onde de quelques lasers à excimères

Ces lasers pulsés, avec une largeur d'impulsion de 10 à 300 ns environ et un taux de répétition pouvant atteindre quelques kHz, sont, en outre, capables de délivrer de fortes puissances instantanées, puisque de l'ordre du Méga Watt. Une énergie totale de quelques centaines de mJ peut donc être libérée et distribuée sur une surface de l'ordre du centimètre carré. La défocalisation du faisceau permet de distribuer suffisamment d'énergie sur une surface d'une centaine de centimètres carré pour opérer un traitement laser tel qu'un recuit ou un dopage. Le pompage (électrique) de ces lasers nécessite de dissiper beaucoup de puissance sous forme de chaleur. Les problèmes thermiques ne sont résolus que par le choix du régime impulsif.

La durée de vie de l'état excité conditionne la durée des impulsions laser. En simplifiant le phénomène de l'émission stimulée du laser exciplexe, le processus débute par l'ionisation du gaz rare par le phénomène de collision électronique suivant l'équation suivante :



Il y a ensuite dissociation de la molécule halogène comme suit :



Cette dissociation laisse place à la réaction chimique de harponnage et recombinaison à trois corps telle que décrite dans l'équation suivante :



Avec M désignant l'entité de collision.

Sous l'action d'une décharge électrique de l'ordre de 18 à 28 kV, les atomes se combinent pour former des molécules R_gX^* relativement stables à l'état excité. Leur durée de vie est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} s, alors que dans leur état fondamental R_gX , leur durée de vie est plus qu'éphémère puisque de l'ordre de 10^{-13} s. C'est une des raisons pour laquelle une inversion de population est facilement obtenue entre le niveau fondamental (presque toujours vide) et le niveau excité. Le laser à excimères possède donc naturellement un grand gain. Il s'en suit l'émission stimulée qui est la résultante de la dissociation de la molécule R_gX , tel que :



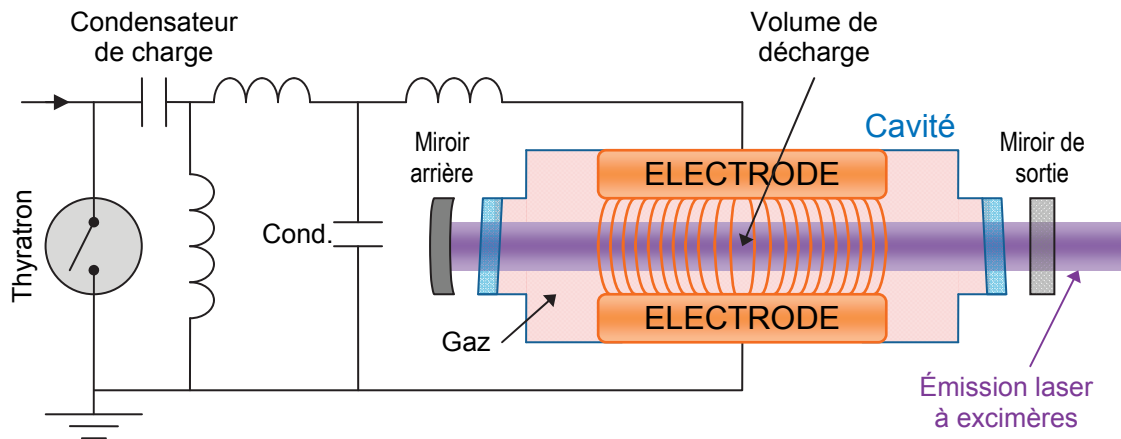


Fig. 45 : Schéma de principe du laser à excimères

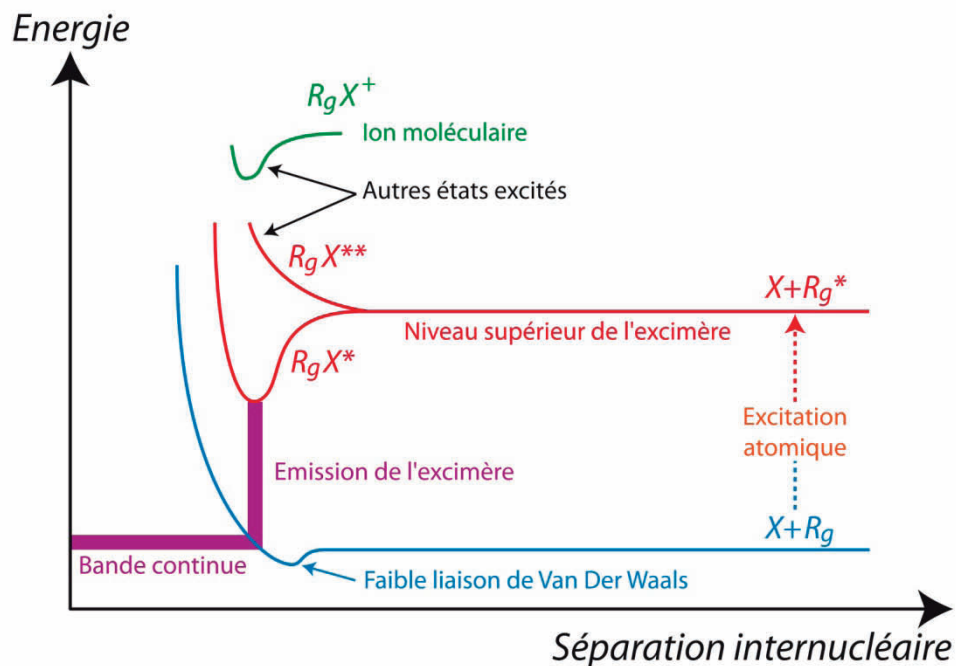


Fig. 46 : Diagramme d'énergie d'une molécule R_gX

b) Avantages particulier des lasers à excimères pour le traitement laser

Même si certaines caractéristiques des lasers excimères peuvent encore être améliorées, ils ont des propriétés particulières qui en font un choix évident dans le domaine des procédés de fabrication des composants électroniques, ce qui explique d'ailleurs l'engouement actuel pour ces sources laser :

- Une faible cohérence spatiale : Un faisceau laser cohérent va faire apparaître des franges d'interférences. Disposer d'un laser à faible cohérence, permet de s'acquitter de problèmes liés à l'apparition de motifs d'interférences à la surface des échantillons. Ces problèmes peuvent prendre la forme d'une structure rugueuse périodique sur la surface traitée, des ondulations dues aux interférences en fait !

- Une relativement grande homogénéité spatiale : C'est d'une importance capitale pour l'uniformité de l'épaisseur fondue [67]. L'homogénéité est de l'ordre de $\pm 1\%$ sur 4 cm^2 avec le laser de la SOPRA par exemple.
- Une bonne répétabilité tir à tir : Bonne reproductibilité tir à tir à des fréquences pouvant atteindre quelque kHz.
- Un taux de conversion meilleur que pour les autres sources laser.
- Le choix des longueurs d'ondes : Changer le mélange gazeux permet de changer la longueur d'onde. Cette possibilité permet l'optimisation du processus d'interaction laser-matière, en ajustant la longueur d'onde aux caractéristiques optiques du matériau à traiter et au type de traitement visé. Le couplage entre laser et matière s'en trouve alors grandement amélioré. Ajoutons aussi que les longueurs d'ondes étant relativement faibles, la résolution spatiale est bien meilleure, et n'est même, en fait, limitée par les phénomènes de diffraction, que par la seule longueur d'onde.

B) L'interaction laser – semi-conducteur

Lorsque la lumière interagit avec la matière, elle se comporte comme si elle était composée de « grains » infimes, les photons. De masse nulle et neutre en terme de charge électrique ces derniers interagissent avec la matière par le biais de l'interaction électromagnétique. L'efficacité de cette interaction entre le faisceau laser et la matière (ou particulièrement le semi-conducteur) est donc conditionnée par l'ajustement de la longueur d'onde du faisceau laser aux caractéristiques optiques du milieu avec lequel il doit interagir.

Un autre facteur conduisant à l'échauffement localisé du semi-conducteur, et résultant de l'absorption du faisceau laser, est la durée de l'impulsion. On distingue deux types de lasers : ceux dits continus (durée de l'impulsion supérieure à une microseconde) et ceux dits pulsés (durée de l'impulsion inférieure à une microseconde).

1) Considérations optiques de l'absorption du rayonnement laser par un semi-conducteur

a) Réflectivité & Absorptivité

Soit un faisceau laser de longueur d'onde λ (en nm) et d'irradiance incidente I_0 (en W.m^{-2}), atteignant la surface d'un semi-conducteur. Si la fréquence de ν de la lumière est telle que :

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} < E_g \quad (\text{Eq. 60})$$

Alors, le faisceau laser incident traversera le semi-conducteur sans atténuation. Par contre, si $h\nu \geq E_g$, une part plus ou moins importante de l'énergie sera réfléchié alors que la quantité d'énergie restante sera absorbée et contribuera au réchauffement du semi-conducteur par des mécanismes que nous décrirons ultérieurement.

L'irradiance I_{abs} (en $W.m^{-2}$) absorbée par le semi-conducteur obéit à l'équation suivante :

$$I_{abs} = A.I_0 = (1 - R).I_0 \quad (Eq. 61)$$

Avec A : L'absorptivité et R : La réflectivité

Les propriétés d'absorption, de réflexion et de transmission de la lumière font intervenir l'indice de réfraction complexe :

$$N(\omega) = n_1(\omega) - in_2(\omega) \quad \text{avec} \quad \omega = \frac{2.\pi.c}{\lambda} = 2.\pi.\nu \quad (Eq. 62)$$

n_1 : L'indice de réfraction optique réel.

n_2 : La partie imaginaire de l'indice de réfraction optique complexe qui est aussi appelé « coefficient d'extinction du matériau [68,69] ».

Notons que dans l'air, l'indice de réfraction complexe N est tel que $n_1 = 1$ et $n_2 = 0$.

La fonction diélectrique complexe et la conductivité électrique, qui décrivent la réponse du gaz électronique à une onde électromagnétique sont respectivement données par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{et} \quad \sigma = -\left(\frac{i\omega}{4.\pi}\right).(\varepsilon - 1) \quad (Eq. 63) \quad \text{et} \quad (Eq. 64)$$

Cette réponse est linéaire et peut être exprimée par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon.\vec{E} \quad (Eq. 65)$$

Où \vec{D} est le vecteur d'induction électrique.

La fonction diélectrique ε et l'indice de réfraction N sont liés par la relation de Maxwell tel que :

$$\varepsilon = N^2 \quad (Eq. 66)$$

Ce qui nous amène à relier l'indice de réfraction complexe à la fonction diélectrique complexe par les relations :

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = 2.n_1.n_2 \quad (Eq. 67) \quad \text{et} \quad (Eq. 68)$$

Ou encore :

$$n_1^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right) \quad \text{et} \quad n_2^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right) \quad (\text{Eq. 69}) \quad \text{et} \quad (\text{Eq. 70})$$

La condition de causalité d'un processus physique linéaire est le principe sur lequel se sont basés Kramers et Kronig pour établir les relations éponymes qui décrivent la relation qui existe entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions complexes [63,64]. La réponse du milieu à un champ électromagnétique ne peut pas précéder l'apparition du champ électrique. C'est un principe de causalité ! Quelle que soit la nature des bandes d'absorption du matériau, des relations de dispersion peuvent donc être établies entre $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ tel que :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \wp \cdot \int_0^\infty \frac{\Omega \cdot \varepsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (\text{Eq. 71})$$

et

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \cdot \wp \cdot \int_0^\infty \frac{\Omega \cdot \varepsilon_1(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (\text{Eq. 72})$$

Avec \wp la valeur principale de Cauchy.

En incidence normale d'un faisceau laser, il est possible de déterminer la réflectivité du semi-conducteur d'indice de réfraction complexe N par rapport à l'air à l'aide des lois de Fresnel. L'indice de réfraction complexe N est alors donné par la loi de Beer comme suit :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} = \frac{n_1^2 + n_2^2 + 1 - 2 \cdot n_1^2}{n_1^2 + n_2^2 + 1 + 2 \cdot n_1^2} \quad (\text{Eq. 73})$$

Avec les équations (Eq. 67) et (Eq. 68), l'équation devient :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + 1 - \sqrt{2 \cdot (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + 1 + \sqrt{2 \cdot (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}} \quad (\text{Eq. 74})$$

b) Profondeur de pénétration optique

Si le semi-conducteur est homogène, le rayonnement est absorbé suivant la loi de Beer-Lambert sur une distance caractéristique appelée profondeur de pénétration optique $\delta = \alpha^{-1}$, donnée par l'équation suivante :

$$\delta = \frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot n_2} = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_2} \quad (\text{Eq. 75})$$

L'intensité du rayonnement laser à la profondeur z ($z=z_0=0$ à la surface) est donc :

$$I(z) = I_{abs.} \exp\left(\frac{-z}{\delta}\right) = I(z) = I_{abs.} \exp(-\alpha \cdot z) \quad (Eq. 76)$$

Les processus d'interaction entre un faisceau laser et le matériau objet du traitement doit être bien compris pour en maîtriser les possibilités, les effets et les limites. Nous allons traiter le phénomène d'interaction laser – semi-conducteur selon deux approches : l'une microscopique et l'autre macroscopique [70].

2) Approche microscopique de l'interaction laser – semi-conducteur

Dans cette partie, nous allons présenter une approche microscopique de l'interaction laser – semi-conducteur. Dans cette dernière, les phénomènes d'absorption optique et de conversion thermique sont imputables à l'interaction entre les photons incidents et les différentes particules ou quasi-particules présentes dans le solide tel que les électrons, les trous, les phonons et autres...

a) Dépôt de l'énergie → Création de porteurs chauds

Si nous considérons l'interaction des photons incident d'énergie $h\nu$, avec un semi-conducteur de largeur de bande interdite E_g , deux mécanismes d'absorption des photons peuvent être mis en évidence :

α) L'absorption intrinsèque

Le mécanisme d'absorption intrinsèque a lieu quand l'énergie des photons $h\nu$ est supérieure à la largeur de la bande interdite E_g du semi-conducteur. Ce phénomène repose sur les transitions directes et indirectes d'électrons entre la bande de valence et celle de conduction. Elle est caractérisée par le coefficient d'absorption intrinsèque α_i . Précisons que lors d'une transition indirecte la conservation de la quantité de mouvement impose l'absorption d'un phonon d'énergie $h\nu - E_g$.

La figure suivante (Fig. 47 p.56), est une représentation schématisée des deux types de transitions électroniques qui interviennent dans le phénomène d'absorption intrinsèque du faisceau. On y distingue l'absorption indirecte α_{li} et l'absorption directe α_{ld} dont α_l est la résultante des contributions.

En fait, alors qu'initialement, à température ambiante, la densité de porteurs libres dans le matériau à l'équilibre thermodynamique est faible, l'absorption des photons engendre la

formation d'un plasma neutre de paire électrons–trous, par excitation d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [71].

Ces porteurs libres sont générés à un taux I/τ_e donné par l'équation (Eq. 77) :

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{E \cdot (1 - R) \cdot \alpha_I}{h\nu \cdot \tau_{imp}} \quad (\text{Eq. 77})$$

E : La densité d'énergie incidente ($J.cm^{-2}$).

R : La réflectivité de la surface.

α_I : Le coefficient d'absorption intrinsèque (cm^{-1}).

τ_{imp} : La largeur temporelle de l'impulsion.

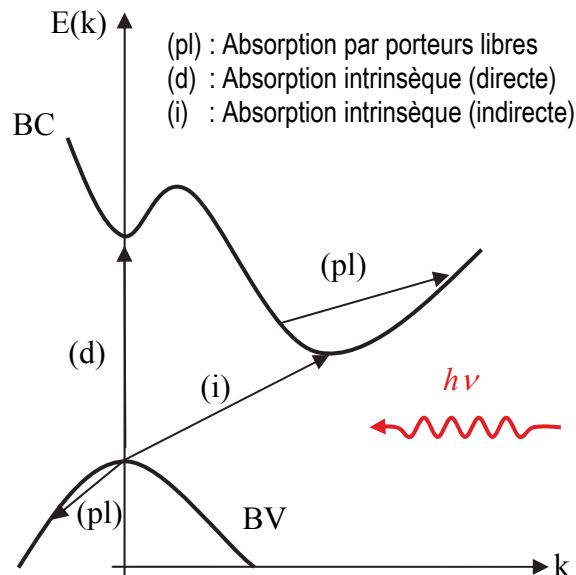


Fig. 47 : Schéma des transitions électroniques dans un semi-conducteur

À des fins de comparaison dans le domaine spectral s'étalant de l'infrarouge à l'ultraviolet, nous avons reporté dans le tableau suivant (Tableau 7), pour une densité d'énergie de $0,5 J.cm^{-2}$ et une largeur d'impulsion $\tau_{imp}=20 ns$, le taux de génération des porteurs libres et la concentration de porteurs créés théoriques:

λ (nm)	I/τ_e ($cm^{-3}.s^{-1}$)		N (cm^{-3})	
	c-Si	a-Si	c-Si	a-Si
193	$1,4.10^{31}$	$1,6.10^{31}$	$3,4.10^{20}$	$5,6.10^{19}$
532	$3,2.10^{32}$	$5,8.10^{33}$	$9,1.10^{20}$	$1,2.10^{21}$
1064	$9,8.10^{29}$	$3,6.10^{32}$	$1,7.10^{20}$	$2,8.10^{19}$

Tableau 7 : Taux de génération et concentration des porteurs libres pour le silicium subissant un tir laser

Remarquons que le taux de génération des porteurs libres est accru dans le cas du silicium amorphe, ce qui est le fait de la diminution de l'énergie de la bande interdite. Remarquons aussi que le nombre de paire électron-trou subsistant dans le silicium au cours d'une irradiation laser nanoseconde est inférieur à 10^{20} cm^{-3} (*cf. densité maximale de porteurs créés p.64*).

β) L'absorption par porteurs libres (ou extrinsèque)

La grande quantité de porteurs libres supplémentaires ayant été introduits dans la bande de conduction par le mécanisme d'absorption intrinsèque, contribue au mécanisme d'absorption par porteurs libres noté α_{PL} . Sous l'action du champ électrique de l'onde lumineuse incidente, les porteurs libres sont mis en mouvement. Il en résulte un transfert d'énergie entre photons et porteurs libres sous forme d'énergie cinétique [72]. Au-delà d'un certain seuil, les porteurs ont acquis suffisamment d'énergie cinétique pour ioniser à leur tour les atomes du matériau soumis au flux de photons. C'est dans ces conditions que le phénomène d'ionisation par impact puis d'avalanches électroniques apparaissent.

Le coefficient d'absorption par porteurs libres α_{PL} est proportionnel au nombre N de porteurs libres et à la section efficace σ de capture d'un photon [73,74]. Au final, pour rendre compte de l'énergie totale déposée par le laser dans le semi-conducteur, un coefficient d'absorption effectif global, noté α_{eff} , peut être défini tel que :

$$\alpha_{eff} = \alpha_I + \alpha_{PL} \text{ avec } \alpha_{eff} = \sigma \cdot N \quad (\text{Eq. 78})$$

Pour le silicium cristallin, il a été déduit expérimentalement [75] que la section efficace de capture d'un photon par un électron est égale à:

$$\sigma_e = 10^{-24} \cdot \lambda^2 \quad (\text{Eq. 79})$$

Et que par un trou elle est égale à :

$$\sigma_t = 2,7 \cdot 10^{-24} \cdot \lambda^2 \quad (\text{Eq. 80})$$

avec σ exprimé en cm^2 et λ en nm .

Alors que pour des couches cristallines, ce mécanisme d'absorption par porteurs libres est, non négligeable dans les longueurs d'ondes de l'infrarouge, dans l'ultraviolet il l'est. Notons que l'élévation de la température augmente le coefficient d'absorption optique pour les principales raisons que sont :

- La diminution de la largeur de la bande interdite avec la température.
- La création de porteurs libres par thermo-ionisation [76].

D'autres particules ou quasi-particules élémentaires peuvent être créées et/ou émises lors de l'interaction laser – silicium, et dès lors, participer à l'absorption des photons incidents. Citons, entres autres :

- Les atomes ionisés,
- Les phonons,
- Les plasmons : C'est l'excitation collective du gaz d'électron libre. Une oscillation de plasma quantifié en fait.
- Les polaritons : Ce sont des quasi-particules issues du couplage fort entre une onde lumineuse et une onde de polarisation électrique. Cette onde est un exciton dans un semi-conducteur.
- Les polarons : C'est l'effet de polarisation électrique d'un électron sur son voisinage.
- La formation d'un plasma de surface : Illustré schématiquement sur la figure qui suit (*Fig. 48*).

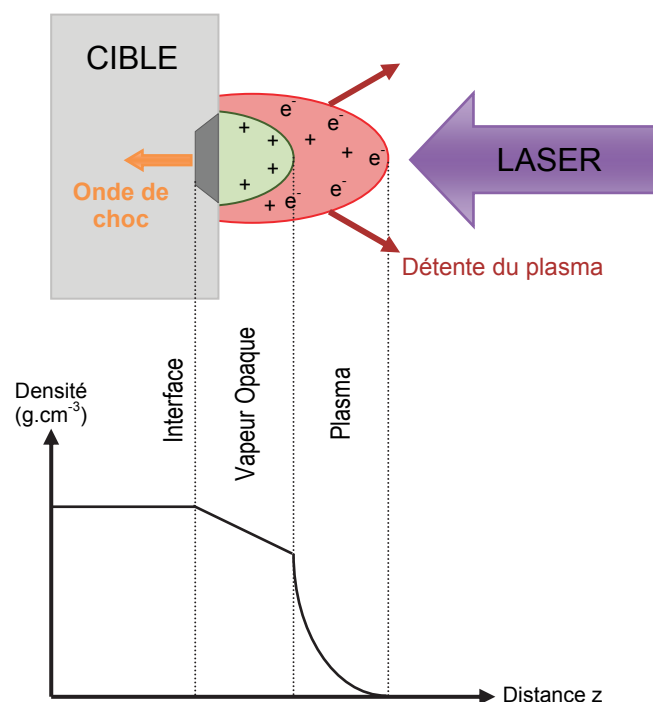


Fig. 48 : Représentation schématisée du plasma de surface

Quand le temps d'interaction du faisceau incident avec la surface de l'échantillon est très court ($I < \mu s$) et que la densité de puissance est très élevée ($> 10^8 W/cm^2$), l'énergie transmise à ce dernier, devient supérieure à l'énergie de cohésion cristalline. Il s'en suit la formation d'un plasma dense à la surface de l'échantillon par vaporisation et ionisation d'atomes de la surface. Ce plasma interagit avec le rayonnement laser. Lorsque l'irradiation est stoppée, la trempe rapide du plasma autorise la solidification de la vapeur opaque.

b) Thermalisation des porteurs chauds & Recombinaison des paires électrons-trous

Les porteurs libres vont finir par se relaxer, soit par interaction avec les atomes du réseau à un taux $1/\tau_c$, soit par recombinaison des paires électron-trou à un taux $1/\tau_r$. La relation $1/\tau_c > 1/\tau_r$ est habituellement vérifiée. Lorsque la densité d'énergie E est élevée, $1/\tau_e \gg 1/\tau_r$, il y a alors une accumulation d'électrons libres dans la bande de conduction. En outre, si $1/\tau_e > 1/\tau_c$, le plasma de porteurs libres est initialement porté à une température supérieure à celle du réseau et on parle alors d'un plasma de porteurs chauds [77], qui peu de temps après son apparition, homogénéise sa température par l'intermédiaire de collision électron-électrons. L'élévation de la température du réseau est par la suite engendrée par le biais de la relaxation des porteurs libres. C'est cette étape que l'on nomme thermalisation et qui permet d'homogénéiser les températures du réseau et du plasma.

Ces porteurs chauds sont responsables du stockage de la majeure partie de l'énergie absorbée par le matériau semi-conducteur. Leur thermalisation et leur recombinaison est le fait de différents mécanismes [75,79], dont nous allons dans les paragraphes suivants, décrire succinctement pour chacun, le principe de redistribution de l'énergie et la façon dont elle est transmise au réseau. Le diagramme de bandes suivant (Fig. 49) nous permet de situer ces mécanismes [80].

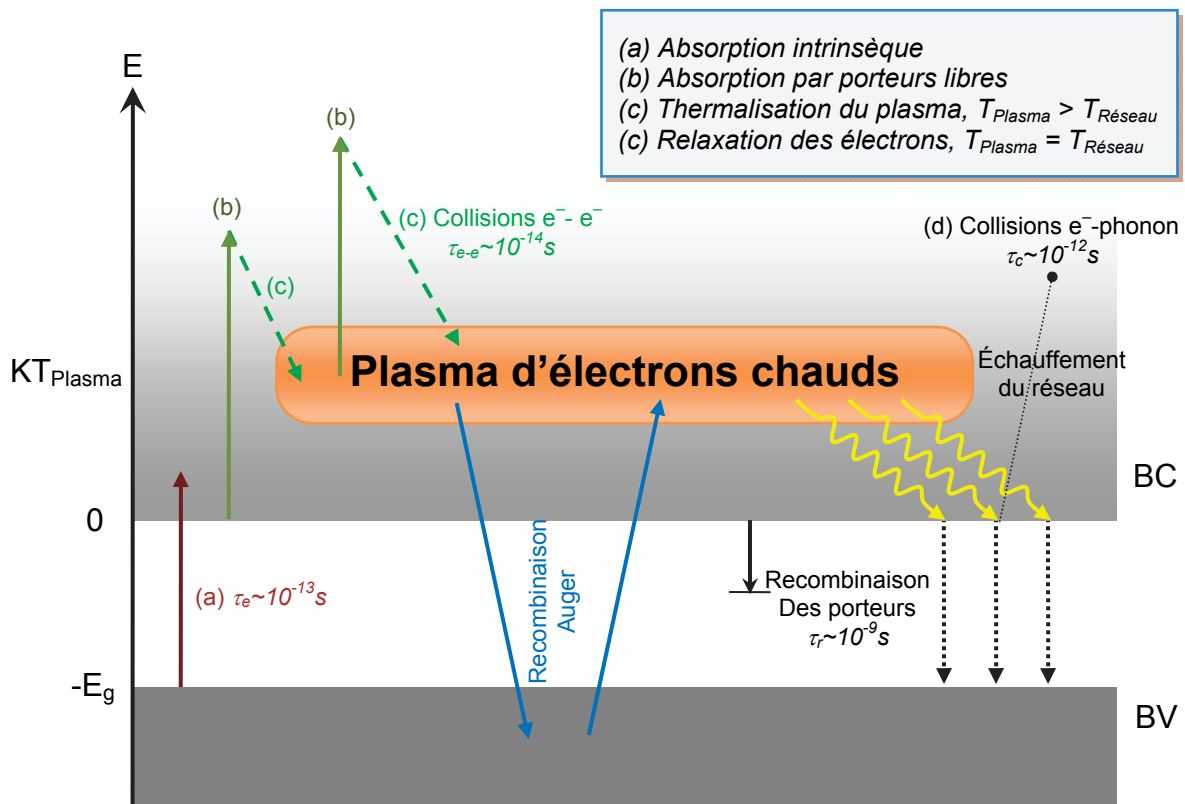


Fig. 49 : Diagramme d'énergie des électrons sous une irradiation laser

α) Collisions électron–électrons

Un électron qui a effectué une transition vers la bande de conduction, a un excès d'énergie qui correspond à la différence entre l'énergie du photon excitateur et l'énergie correspondant à la largeur de la bande interdite du matériau semi-conducteur, tel que :

$$E = h\nu - E_g \quad (\text{Eq. 81})$$

L'énergie qu'il va perdre par succession de chocs avec les autres porteurs présents dans la bande de conduction est donnée par l'équation [77] (l'équivalente est vraie pour les trous) :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{e-e} = -\frac{4 \cdot \pi \cdot N_e \cdot e^4 \cdot g \cdot f}{\varepsilon^2 \cdot \sqrt{(2 \cdot m_e^* \cdot E)}} \quad (\text{Eq. 82})$$

Avec :

N_e : La densité d'électrons libres.

e : La charge de l'électron.

g : Facteur compris entre 1 et 2 qui rend compte de l'influence du spin.

f : Un paramètre ($\cong 1$) dépendant de la distribution des e^- interagissant avec les e^- chauds.

ε : La constante diélectrique du matériau.

m_e^* : La largeur temporelle de l'impulsion.

La température du plasma de porteurs chauds s'homogénéise très rapidement. Le temps caractéristique entre deux collisions électron–électrons est $\tau_{e-e} = 10^{-14}$ s. L'énergie cédée, qui est de l'ordre de 10^{13} eV/s, reste toutefois confinée dans le gaz de porteurs libres.

β) Interaction électron-plasmons

Si un porteur chaud possède une énergie suffisante, en tout état de cause supérieur à l'énergie du plasmon, il peut se relaxer en en émettant un. L'énergie du plasmon est donnée par l'équation suivante [77] :

$$\hbar\omega_{pl} = \hbar \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot N_e \cdot e^2}{\varepsilon \cdot m_r^*} \right) \quad (\text{Eq. 83})$$

Avec m_r^* : La masse réduite du système électron–trou.

La quantité d'énergie transférée au cours de l'interaction électron–plasmons est donnée par :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{e-pl} = -\frac{(\hbar\omega_{pl})^2}{a_0 \cdot \sqrt{(2 \cdot m_e^* \cdot E)}} \cdot \frac{1}{e \cdot \sqrt{\left(\frac{E}{\hbar\omega_{pl}}\right)}} \quad (Eq. 84)$$

Où a_0 est le rayon de Bohr.

L'énergie cédée lors des collisions électron–plasmons est du même ordre de grandeur que dans le couplage électron–électrons. La pulsation du plasmon entretenant avec N une relation proportionnelle en racine carrée, il est important de noter que pour des densités élevées de porteurs ($N > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), l'énergie $\hbar\omega_{pl}$ du plasmon est beaucoup plus élevée que l'énergie $\hbar\omega_{ph}$ des phonons optiques. Il s'en suit que peu d'énergie est cédée au réseau par ce processus. L'énergie perdue par le porteur chaud est donc plutôt transmise par vibration à l'ensemble des électrons du réseau qui la cède à leur tour par rayonnement. Ainsi, les électrons et les trous atteignent une distribution thermique $T_e=T_h$ essentiellement par collision.

χ) Interaction électron-phonons

Il est aussi possible aux porteurs de se relaxer en émettant des phonons. Rappelons qu'un phonon est quantum de vibration dans un solide cristallin. L'énergie qu'un électron chaud perd lors de son interaction avec un phonon est donnée par l'équation suivante [77] :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{e-ph} = -\frac{\hbar\omega_{ph}}{\tau_{ph}} \quad (Eq. 85)$$

Avec τ_{ph} le temps d'interaction électron-phonons

Nous avons vu que lors de l'interaction électron – électrons, la redistribution préliminaire de l'énergie entre les porteurs s'établit sans notable transfert d'énergie au réseau. C'est encore plus vrai dans le cas de l'interaction électron – plasmons. Mais lors de l'interaction électron – phonons, l'énergie emmagasinée dans le plasma de porteurs chauds est en grande partie, et très rapidement, transférée au réseau par création d'un nombre important de phonons optiques. Ce qui provoque le changement de température T_r du réseau. Le temps caractéristique τ_{ph} du couplage électron–phonons est assez court puisque de l'ordre de 10^{-12} s.

δ) Recombinaison radiative

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe dans la bande de valence, il peut le faire en émettant un photon.

La vitesse de recombinaison est alors donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial N_{e-t}(z, t)}{\partial t} \right)_R = -\gamma_R \cdot N_{e-t}(z, t) \text{ avec } N_{e-t}(z, t) \gg N_0 \quad (\text{Eq. 86})$$

Avec :

$N_{e-t}(z, t)$: La concentration de paires électron – trou.

γ_R : Un coefficient lié à cet effet.

N_0 : la concentration des porteurs à l'équilibre thermique.

ε) Recombinaison phonique ou bi-moléculaire (non-radiative)

Elle correspond à l'émission d'un phonon lorsqu'un électron de la bande de conduction rejoint la bande de valence. La vitesse de recombinaison est alors donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial N_{e-t}(z, t)}{\partial t} \right)_B = -\gamma_B \cdot N_{e-t}^2(z, t) \quad (\text{Eq. 87})$$

Où γ_B est un coefficient lié à cet effet.

C'est le mécanisme de recombinaison dominant dans le recuit laser pulsé du silicium amorphe [79,81].

ϕ) Recombinaison Auger (non-radiative)

Dans ce mécanisme, lorsque l'énergie est libérée par la recombinaison d'une paire électron – trou, elle est transférée à un troisième porteur de charge qui devient un porteur chaud. La vitesse de recombinaison est alors donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial N_{e-t}(z, t)}{\partial t} \right)_A = -\gamma_A \cdot N_{e-t}^3(z, t) \quad (\text{Eq. 88})$$

Où γ_A est un coefficient lié à cet effet.

C'est le mécanisme de recombinaison dominant dans le recuit laser pulsé du silicium cristallin [75]. Notons qu'il a été montré [77] que le temps de la recombinaison Auger tend vers une valeur asymptotique de 6.10^{-12} s.

Dans le cas de l'ionisation qui est le processus inverse de la recombinaison Auger, le

porteur chaud peut interagir avec un atome en lui arrachant un électron, et de fait, en créant une paire électron – trou. La vitesse de création de ces paires est donnée par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial N_{e-t}(z, t)}{\partial t}\right)_I = \delta \cdot N_{e-t}(z, t) \quad (\text{Eq. 89})$$

Où δ est un coefficient lié à cet effet.

γ) Recombinaison par niveaux pièges

Des niveaux intermédiaires dans la bande interdite, qui sont dus à la présence d'impuretés et de défauts dans le silicium, comme c'est le cas dans le silicium cristallin dopé, dans le silicium amorphe ou dans le silicium polycristallin, peuvent engendrer la recombinaison dites par niveaux pièges.

c) Influence de la diffusion des porteurs chauds

L'énergie laser est en grande partie absorbée par les porteurs sur une profondeur caractéristique qui est de l'ordre de la profondeur de pénétration optique $\delta = \alpha^{-1}$, donnée par l'équation (Eq. 75 p. 54). Mais, l'accroissement de la température du réseau dépend de la distance de diffusion des porteurs chauds dans le matériau avant qu'ils ne commencent à se relaxer en émettant un phonon optique. La zone de transfert d'énergie peut être notablement accrue par la diffusion des porteurs chauds. Elle peut donc voir sa densité être sensiblement diminuée et donc sa vitesse de thermalisation être réduite. Dans ces conditions, la région d'échanges thermiques ne peut plus être considérée comme correspondant à la profondeur de pénétration optique.

Les électrons et les trous étant fortement couplés, on peut considérer qu'ils diffusent à la même vitesse. C'est le mécanisme de diffusion ambipolaire [77]. Cette vitesse de diffusion est donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial N_{e-t}(z, t)}{\partial t}\right)_{dif} = D_{amb} \frac{\partial^2 N_{e-t}(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{Eq. 90})$$

Où D_{amb} est le coefficient de diffusion ambipolaire donné par :

$$D_{amb} = 2 \cdot k_B \cdot T \frac{\tau_{c,e} \cdot \tau_{c,t}}{m_e^* \cdot \tau_{c,e} + m_t^* \cdot \tau_{c,t}} \quad (\text{Eq. 91})$$

Avec :

m_e^* et m_t^* : Les masses effectives de l'électron et du trou.

$\tau_{c,e}$ et $\tau_{c,t}$: Les temps de relaxation des porteurs par collision électron/trou – phonon.

L'élévation de la température T_r du réseau dépend de la distance effective δ sur laquelle les porteurs chauds ont diffusés avant d'émettre un phonon. Si on prend $\tau_{c,e} = \tau_{c,t}$, cette épaisseur caractéristique est donnée par l'équation :

$$\delta_{effectif} = \sqrt{D_{amb} \cdot \tau_{c,e} \cdot \left(\frac{E}{N_e \cdot h\nu} \right)} \quad (Eq. 92)$$

On retrouve dans cette équation la forme « conventionnelle » en $\sqrt{D \cdot t}$ de la longueur de diffusion où t est, ici, le temps durant lequel le porteur chaud diffuse avant de se relaxer par émission d'un phonon.

Selon Yoffa [77], lors d'un traitement laser à $\lambda=532$ nm ($h\nu=2,33$ eV), avec une puissance de 10 MW, la longueur de diffusion est $\delta_{effectif} = 250$ nm et le coefficient de diffusion ambipolaire D_{amb} atteint une vitesse de l'ordre de 100 cm².s⁻¹ et l'échauffement du réseau est réduit d'un facteur 3,5.

d) Densité maximale de porteurs créés

En posant le postulat que l'énergie absorbée sur la profondeur de pénétration optique δ ne diffuse pas ; que la concentration des porteurs ne dépend pas du paramètre d'espace ; et que le retour à l'équilibre est le fait du mécanisme de recombinaison Auger pour le silicium cristallin et de celui de recombinaison bi-moléculaire pour le silicium amorphe, il a été démontré [82] que la densité maximale de porteurs créés correspond au maximum de l'impulsion d'excitation et est donné pour le silicium cristallin par l'équation suivante :

$$N_{c-Si}^{max} = \sqrt[3]{\left(\frac{E \cdot (1 - R) \cdot \alpha}{h\nu \cdot \tau_{imp} \cdot \gamma_A} \right)} \quad (Eq. 93)$$

Et pour le silicium amorphe par l'équation suivante :

$$N_{a-Si}^{max} = \left(\frac{E \cdot (1 - R) \cdot \alpha}{h\nu \cdot \tau_{imp} \cdot \gamma_B} \right) \quad (Eq. 94)$$

Avec :

E : La densité d'énergie laser incidente (J.cm⁻²).

γ_A : Le coefficient lié à l'effet Auger et égal à : $3,8 \cdot 10^{31}$ cm⁶.s⁻¹.

γ_B : Le coefficient lié à l'effet de recombinaison bi-moléculaire et égal à : $5 \cdot 10^9$ cm³.s⁻¹.

τ_{imp} : La largeur temporelle de l'impulsion.

e) Modèles de transfert d'énergie au réseau

Au final, on aura compris des paragraphes précédents que l'énergie absorbée par les porteurs excités finit par être cédée au réseau par la création d'une densité élevée de phonons optiques responsables du changement de la température T_r du réseau. Malgré l'apport de nombreux travaux théoriques, l'opposition des modèles plasma et thermique a fait l'objet de controverses. Et le débat est d'autant plus marqué que la durée de l'impulsion et la longueur d'onde du laser diminuent. Alors que les effets d'une irradiation laser continue ou pulsée dans l'infrarouge sont connus comme étant essentiellement thermiques, il serait erroné de négliger les effets intrinsèques du plasma électronique pour les lasers de la gamme pico et femto-seconde, car la thermalisation des porteurs chauds ne peut plus être considérée comme instantanée. Dans le cas des sources laser que nous avons utilisé ($UV - 20 \text{ à } 200 \text{ ns}$) nous nous trouvons (comme visible sur la **Fig. 50 p. 66**) dans une position charnière entre les deux modèles.

α) Modèle plasma

En 1980, il a été suggéré par Van Vechten et al. [82-84], que lorsque la densité de porteurs chauds excède $8.10^{21} \text{ cm}^{-3}$, un plasma de porteurs paire électron – trou hors équilibre thermodynamique subsiste à une température $T_e=T_r$ supérieure à la température T_r du réseau quelque soit la densité d'énergie du faisceau incident. Selon ce modèle, l'ionisation d'un grand nombre de porteurs libres entraîne l'affaiblissement des liaisons de covalence. Il s'en suit l'effondrement de la cohésion cristalline qui permet aux atomes du réseau d'acquérir une mobilité accrue. Le matériau subit alors une transition de phase du second ordre pour atteindre un état particulier dénommé « fluide froid », état dans lequel, sa température T_r est inférieure à la température de fusion. Par la suite le matériau recristallise dans son état de plus faible énergie, c'est-à-dire façon epitaxiale. En effet selon ce modèle, la densité du plasma diminuant par le fait de son expansion et du transfert d'énergie au réseau, une nouvelle transition de phase du second ordre intervient faisant réapparaître les liaisons covalentes.

β) Modèle thermique

Si l'on part du postulat que c'est l'émission de phonos optiques qui est à l'origine de la conversion de l'énergie cinétique des porteurs en énergie thermique ; on peut penser que la fraction d'énergie transférée au réseau est égale à la quantité d'énergie électromagnétique absorbée par les porteurs, ce qui revient à négliger le rôle de la diffusion de ces derniers. Alors, l'échauffement du réseau cristallin s'opère sur une profondeur égale à la longueur de pénétration optique $\delta=\alpha^{-1}$. Pour que l'échantillon puisse atteindre puis dépasser son seuil de fusion pendant la durée de l'impulsion, ce modèle tient donc compte du fait que le temps $\tau_{c,e}$ de relaxation de l'énergie stockée dans le plasma doit être très inférieur à la durée de l'impulsion. C'est le cas pour les sources lasers que nous avons utilisé, puisque la durée de l'impulsion se situe dans une plage de 20 à 200 ns.

Nous avons reporté sur la figure suivante (*Fig. 50*), les temps caractéristiques des différents processus de thermalisation et de recombinaison [85] des porteurs en fonction de la densité des porteurs excités.

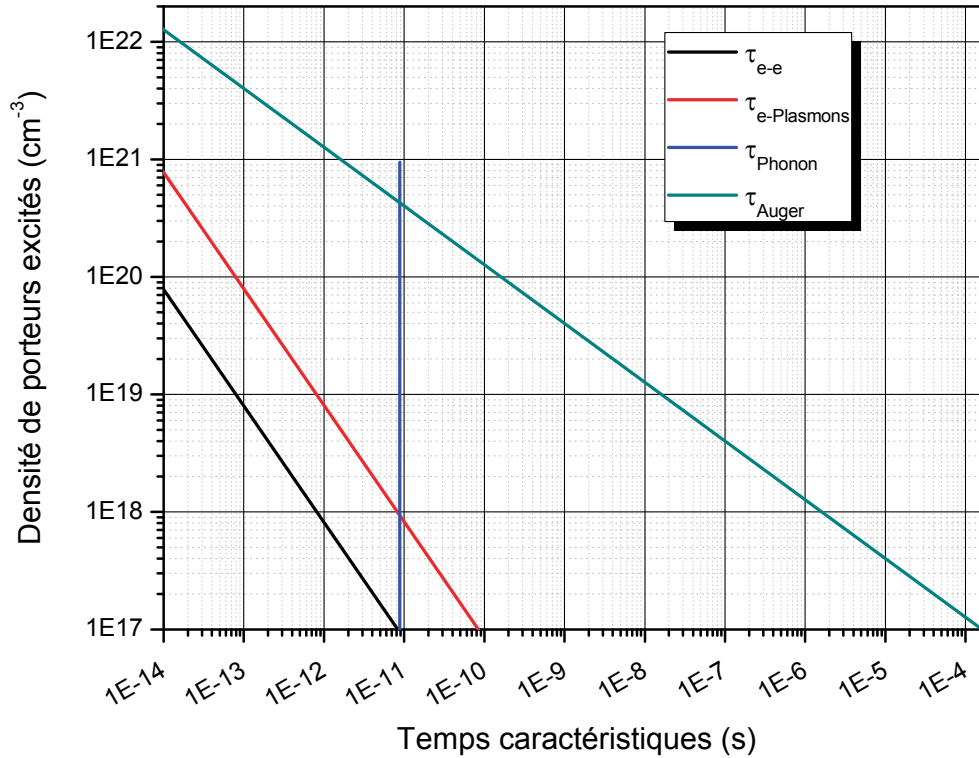


Fig. 50 : Processus de thermalisation et de recombinaison

Pour les durées d'irradiation des lasers utilisés pour nos expérimentations, nous pouvons considérer des notions précédentes, que le transfert d'énergie des porteurs excités par l'énergie électromagnétique du laser, s'opère instantanément et peut donc être traité de façon macroscopique. C'est l'objet de la partie suivante.

3) Approche macroscopique de l'interaction laser – semi-conducteur / Modèle thermique

Dans ce modèle macroscopique de l'interaction laser – matière est donc faite la supposition que le temps de relaxation des porteurs est inférieur à la durée de l'impulsion laser, ce qui dans la gamme de nos sources (20 à 200 ns) est vérifié, puisque le temps caractéristique τ_c de relaxation du plasma de porteurs chauds est très proche de 10^{-12} s. L'approche macroscopique de l'interaction laser – semi-conducteur est basée sur la résolution de l'équation fondamentale de la chaleur [86] en y intégrant un terme source S relatif à la source laser et qui en modélise le flux de photons incidents absorbable par la cible.

Dans cette approche, on s'attache principalement à la compréhension des mécanismes caractéristiques de la fusion et de la recristallisation de la zone fondue. Trois grandeurs sont particulièrement étudiées :

- Le seuil de fusion : il dépend du coefficient d'absorption, de la réflectivité optique, de la surface irradiée à la longueur d'onde du laser et de la conductivité thermique du matériau.
- L'épaisseur de la zone fondue.
- La vitesse de recristallisation.

a) Équation de propagation de la chaleur

La figure suivante (**Fig. 51**) est une représentation tridimensionnelle schématisée de l'interaction laser-matière, sa géométrie, et des grandeurs caractéristiques utilisées pour la résolution de l'équation de la chaleur.

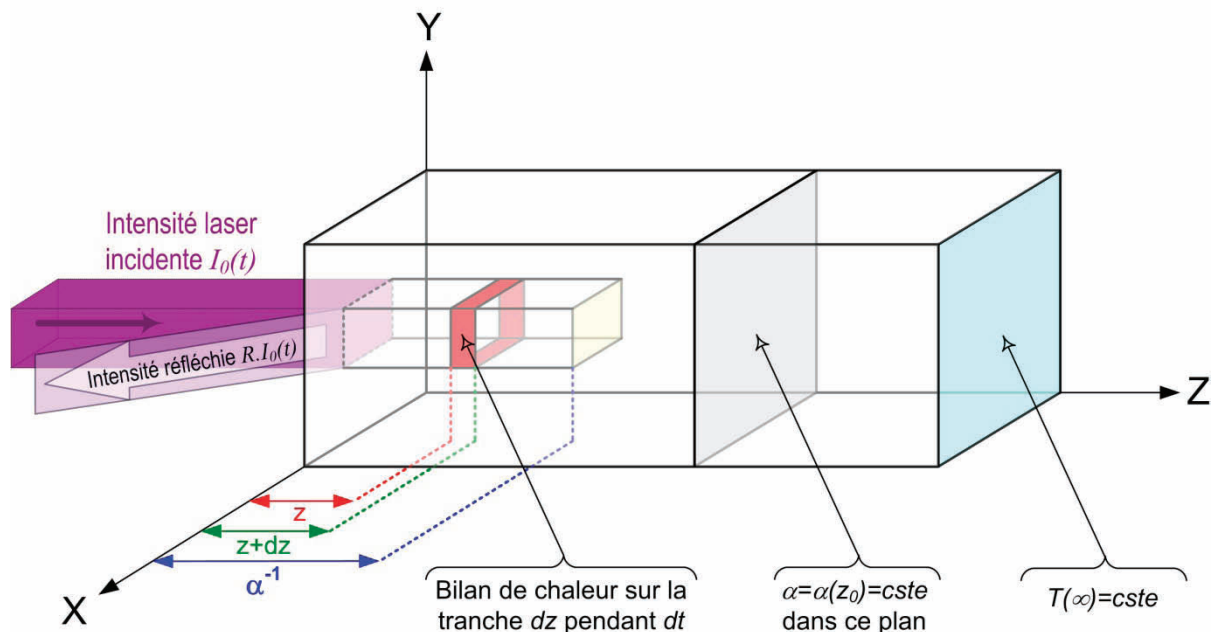


Fig. 51 : Représentation tridimensionnelle schématisée de l'interaction laser-matière

Considérons la surface plane Oyz de l'échantillon. Si elle est exposée à une impulsion laser d'intensité I_0 selon l'axe Ox , uniforme dans le plan d'incidence Oyz , la résolution de l'équation de Fourier consiste en la détermination de la distribution de température $T(x,y,z,t)$ en tout point et à chaque instant. Le bilan de chaleur est donné par :

$$C_s \cdot \rho(dz) \cdot dT = dt \cdot (F(z) - (F(z + dz)) + S(z, t) \cdot dt \cdot dz \quad (\text{Eq. 95})$$

Avec : F , le flux de chaleur donné par : $F = -K(dT/dz)$.

L'équation de Fourier est la suivante [70] :

$$C_S(T). \rho(T). \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \left(K(T). \vec{\nabla}(T) \right) + S(x, y, z, t) \quad (\text{Eq. 96})$$

Avec :

K : La conductivité thermique ($J.m^{-1}.K^{-1}$).

ρ : La densité ($kg.m^{-3}$).

C_S : La chaleur spécifique du matériau ($J.kg^{-1}.K^{-1}$).

S : Le terme source laser.

Notons que dans nos conditions expérimentales, la surface de l'impact laser qui est de l'ordre du cm^2 , est très nettement supérieure à la diffusion latérale de la chaleur qui avoisine :

$$\sqrt{2.D_{th}.\tau_{imp}} \simeq 0,1\mu m \text{ avec } \tau_{imp} \simeq 10 \text{ à } 200 \text{ ns} \quad (\text{Eq. 97})$$

Avec D_{th} le coefficient de diffusivité thermique du matériau en $cm^2.s^{-1}$, tel que :

$$D_{th} = \frac{K}{\rho.C_S} \quad (\text{Eq. 98})$$

De plus, le coefficient d'absorption $\alpha(x,y,z)$ de la cible étant uniquement fonction de la profondeur z , on peut donc ramener le problème à la seule dimension z et l'équation (Eq. 96) devient l'équation de diffusion de la chaleur à une dimension et peut alors s'écrire :

$$C_S(T). \rho(T). \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(T). \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S(z, t) \quad (\text{Eq. 99})$$

C'est une équation différentielle non linéaire qui représente le bilan thermique effectué sur une tranche d'épaisseur dz située à la profondeur z du matériau irradié par la source laser. On la trouve souvent dans la littérature [75,86-88] où on la décrit comme donnant des résultats très satisfaisants. On peut obtenir une solution approchée de cette équation différentielle par résolution numérique. Pour la résoudre analytiquement, seule des conditions particulières le permettent. Ces conditions non réalistes tiennent compte de la non variation avec la température des coefficients K, C_S, ρ, R et α .

En tenant compte de la diffusion des porteurs chauds sur une épaisseur $\delta_{effectif}$ (cf. (Eq. 92) p. 64), le terme d'absorption $S(z,t)$ prend pour valeur [86] :

$$S(z, t) = I_0(t). (1 - R). \Psi(z) \quad (\text{Eq. 100})$$

Où :

$$\Psi(z) = \frac{1}{\frac{1}{\alpha(z)} \delta_{effectif}} \cdot \left[\frac{1}{\alpha(z)} \cdot \exp\left(-\int_0^z \alpha(z)\right) - \delta_{effectif} \cdot \exp\left(-\frac{\chi}{\delta_{effectif}}\right) \right] \quad (Eq. 101)$$

Avec :

I_0 : L'irradiance laser ($W.m^{-2}$).

R : La réflectivité.

α : Le coefficient d'absorption (m^{-1}).

Dans cette expression, le coefficient d'absorption α dépend implicitement de la température, puisqu'il est fonction de la profondeur z . Si l'on considère que le matériau est homogène et isotrope ; si l'on néglige la diffusion effective $\delta_{effectif}$ des porteurs ; et enfin, dans l'hypothèse où α est indépendant de la température (donc constant), le terme source du laser peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$S(z, t) = I_0(t) \cdot (1 - R) \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \quad (Eq. 102)$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites nécessaires à la résolution du problème sont imposées tel que :

La distribution initiale de la température dans le substrat est :

$$T(z, t = 0) = T_S(z) \quad (Eq. 103)$$

Les pertes par rayonnement et par convection sont négligées. La dissipation d'énergie de la surface irradiée est donc nulle :

$$\left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0+} = 0 \quad (Eq. 104)$$

L'hypothèse du puits de chaleur est posée, donc à l'infini et quelque soit t , la température du substrat est fixée :

$$T(z \rightarrow \infty, t) = T_S(\infty) \quad (Eq. 105)$$

b) Énergie du seuil de fusion en fonction des longueurs caractéristiques

Lors de l'interaction laser – matière, la valeur de l'énergie seuil E_s nécessaire à la fusion du matériau, est influencée par deux paramètres caractéristiques fondamentaux. Indissociables du mécanisme d'échauffement laser, ils ne sont autre que :

- La profondeur de pénétration optique $\delta = \alpha^{-1}$ (ou longueur d'absorption) cf. (Eq. 75 p. 54).
- La longueur de diffusion thermique L_{th} donnée par :

$$L_{th} = \sqrt{2 \cdot D_{th} \cdot \tau_{imp}} \quad (\text{Eq. 106})$$

Avec :

D_{th} : Le coefficient de diffusivité thermique ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) cf. (Eq. 98 p.68)

τ_{imp} : La durée de l'impulsion laser (ns)

De plus, pour un coefficient d'absorption α donné, il a été défini [89] un temps τ_c caractéristique, tel que :

$$\tau_c = \frac{1}{D_{th} \cdot \alpha^2} \quad (\text{Eq. 107})$$

Partant de ces paramètres fondamentaux, on peut alors distinguer deux régimes d'interaction laser – matière : Le régime adiabatique et le régime de forte absorption, décrits dans les paragraphes suivants.

α) Régime adiabatique (ou de faible absorption)

On parle de régime adiabatique lorsque $\tau_{imp} \ll \tau_c$. Dans ce cas particulier, la diffusion thermique est négligeable et le chauffage homogène du matériau a lieu uniquement sur la profondeur d'absorption : $\delta \gg L_{th}$. Si l'on approxime l'impulsion laser réelle par un pulse rectangulaire, alors, la température maximale à la surface de l'échantillon est atteinte à la fin de l'impulsion et est donnée par :

$$\Delta T_{max}(0, t = \tau_{imp}) = (1 - R) \cdot E_\ell \cdot \frac{\alpha \cdot \tau_{imp}}{\rho \cdot C_S} \quad (\text{Eq. 108})$$

Avec E_ℓ : La densité d'énergie laser (aussi appelée fluence), exprimée en J/cm^2 pour les lasers pulsés.

Notons que $E_\ell = I_0 \cdot \tau_{imp}$ pour un pulse rectangulaire.

L'énergie seuil approchée, peut dans ces conditions, s'écrire :

$$E_s = \frac{\rho \cdot C_S \cdot (T_f - T_i)}{(1 - R)} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad (\text{Eq. 109})$$

Le régime adiabatique rentre plutôt dans le cadre de l'explicitation des effets de l'irradiation de matériaux cristallin à faible coefficient d'absorption, soumis à une irradiation laser dans la gamme du proche infrarouge (laser type Nd :YAG 1,06 μ m par exemple.).

β) Régime de forte absorption (ou de diffusion élevée)

On parle de régime forte absorption lorsque $\tau_{imp} \gg \tau_c$. Dans ce cas particulier, la diffusion thermique n'est plus négligée et le chauffage homogène du matériau se fait principalement par diffusion thermique sur une distance : $L_{th} \gg \delta$. La source $S(z,t)$ devient une source surfacique de chaleur. Si l'on approxime l'impulsion laser réelle par un pulse rectangulaire, ce qui revient à considérer $R, K_c, D_{th}, \rho, \alpha, I_0$, comme constants dans le temps, et si, on suppose que l'échantillon est d'épaisseur infinie, alors on peut résoudre analytiquement l'équation de la chaleur dans le cas à une dimension. Cette équation est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{S(z,t)}{C_S(T)} \quad (\text{Eq. 110})$$

Cette équation différentielle admet des solutions du type :

$$f(z,t) = f_0 + \frac{A}{\sqrt{D_{th} \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D_{th} \cdot t}\right) \quad (\text{Eq. 111})$$

Une solution approchée de l'élévation de la température du matériau cible sous influence d'une l'impulsion laser I_0 , est alors donné par l'équation suivante [80,86] :

$$\Delta T(z,t) = (1 - R) \cdot \left(2 \cdot I_0 \cdot \frac{\sqrt{D_{th} \cdot t}}{K_C}\right) \cdot ierfc\left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D_{th} \cdot t}}\right) \quad (\text{Eq. 112})$$

Si $t < \tau_{imp}$, on obtient alors l'élévation de température de surface ($z=0$) tel que :

$$T(0,t) = T_0 + (1 - R) \cdot \left(\frac{2 \cdot I_0}{K_C}\right) \sqrt{\frac{D_{th} \cdot t}{\pi}} \quad (\text{Eq. 113})$$

En approximant, on peut dire que l'énergie totale absorbée en surface durant le tir laser, est

caractéristique de la chaleur nécessaire pour élever la température d'une couche d'épaisseur $\sqrt{2 \cdot D_{th} \cdot \tau_{imp}}$ d'une quantité ΔT . on a donc :

$$\Delta T \cdot \rho \cdot C_S \cdot \sqrt{2 \cdot D_{th} \cdot \tau_{imp}} \approx I_0 \cdot (1 - R) \cdot \tau_{imp} \Rightarrow \Delta T = \frac{(1 - R) I_0}{K_C} \cdot \sqrt{\frac{D_{th} \cdot \tau_{imp}}{2}} \quad (Eq. 114)$$

L'énergie seuil approchée peut alors s'écrire :

$$E_s = \frac{(T_f - T_i)}{(1 - R)} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4 D_{th}}} \cdot \sqrt{\tau_{imp}} \quad (Eq. 115)$$

L'énergie seuil est donc proportionnelle (croissante) à la racine carré de la durée de l'impulsion laser τ_{imp} . C'est la conséquence de l'effet de la diffusion thermique qui abaisse la vitesse d'échauffement de la surface lorsque τ_{imp} augmente.

On peut établir approximativement les vitesses de thermalisation et d'échauffement de la surface irradiée. Elles sont en fait comparables et tel que :

$$\frac{\Delta T}{\tau_{imp}} = \frac{(1 - R) I_0}{\rho \cdot C_S \cdot \sqrt{2 \cdot D_{th} \cdot \tau_{imp}}} \quad (Eq. 116)$$

Ce régime dit de forte absorption, rentre parfaitement dans le cadre de l'explicitation des effets d'un recuit laser du silicium dans les gammes de longueurs d'ondes du visible, mais il est tout à fait compatible avec les longueurs d'ondes du spectre ultraviolet (nos sources excimères par exemple). Nos expérimentations de recuit laser en phase liquide du silicium, rentrent donc parfaitement dans le cadre de ce mécanisme.

CHAPITRE DEUXIÈME - LE DOPAGE

LASER

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter une courte revue bibliographique des principales méthodes de dopage et de diffusion. Nous motiverons ensuite le choix du procédé de dopage laser, avant d'en décrire quelques fondamentaux.

I) Revue bibliographique des principales méthodes de dopage et de diffusion

Plusieurs méthodes classiques et alternatives sont de nos jours mises en œuvre ou investiguées pour procéder à l'introduction du dopant dans le silicium, nous allons brièvement présenter les trois suivantes :

- Diffusion thermique sous atmosphère dopante
- Diffusion thermique rapide (RTP)
- Implantation ionique + recuit d'activation

A) Diffusion thermique sous atmosphère dopante :

Dans ce type de procédé on dispose la (ou les) tranche(s) de silicium dans un four que l'on porte à une température de l'ordre de 1000°C pendant une durée d'environ une heure, tout cela en présence d'un gaz contenant l'élément dopant, c'est ce que l'on nomme le « dépôt » ou le « pré-dépôt » [16].

L'étape suivante consiste en un long traitement thermique (dans un four sans source dopante additionnelle) dont le but est de faire pénétrer plus profondément les impuretés que l'on a introduites dans l'étape de pré-dépôt ; C'est l'étape dite de « redistribution ».

Le processus mis en œuvre dans cette étape technologique est celui de diffusion avec une source infinie de dopant cf. (Eq. 27 p.30). Le graphique suivant (Fig. 52 p.74) donne un exemple de profils de diffusions obtenus dans ces conditions et pour différents temps de traitement.

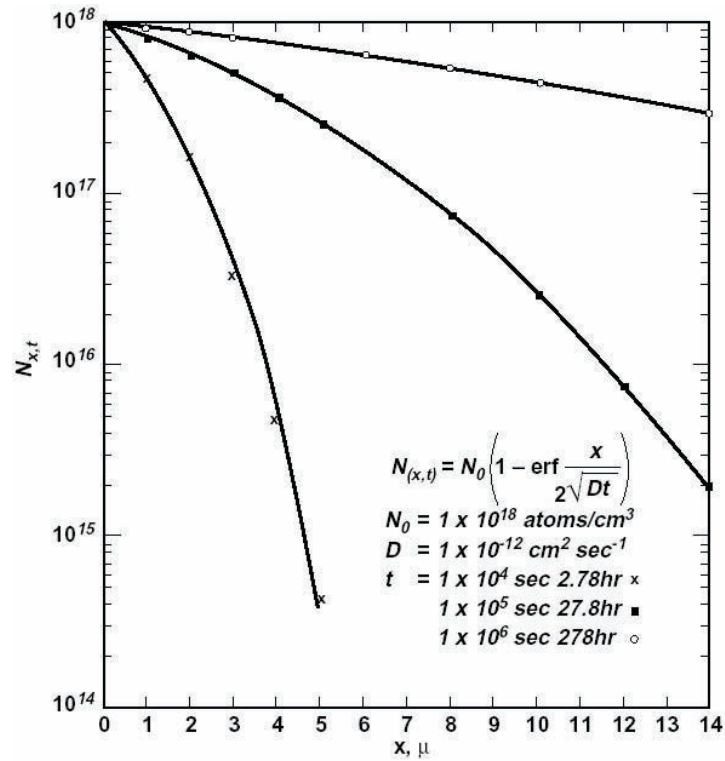


Fig. 52 : Profil de diffusion en profondeur obtenu avec une source infinie de dopant pour différents temps de traitements

La figure suivante (Fig. 53) nous donne un aperçu de ce à quoi peut ressembler un four de recuit traditionnel. Les échantillons disposés sur des supports en céramique, sont placés dans un tube en quartz dans lequel circule le gaz contenant l'espèce dopante. Le tout est chauffé par une résistance entourant le tube. C'est la méthode la plus basique. Les temps de traitement sont très longs et les profils de dopants relativement profonds et peu abrupts.

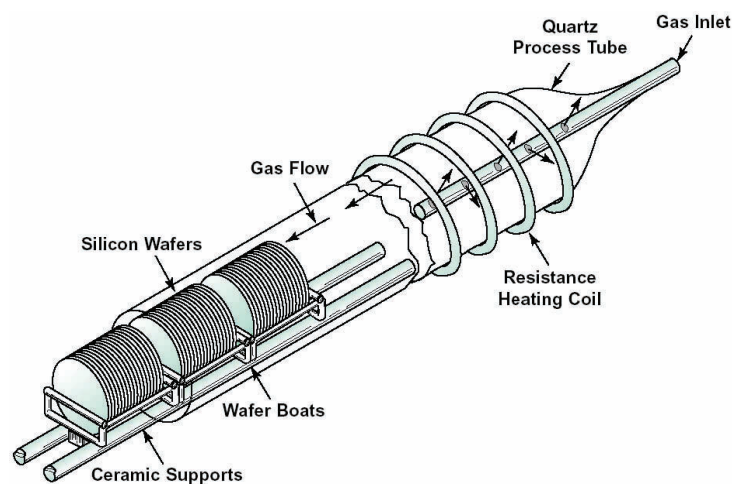


Fig. 53 : Exemple de four de recuit

B) Diffusion thermique rapide (RTP) :

Le procédé thermique rapide *RTP* de l'anglais « **R**apid **T**hermal **P**rocessing » a, depuis quelques années, supplanté le procédé de recuit « classique ». En effet, l'évolution des technologies, comme nous l'avons remarqué précédemment, impose des profils de jonction toujours plus mince, avec des taux d'activation très élevés. Ce besoin est exprimé, entre autre, pour la réalisation des extensions source et drain des transistors *MOS*. Deux paramètres doivent donc être respectés : Diminuer les temps de recuits thermiques pour minimiser la diffusion des dopants et augmenter la température maximale du recuit pour augmenter le taux d'activation des ces derniers.

Alors que les procédés standards, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, nécessitent des temps de l'ordre de l'heure avec des températures proches de 800°C , les techniques de *RTP* consistent en l'exposition de l'échantillon à une source de chaleur intense de l'ordre de 1100°C pendant une « courte » durée, quelques secondes ou dizaines de secondes.

Un des avantages de certains types de *RTP*, est, qu'en plus de la rapidité du processus, l'élévation de température est localisée au niveau du substrat. Il est important de le préciser car, dans ces conditions, l'enceinte interne du four reste à relativement basse température, ce qui permet de limiter les éventuels problèmes de pollutions dus à l'enceinte. Deux méthodes font actuellement l'objet de recherches :

- Le recuit thermique rapide : « *RTA* » de l'anglais **R**apid **T**hermal **A**nnealing.
- Le recuit avec lampes Flash : « *FLA* » de l'anglais **F**lash **L**amp **A**nnealing.

Le recuit *RTA* est des plus simples dans son principe. Soit on utilise un four « classique » qui est déjà à une température fixe, et dans lequel on vient placer l'échantillon près de la source de chaleur. Soit on place l'échantillon dans un four à lampes halogènes ou à décharges dans lequel on l'expose à une température variant typiquement de 300 à 1200°C avec des temps de l'ordre de 1 à 300s et des rampes de température de l'ordre de 20 à $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. La source lumineuse fonctionne dans l'infrarouge et le contrôle de température est effectué en temps réel par le truchement d'une sonde pyrométrique [90]. Un problème d'uniformité de la répartition spatiale en température est à noter avec ce type de dispositifs, mais un système de rotation des échantillons ou de programmation individuelle des lampes a été développé pour pallier ce problème. La figure suivante (*Fig. 54 p.76*) représente une photo et une vue schématisée d'un four à lampe.



Source: Applied Materials/Solid State Technology

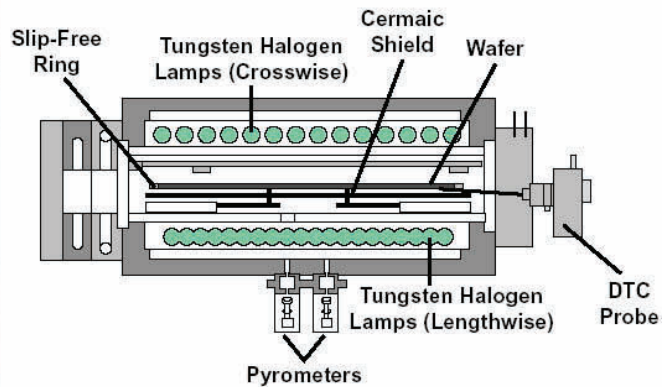


Fig. 54 : Photo et vue schématisée d'un four à lampes

Le recuit *FLA* est un peu différent, il consiste quant à lui à disposer le substrat dans l'enceinte préchauffée à une température de l'ordre de 400 à 700°C , sous atmosphère contrôlée, puis à envoyer des flashes lumineux ultra brefs avec des lampes xénon. Ces dernières émettent dans une gamme de longueur d'onde s'étalant de 300 à 800 nm . Des pics de température d'environ 1300°C sont mesurés.

La densité d'énergie à laquelle est exposé le substrat avec ces flashes lumineux de durée comprise entre $150\ \mu\text{s}$ et $500\ \text{ms}$, est supérieure à $100\ \text{J.cm}^{-2}$. Ce dispositif permettant de traiter de grandes surfaces est aussi sujet à des problèmes d'homogénéité de la température. Mais avec ce dispositif, le gain est réel par rapport au *RTA* sur un point clef, puisque des rampes de montée en température de l'ordre de 10^6C.s^{-1} sont atteintes. Le refroidissement s'opère selon des rampes de l'ordre de 200C.s^{-1} .

Les courbes de la figure suivante (**Fig. 55 p.77**), mettent en comparaison dans différentes conditions expérimentales, les profils de distribution de dopants obtenus par les techniques *SIMS* de l'anglais « Secondary Ion Masse Spectrometry » et *SRP* de l'anglais « spreading resistance profiling ». Ce graphique est issu d'une publication très intéressante, qui est le fruit d'un travail de comparaison entre les deux méthodes (*RTA* et *FLA*) utilisées pour l'obtention de profils ultra-minces de bore dans le silicium [3].

L'équipe de chercheurs a conclu à des différences significatives entre les méthodes *RTA* et *FLA*. En effet on y remarque (*d*) que la profondeur de jonction définie à $1 \times 10^{18}\ \text{at/cm}^3$ est de $50\ \text{nm}$ pour une durée de flash (*FLA*) de $20\ \text{ms}$ comparé à $70\ \text{nm}$ pour un traitement *RTA* d'une durée de $1\ \text{s}$.

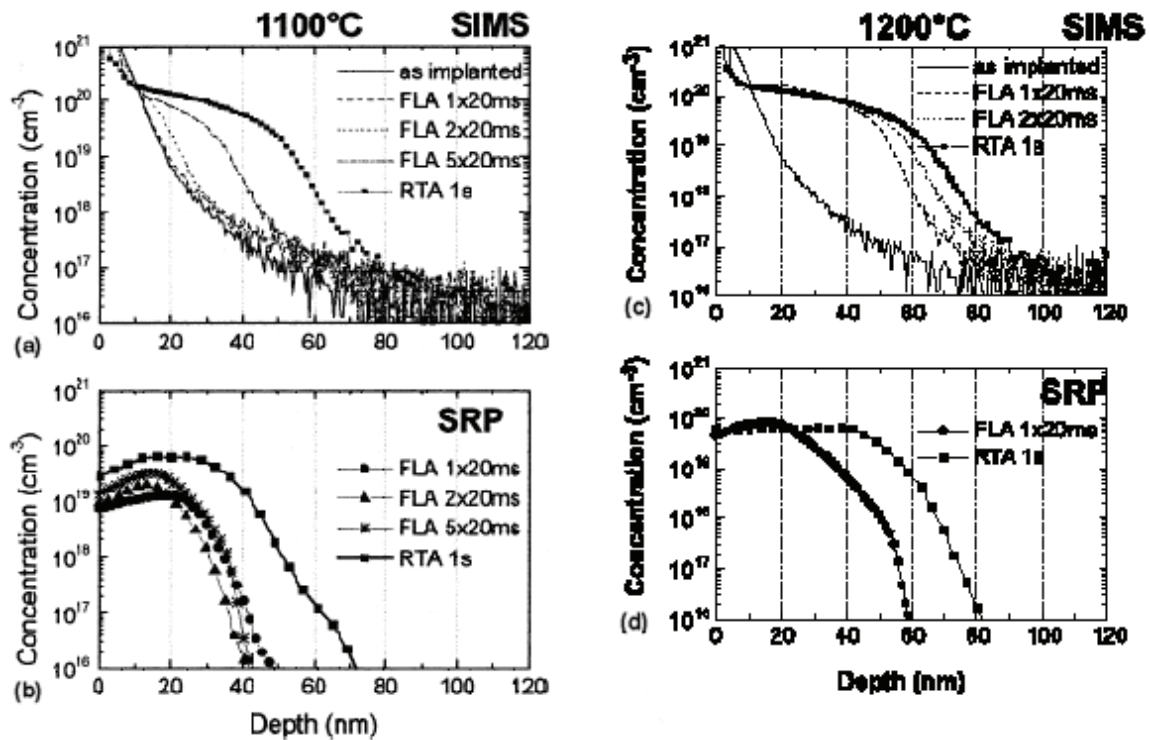


Fig. 55 : Profils SIMS et SRP de B^+ implanté ($1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 500 eV) après FLA et RTA à 1100°C (a) et (b) et à 1200°C (c) et (d)

Par ailleurs les doses activées (Fig. 56) sont de $2,1 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^3$ pour le FLA et de $3,1 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^3$ pour le RTA, ce qui implique que le FLA à température identique est plus avantageux que le RTA dans la course à la conception de jonctions minces. Cette différence est due à un meilleur contrôle du bilan thermique en FLA, du fait de l'utilisation de flashes. Ce résultat justifie à posteriori l'intérêt potentiel des recuits laser en régime nanosecondes pour réaliser des diffusions sur des durées encore plus brèves !

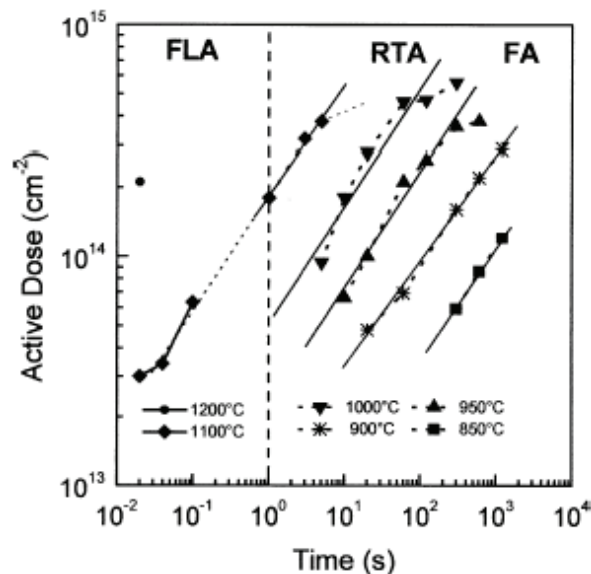


Fig. 56 : Dose de bore active en fonction du temps de recuit pour différentes températures et méthodes. (FA = Furnace Annealing)

C) Implantation ionique & recuit d'activation

Ce procédé consiste à doper le matériau via son bombardement par un faisceau d'ions de l'espèce dopante suivit d'un recuit dit « d'activation ». C'est dans les années soixante, que les premiers composants semi-conducteur ayant des caractéristiques intéressantes ont vu le jour grâce à ce principe. Mais cette méthode d'introduction d'impuretés dans un substrat est née six ans plus tôt, en 1954, sous l'impulsion de William Bradford Shockley, qui l'a alors présenté comme révolutionnaire. C'est aujourd'hui encore le procédé le plus usité dans l'industrie du semi-conducteur. Par rapport à la méthode classique de dopage cité au début de ce chapitre, l'implantation ionique a l'avantage d'un bilan thermique moins élevé. Le traitement thermique post-implantation s'il est rapide, permet d'éviter une extension trop importante du profil de dopants. Ajoutons, que la concentration de dopants implantés, n'est pas limitée par leur solubilité limite. L'efficacité du dopage par implantation ionique est caractérisée par :

- Le niveau d'endommagement du substrat implanté,
- L'efficacité de sa guérison par le recuit thermique post-implantation,
- La qualité de la maîtrise de la distribution des dopants,
- Et les caractéristiques électriques du semi-conducteur résultant.

La figure suivante (**Fig. 57**), est une représentation schématisée d'un implanteur ionique :

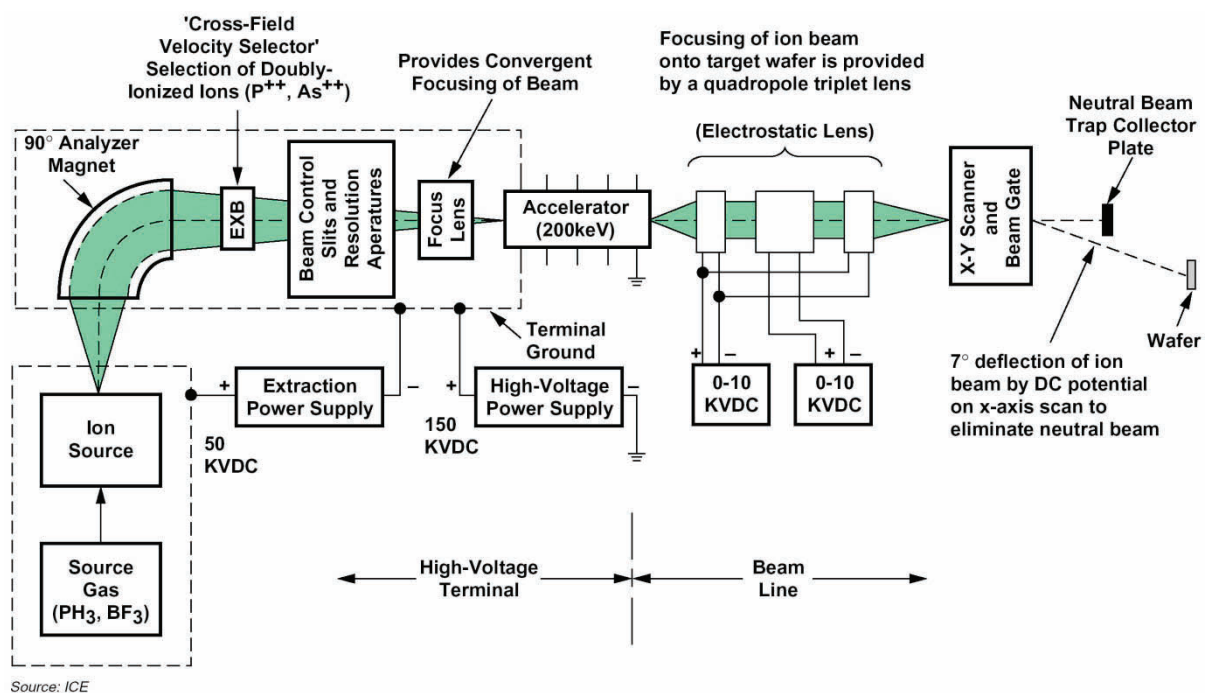


Fig. 57 : Représentation schématisée d'un implanteur ionique

C'est un accélérateur électrostatique. Il délivre un faisceau d'ions, issus de la chambre d'ionisation, accélérés, puis sélectionnés dans un spectromètre de masse au moyen d'un champ magnétique. Le faisceau d'ions délivrés est donc mono-énergétique.

C'est du contrôle de l'énergie des ions que dépend directement le « range » qui est la profondeur de pénétration moyenne des impuretés dans le matériau. La dose, qui correspond au nombre d'impuretés implantées et qui s'exprime en cm^{-2} , est quant à elle ajustée par le courant électrique du faisceau et le temps d'irradiation, et est comptée par la mesure de la charge arrivant sur la cible. Afin que cette mesure soit précise, le faisceau d'ion passe, avant d'atteindre la cible, par un filtre de déflexion électrostatique qui va supprimer les ions neutralisés sur leur parcours et ainsi éviter leur comptage.

Une fois que les ions pénètrent le matériau bombardé, ils perdent une partie de leur énergie cinétique par collisions successives avec les atomes de ce dernier. Si l'épaisseur de la cible est suffisante, les ions freinés finissent par s'arrêter à une certaine profondeur. Ce procédé de dopage a l'avantage d'un contrôle précis de la dose et du profil de dopant ainsi que d'une bonne reproductibilité. Mais il y a un inconvénient, c'est la production de défauts ponctuels ou étendus dans le matériau. Ces défauts sont de deux types :

- Les premiers sont dus à la position des ions après implantation, ils sont soit en site substitutionnel soit en site interstitiel.
- Les seconds sont dus à la modification de la structure du matériau principalement en raison des collisions nucléaires entre les dopants implantés et les atomes cibles.
- Rappelons les problèmes de diffusion accélérée transitoire évoqués dans le chapitre premier (p.34).

Après l'implantation ionique il faut avoir recours au recuit d'activation, qui va « activer » le dopant, c'est à dire placer les atomes de ce dernier en sites substitutionnels. Ce même recuit va servir à recristalliser le matériau qui a été « amorphisé » lors de l'étape d'implantation.

II) Le dopage laser du silicium

Le dopage laser est la technique qui fait l'objet de cette thèse. Nous allons, dans les paragraphes suivants, développer le principe du dopage laser, discuter de l'incorporation des dopants en phase liquide et en phase solide, exposer les principales caractéristiques des lasers que nous avons utilisés, pour enfin traiter de l'amorphisation puisque nous avons aussi voulu connaître les résultats du dopage laser de substrats de silicium cristallin pré-amorphisés.

1) Motivation du choix du procédé

Il est un fait, déjà évoqué dans ce mémoire, c'est que les exigences technologiques actuelles et à venir imposent des profils de jonction toujours plus mince, avec des taux d'activation très élevés. Pour obtenir une jonction ultra-mince, il faut pouvoir doper très localement et précisément le substrat. Il faut surtout diminuer le bilan thermique au maximum pour minimiser la diffusion des dopants. Or, comme il est nécessaire afin d'augmenter le taux d'activation, d'augmenter la température maximale du recuit, il faut impérativement diminuer les temps de recuits thermiques.

Cependant, quelle que soit la durée du processus thermique, avec la méthode classique (implantation ionique plus recuit d'activation), les conditions d'implantations sont un facteur à prendre en compte pour réaliser des jonctions très minces, en particulier, il y a nécessité de diminuer l'énergie d'implantation au maximum.

Tout ceci représente un défi technologique difficile ! Pour cette raison, d'autres alternatives ont été développées pour s'acquitter de l'implantation ionique. Les recuits thermiques rapides discutés précédemment apportent leur lot d'avantages. Notamment le FLA qui permet un bilan thermique faible avec des températures élevées et des temps courts. Mais ils souffrent de quelques défauts tels que l'anisotropie et l'inhomogénéité du flux de photons incidents.

C'est là que s'impose le procédé de dopage laser. « Dopage laser » sous entend que l'irradiation laser induit à la fois l'incorporation, la diffusion, et l'activation d'espèces dopantes dans le matériau. La source des ces espèces dopantes peut prendre plusieurs formes :

- Gazeuse : L'échantillon est placé dans une enceinte contenant un gaz composé de l'espèce dopante. C'est la technique GILD de l'anglais « Gaz Immersion Laser Doping ». [91-93]
- Liquide : L'échantillon devant être dopé est alors plongé dans un bain contenant l'espèce dopante. [94]
- Solide : Un film mince d'oxyde contenant l'espèce dopante est pré-déposé à la surface de l'échantillon (c'est la solution que nous avons retenu). [12,96]

Il permet d'obtenir un gradient de température abrupt. Le traitement peut être très localisé, avec une grande solubilité de la zone traitée, entourée d'une énorme masse non chauffée, ce qui permet un excellent contrôle du volume fondu, donc du profil de dopage. Ajoutons que cette localisation, ou plutôt ce confinement de la zone traitée permet de s'affranchir de problèmes de pollution par des espèces alentours non désirées et en dehors de la zone de traitement. Les fortes puissances et la bonne homogénéité du faisceau plaident aussi en faveur de ce procédé.

Quelques secondes suffisent pour réaliser un traitement laser. Lorsque le recuit s'établit en phase liquide, la vitesse du front de fusion-solidification est très élevée, comme nous allons le constater dans la partie dédiée du chapitre troisième (*p.103*). Cependant, cette vitesse, qui peut être contrôlée par la densité d'énergie laser, la durée d'impulsion laser, et la température du substrat pendant le recuit, doit être surveillée. En effet, si l'on veut que les atomes puissent se réarranger selon la périodicité cristalline du matériau initial, cette vitesse doit impérativement rester inférieure à la vitesse d'épitaxie.

Le recuit laser permet aussi, toujours en phase liquide, et lors de cette trempe rapide, de piéger des impuretés sur les sites substitutionnels du réseau en des concentrations largement en excès par rapport à l'équilibre thermodynamique et donc d'insérer des dopants dans le substrat au delà de leur solubilité limite à l'équilibre.

Nous avons vu aussi qu'il avait été récemment montré [61], que des rampes de montées en température très abruptes lors du traitement thermique, pouvaient réduire de façon non négligeable le problème de TED. Ici encore le dopage laser est très prometteur.

Concernant le recuit en phase solide, sur lequel nous reviendrons ultérieurement, il permet aussi d'obtenir de très importantes rampes de température et d'atteindre une température maximale en surface légèrement inférieure au point de fusion de façon bien maîtrisée.

2) Dopage laser du silicium en phase liquide

Les mécanismes d'incorporation et de diffusion des dopants par le procédé de dopage laser en phase liquide, ont fait l'objet de nombreuses recherches [97-121].

Les vitesses élevées du front de fusion solidification dans ce genre de processus implique qu'il s'opère hors de conditions d'équilibre thermodynamique, ce qui est source de singularités que nous allons tenter de développer, brièvement, dans les paragraphes qui suivent.

a) Incorporation des dopants

Lorsque le laser vient fondre la surface du silicium, les atomes dopants situés à la surface sont susceptibles d'être soit incorporés, soit vaporisés. En fait, nous n'utilisons une gamme de densité d'énergie que dans une fourchette nous amenant à des températures de surface de l'échantillon qui sont loin d'atteindre, ou même d'approcher la température de vaporisation du silicium. Le phénomène d'évaporation sera donc négligé. Les espèces dopantes se trouvant dans le film mince d'oxyde dopé qui a été liquéfié, sont alors attirées dans le silicium par chimie-sorption.

b) Diffusion en phase liquide

Les mécanismes de base de la diffusion ont été rappelés dans le premier chapitre (p.28). Ajoutons juste qu'en phase liquide, la diffusion se fait beaucoup plus rapidement qu'en phase solide. Prenons le cas de l'espèce diffusante bore dans le silicium, les coefficients de diffusion du bore en phase liquide D_ℓ et en phase solide D_s , généralement retenus dans la littérature [122,123] sont :

$$D_\ell = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \& \quad D_s = 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

On peut alors estimer la longueur de diffusion δ_ℓ et δ_s des dopants pendant la durée de l'impulsion τ_{imp} du laser en utilisant l'équation suivante :

$$\delta_\ell \approx \sqrt{D_\ell \cdot \tau_{imp}} \quad \text{ou} \quad \delta_s \approx \sqrt{D_s \cdot \tau_{imp}} \quad (\text{Eq. 117})$$

On trouve :

	δ_ℓ	δ_s
$\tau_{imp} = 20 \text{ ns}$	$2,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$	$1,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
$\tau_{imp} = 200 \text{ ns}$	$6,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}$	$4,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

Tableau 8 : Longueurs de diffusion des dopants

c) Coefficient de ségrégation

La redistribution des impuretés lors du recuit laser en phase liquide repose sur leur ségrégation à l'interface liquide – solide et leur diffusion en phase liquide. La figure visible en page suivante (Fig. 58 p.83) est une représentation schématisée des différentes phases de la redistribution de dopants.

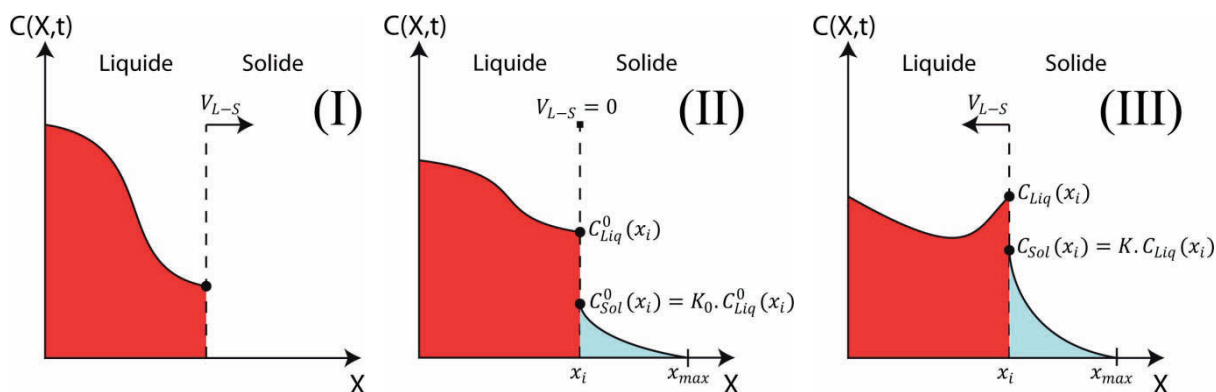


Fig. 58 : représentation schématisée des différentes phases de la redistribution de dopants

Sur ce groupe de graphiques, (I) présente la diffusion du dopant dans la zone fondue, (II) montre la ségrégation du dopant à l'interface liquide-solide à l'équilibre thermodynamique, alors que (III) nous montre la ségrégation du dopant à l'interface liquide-solide hors équilibre thermodynamique.

Lors du traitement laser le mécanisme est le suivant : Dans la première phase, l'irradiation laser provoque la diffusion du dopant, initialement proche de la surface, dans la zone fondue. Puis, le front de solidification contribue à la redistribution du dopant à l'interface liquide - solide.

La figure (Fig. 59) présente le diagramme des phases d'un mélange binaire constitué de deux composés A et B solubles l'un dans l'autre, c'est le cas du dopant qui est le soluté dans le silicium prenant le rôle de solvant. Leurs températures de fusion respectives sont T_A et T_B .

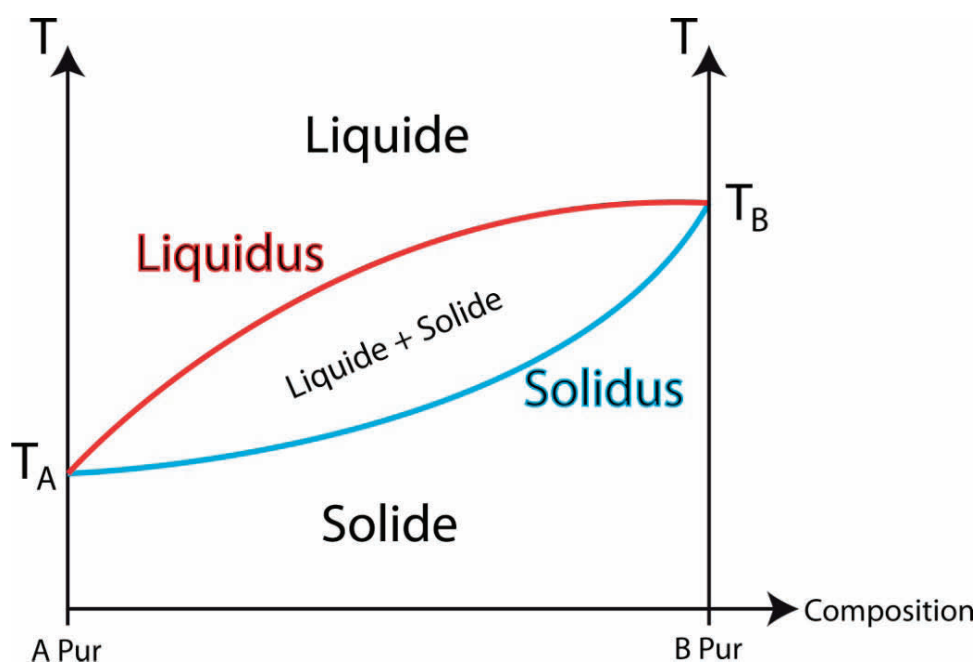


Fig. 59 : Diagramme des phases binaire.

A l'équilibre thermodynamique la concentration de dopant C_L dans la phase liquide et C_S dans la phase solide sont représentés dans le diagramme des phases suivant (**Fig. 60**) :

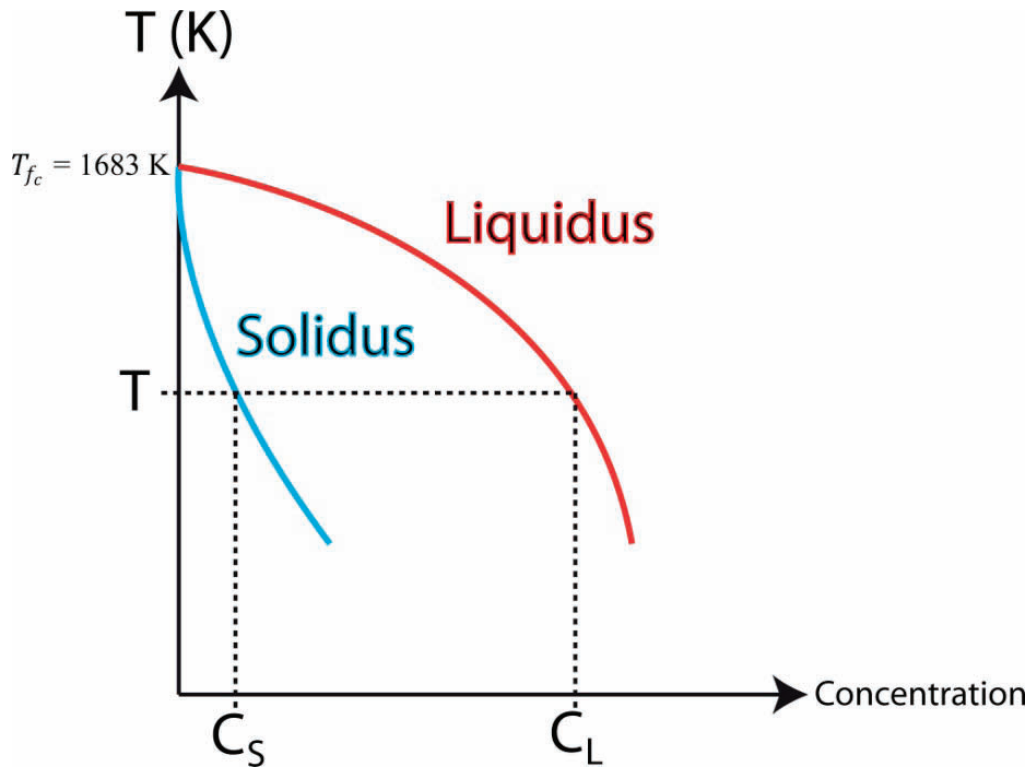


Fig. 60 : Diagramme des phases à l'équilibre thermodynamique.

On peut définir le coefficient de ségrégation à l'interface à l'équilibre tel que :

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \Big|_{ie} \quad (\text{Eq. 118})$$

Et son homologue à l'interface mais hors équilibre tel que :

$$k_h = \frac{C_S}{C_L} \Big|_{ihe} \quad (\text{Eq. 119})$$

Lorsque l'espèce dopante joue le rôle de soluté, et diminue la température de fusion du silicium qui joue, quant à lui, le rôle de solvant, le coefficient de ségrégation à l'équilibre k_0 , est inférieur à un.

Une accumulation de dopant, d'autant plus grande que k_0 est petit, a alors lieu à l'interface liquide-solide. Si c'est par laser que le silicium est fondu, le processus est tellement rapide que c'est le coefficient de ségrégation hors équilibre k_h qui est mis en jeu. Des recherches [97,99,100], ont mis en évidence que k_h augmente avec la vitesse de retour.

Dans le tableau suivant (*Tableau 9*) sont reportés [100] les coefficients de ségrégation à l'équilibre et hors équilibre pour le bore et le phosphore. Si la différence n'est pas très marquée pour le bore elle est bien nette pour le phosphore.

	Bore	Phosphore
k_0	0,8	0,35
k_h	0,96	0,85

Tableau 9 : Coefficients de ségrégation à l'équilibre et hors équilibre pour le bore et le phosphore pour une vitesse de solidification de $2,7 \text{ m}^{-1}$

Pour les vitesses de front de solidification élevées, ces coefficients de ségrégation hors équilibre, quand ils sont nettement supérieurs à ceux à l'équilibre, laissent présager de la possibilité d'incorporer une concentration de soluté en nette augmentation par rapport à ce qu'autorise la solubilité limite à l'équilibre thermodynamique. La figure suivante (*Fig. 61*), nous donne un très bon aperçu de l'évolution du coefficient de ségrégation en fonction de la vitesse du front de solidification du silicium, et de l'espèce dopante.

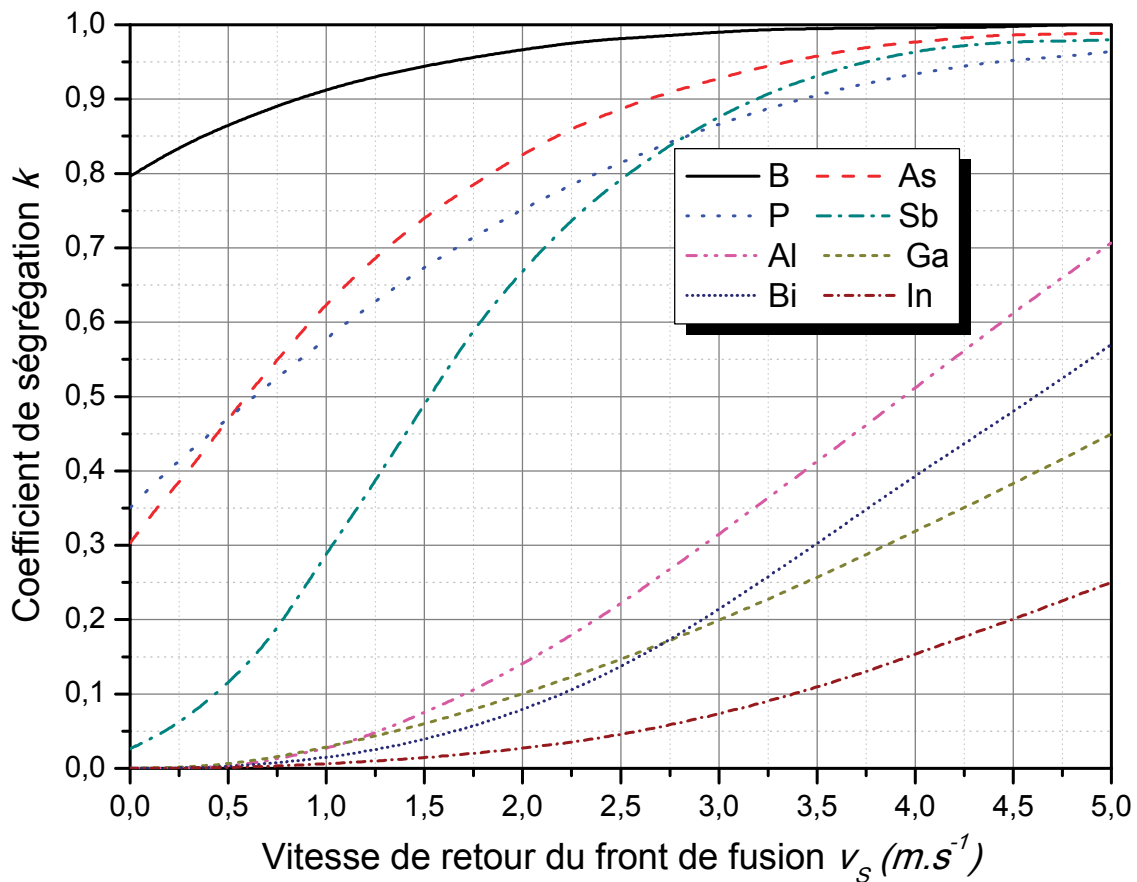


Fig. 61 : Évolution du coefficient de ségrégation en fonction de la vitesse du front de solidification du silicium, et de l'espèce dopante [124]

d) Solubilité et limite de solubilité

La solubilité $C_s^0(T)$ d'un élément en solution dans le silicium caractérise son aptitude à former une solution solide dans laquelle l'élément est placé en position substitutionnelle dans le réseau à la température T . $C_s^0(T)$ augmente avec la température jusqu'à atteindre la solubilité limite $C_{s\max}^0(T)$ du soluté dans le solvant. Le tableau (**Tableau 10**) ci-dessous, nous donne la valeur de la solubilité limite de quelques éléments dans le silicium.

ELEMENT	Solubilité limite (atm.cm ⁻³) à 1200°C
Aluminium	$1,7 \cdot 10^{20}$
Antimoine	$6 \cdot 10^{19}$
Argent	$5 \cdot 10^{17}$
Arsenic	$1,7 \cdot 10^{21}$
Bismuth	$8 \cdot 10^{18}$
Bore	$5 \cdot 10^{20}$
Cadmium	$0,1 - 3 \cdot 10^{16}$
Calcium	$6 \cdot 10^{18}$
Cobalt	$2 \cdot 10^{16}$
Cuivre	$3 \cdot 10^{18}$
Etain	$5 \cdot 10^{19}$
Fer	$5 \cdot 10^{16}$
Gallium	$4 \cdot 10^{19}$
Indium	$0,4 - 2 \cdot 10^{18}$
Lithium	$7 \cdot 10^{19}$
Magnésium	$1,5 \cdot 10^{19}$
Manganèse	$2 \cdot 10^{16}$
Nickel	$7 \cdot 10^{17}$
Or	$1 \cdot 10^{16}$
Oxygène	$7 \cdot 10^{17}$
Phosphore	$1,5 \cdot 10^{21}$
Platine	$\sim 1 \cdot 10^{17}$
Zinc	$1 \cdot 10^{17}$

Tableau 10 : Solubilité limite de quelques éléments dans le silicium [70]

Lors d'un recuit laser en phase liquide, de même que le coefficient de ségrégation, la solubilité $C_{s\max}^0(T)$, augmente avec la vitesse de retour du front de fusion-solidification [3.73,74]. Les mécanismes pouvant limiter la valeur de $C_{s\max}^0(T)$ sont :

- L'instabilité de l'interface liquide solide pendant la phase de recristallisation,
- La formation d'un précipité de l'espèce dopante dans le liquide,
- Les tensions mécaniques dans le réseau,
- La limitation thermodynamique.

3) Recuit laser du silicium en phase solide

Le dopage laser en phase liquide offre de nombreux avantages, mais il est intéressant d'investiguer une méthode alternative et prometteuse : le recuit laser en phase solide [125]. Il est particulièrement développé dans le monde du SiC, où le recuit en phase solide permet d'éviter la sublimation du silicium qui entrainerait une modification de la stœchiométrie du composé. De nombreuses recherches sont aujourd'hui menées pour son application au recuit du silicium [126-129].

Le recuit en phase solide du silicium pré-amorphisé, permet la recristallisation par épitaxie sans générer de diffusion supplémentaire. La profondeur de jonction est alors conditionnée par l'épaisseur pré-amorphisée. L'épitaxie en phase solide (EPS) est en fait la conséquence de l'état métastable de la structure amorphe du silicium qui se trouve être dans un état plus stable dans sa forme cristalline. Lorsque la surface du silicium amorphe est irradiée avec un laser à une densité d'énergie E inférieure à celle nécessaire à l'obtention du seuil de fusion E_S , et avec une vitesse V de balayage de la surface inférieure à la vitesse critique V_C [127], l'épitaxie en phase solide est rendue possible. Le mécanisme conjoint de cette EPS est un placement en site substitutionnel des dopants. Cette technologie semble pouvoir être utilisée pour répondre aux exigences à venir de la microélectronique [2,131].

En utilisant des techniques de réflectivité résolue dans le temps il a été montré [126, 132] que le déplacement de l'interface amorphe-cristallin suit une loi d'Arrhenius et peut être donné par l'équation suivante :

$$v_g = v_{g_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_g}}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 120})$$

Avec :

v_g : La vitesse de recristallisation ($m \cdot s^{-1}$)

E_{a_g} : L'énergie d'activation (2,68 eV pour le silicium non dopé)

v_{g_0} : Une cste qui dépend des propriétés intrinsèque du matériau ($=2,9 \cdot 10^9 cm \cdot s^{-1}$ pour Si)

Avantages du procédé :

- Jonctions minces dont la profondeur dépend de la profondeur d'amorphisation,
- Pas de diffusion ou d'activation thermique,
- Donc, dopage possible au-delà de la solubilité limite,
- Donc, très faibles résistivités

Inconvénients :

- Pas de réparation des défauts d'implantation de fin de parcours à l'interface amorphe-cristal
- Donc, possibilité de forts courants de fuite dans des transistors créés de la sorte.

4) Conclusion

Des paramètres et considérations précédentes sur les caractéristiques de la redistribution de dopant induite par laser en phase liquide et solide, il ressort que l'on peut concevoir des jonctions ayant des caractéristiques particulières. Retenons concernant D_ℓ et D_s , que l'écart important entre ces valeurs rend la diffusion en phase solide négligeable durant le processus thermique et permet par conséquent de former des jonctions abruptes dont la profondeur est limitée par la seule profondeur fondue x_f . Nous confirmerons dans les simulations du chapitre troisième que cette profondeur fondue peut être contrôlée en faisant varier la densité d'énergie laser. Concernant le caractère hors d'équilibre thermodynamique du processus de fusion, retenons qu'il permet le dopage au-delà de la solubilité limite [86,133] et qu'il permet par ailleurs, de limiter la ségrégation des impuretés à l'interface liquide-solide donc, d'obtenir des profils de dopage uniformément plats sur toute la zone fondue. Ces quelques phénomènes particuliers permettent la formation de jonctions minces, abruptes, à profil plat qui peuvent présenter des concentrations en impuretés bien supérieures à celles obtenues par dopage en phase solide.

B) Caractéristiques des sources laser utilisées

1) Préliminaires

Pour nos expérimentations, nous avons eu la chance d'avoir à disposition plusieurs sources laser à excimères, dont une à forte énergie :

- A l'InESS tout d'abord, un laser Lambda Physik de la gamme compex 201 visible sur la photo suivante (Fig. 62 p.89). Il peut fonctionner en mélange de gaz ArF ($\lambda=193nm$), KrF ($\lambda=248nm$) ou $XeCl$ ($\lambda=308nm$). Sa fluence maximum en sortie est de $600 mJ.cm^{-2}$ avec une largeur d'impulsion d'environ $20 ns$ et une fréquence de tirs maximum de $25 Hz$.
- Le second laser que nous avons utilisé est le VEL 15 (Fig. 63p. 89) de la SOPRA situé à Bois-Colombes près de Paris. C'est un laser de forte puissance développé autour du principe de pré-ionisation par générateur de rayons X. Il fonctionne avec un mélange $XeCl$ ($\lambda=308nm$), la largeur de son pulse est de $200ns$ et il peut délivrer $15 J.cm^{-2}$ avec une fréquence de tirs de $0,2 Hz$. Sa stabilité est inférieure à $0,5\%$ et l'homogénéité de la distribution énergétique du faisceau est de $\pm 2\%$.

**Les droits sur cette image sont détenus par un tiers
La modification de cette partie de la thèse a été effectuée par le
Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg**

Fig. 62 : Le Laser Lambda Physik en situation à l'InESS

**Les droits sur cette image sont détenus par un tiers
La modification de cette partie de la thèse a été effectuée par le
Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg**

Fig. 63 : Laser SOPRA VEL 15

Deux paramètres principaux différencient ces deux types de laser et en conditionnent leur domaine d'application. Il s'agit de la durée de l'impulsion et de l'énergie. La figure suivante ([Fig. 64 p.90](#)), nous renseigne sur la distribution spatiale comparée, de la puissance du pulse laser VEL SOPRA (XeCl, $\lambda=308\text{nm}$ - $\tau_{\text{imp}}=200\text{ns}$) et du Compex 201 de Lambda Physik (XeCl et ArF $\lambda=308$ - $\tau_{\text{imp}}=30\text{ns}$ et 193nm - $\tau_{\text{imp}}=20\text{ns}$).

Nous discuterons dans le chapitre troisième, et dans la partie expérimentale, de l'influence directe de ces paramètres sur la dynamique thermique des recuits lasers. L'autre différence, celle qui concerne la densité d'énergie disponible, est un facteur important lorsque l'on se pose la question du traitement de grandes surfaces. En effet, le Compex permet de traiter une surface de l'ordre du demi cm^2 à cause de la nécessité de focaliser le faisceau en raison de la faible énergie disponible. Le VEL 15, par contre, permet de traiter une surface de plusieurs cm^2 . Ceci, laisse entrevoir, en faveur du VEL 15, la possibilité d'industrialisation du process, puisque l'on peut imaginer traiter un « petit » *wafers* en entier, ou une puce entière sur un *wafers* de grande dimension.

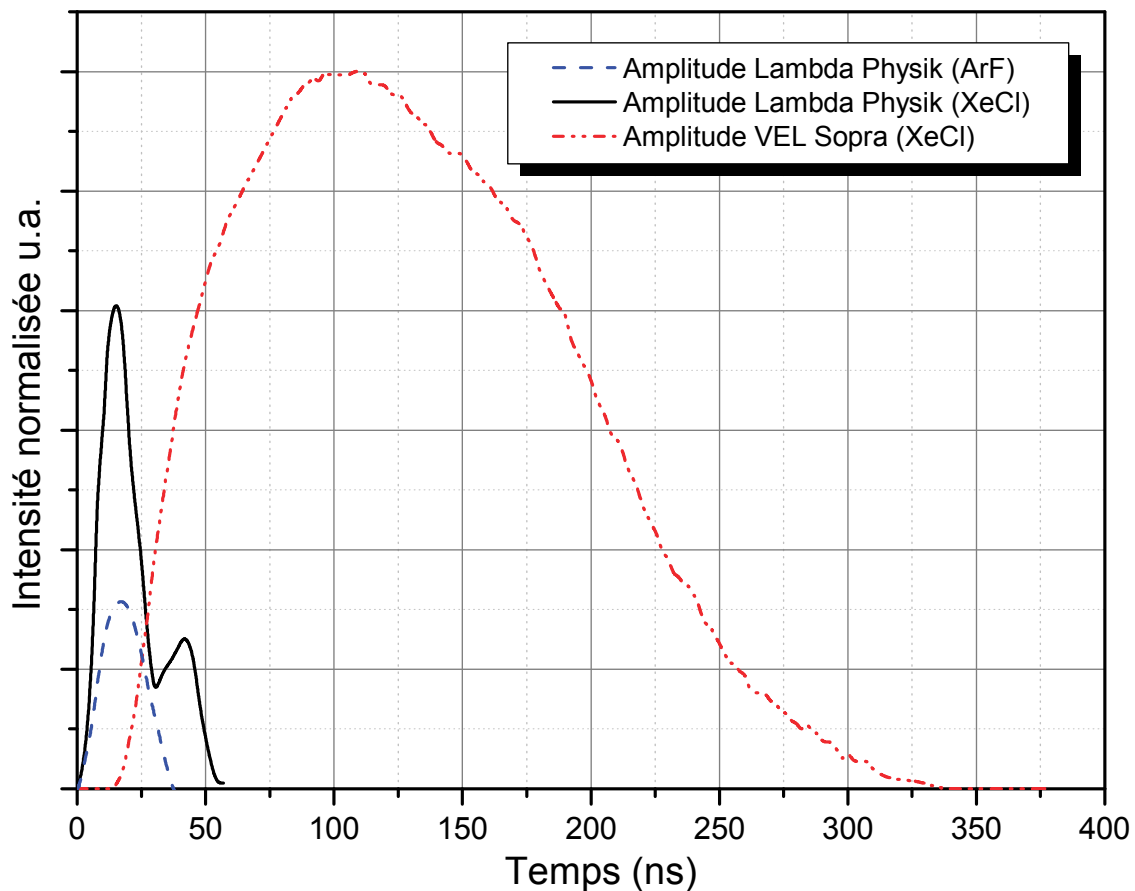


Fig. 64 : Profil temporel de l'intensité du laser VEL SOPRA (XeCl, $\lambda=308 \text{ nm}$ - $\tau_{imp}=200\text{ns}$) et du Compex 200 de Lambda Physik (XeCl et ArF $\lambda=308$ et 193 nm - $\tau_{imp}=30$ et 20ns)

Lors de nos manipulations, nous avons pris soin de mesurer la densité d'énergie du faisceau en sortie du laser par le biais d'une sonde pyrométrique. La mesure qu'elle nous permet d'obtenir l'est bien évidemment avec une précision relative. Si nous précisons ce point c'est par anticipation, car il peut à notre avis expliquer en partie l'écart (somme toute très raisonnable) que nous avons pu constater entre les simulations de l'interaction laser-silicium et les résultats expérimentaux.

2) Régime de traitement

On peut définir trois régimes de traitement, en fonction de la valeur de la densité d'énergie laser $E_{T(\text{raitement})}$ par rapport à celle, caractéristique, correspondant au seuil de fusion et notée E_S . La densité d'énergie laser E , exprimée en J.cm^{-2} , déposée à la surface de la cible, est donnée en intégrant l'intensité laser $I_0(t)$ sur la durée d'impulsion laser τ_{imp} , tel que :

$$E = \int_0^{\infty} I_0(t) dt \quad (\text{Eq. 121})$$

Les trois régimes de traitement sont les suivants :

Si $E_{T_i} < E_S$, l'irradiation laser nous conduit à rester sous le seuil de fusion. On se retrouvera alors dans les cas discutés plus haut, du recuit laser en phase solide. Rappelons que dans ce régime de fonctionnement, la diffusion des dopants est limitée par un temps d'échauffement très bref $\sim 100\text{ns}$ et par des coefficients de diffusion effectifs relativement faibles.

Si $E_{T_i} > E_S$, l'irradiation laser conduit à faire fondre une couche superficielle [75,88] de l'échantillon sur des profondeurs explicitées dans le chapitre troisième. Rappelons que dans ce régime de fonctionnement, les profils de dopants sont modifiés car les coefficients de diffusion effectifs de ces derniers en phase liquide, sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux rencontrés en phase solide. Ajoutons que l'étude du dopage laser en phase liquide du silicium est l'objet de nombreuses recherches pour les technologies CMOS submicroniques [133].

Si $E_{T_i} \gg E_S$, l'irradiation laser conduit la surface de l'échantillon à atteindre sa température de vaporisation. Des phénomènes d'ablation [134] sont alors mis en jeu. L'ablation se caractérise par une importante évaporation de matière et l'apparition de phénomènes de gravure superficielle. L'échauffement du matériau est extrêmement rapide. La surface de la cible passe quasi-instantanément de sa température de fusion T_f à sa température de vaporisation T_v . Dans ce régime de traitement laser, c'est le mécanisme de vaporisation qui domine. Le micro usinage, la chirurgie laser, la découpe, la gravure, ou encore le nettoyage de monuments, sont quelques unes des innombrables applications de l'ablation laser.

CHAPITRE TROISIÈME - SIMULATIONS NUMÉRIQUES DU RECUIT LASER

Avec l'idée de prédire les effets de l'interaction du faisceau laser avec l'échantillon, nous avons procédé à quelques simulations. L'intérêt particulier de la simulation est de pouvoir s'acquitter des phases de « tâtonnement » sur échantillons réels. En effet, par opposition à des expérimentations longues et coûteuses, les simulations permettent d'obtenir à l'écran un résultat « rapide ». Pour peu, évidemment, que le modèle utilisé pour les simulations soit fidèle aux résultats attendus lors de l'utilisation des mêmes paramètres en phase réelle de développement des échantillons. Nous avons obtenu des résultats intéressants, que nous avons comparé à d'autres modèles et à des résultats expérimentaux. Il en ressort que l'outil de simulation que nous avons utilisé, couplé à notre modèle thermique, forment un excellent outil de prédictibilité des phénomènes d'interaction laser-matière.

I) Les outils de simulation

A) FlexPDE

Un des outils de simulation que nous avons utilisé est FlexPDE de PDE Solutions Inc. C'est un solveur numérique articulé autour de scripts.

L'utilisateur, rédige un script adéquat décrivant le système à simuler sous la forme d'équations différentielles, FlexPDE se charge alors de faire les opérations nécessaires pour effectuer une description de ce script dans un modèle à éléments finis. Il résout ensuite le système et présente les résultats sous forme de graphiques. La résolution d'équations différentielles partielles est possible en 2 et 3 dimensions.

B) Gambit & Fidap

Il s'agit là d'un couple de logiciels dont l'étendue des possibilités et le coût, le destine à un usage professionnel dans les secteurs où un important travail de simulation numérique est requis.

1) Gambit

GAMBIT est le logiciel de maillage, il permet de définir précisément la géométrie d'un domaine : points, coordonnées, éléments pour approximer ce domaine. C'est la création d'une grille de points qui est appelé maillage. Cette dernière sert de support à la construction des éléments finis servant au calcul des grandeurs. En fait, le maillage n'est autre que la discrétisation spatiale d'un milieu continu. Le domaine de calcul peut être divisé en triangles, en rectangles ou autres. C'est probablement la partie la plus longue de la simulation, surtout pour des cas réalistes en 3D. En effet, pour obtenir une solution correcte de la simulation sur ce maillage, il est nécessaire d'affiner ce dernier dans les zones à fort gradient. Mais pour réduire le temps calcul il est préférable de minimiser le nombre de nœuds dans les zones à faible gradient. Il faut donc trouver un bon équilibre.

La création d'un maillage suit un schéma précis :

- définition des points de constructions,
- ajout des points nécessaires aux conditions aux frontières
- générer les lignes de construction situées entre les points,
- création de la surface qui sera maillée,
- indication du nombre de nœuds de calcul par lignes de constructions

2) Fidap

FIDAP, acronyme de l'anglais « *Fluid Dynamics Analysis Package* » est le logiciel de calcul, de simulation numérique à éléments finis. Il est lui aussi basé sur la résolution d'équations différentielles partielles. Son interface graphique (ou en mode ligne de commande) donne accès aux différents modules du logiciel, à savoir :

- FIPREP : le préparateur de calcul,
- FISOLV : le solveur,
- FIPOST : le programme de visualisation.

Son utilisation suit elle aussi un schéma précis :

- Définition des équations à résoudre,
- Propriétés physiques des matériaux
- Méthodes numériques à utiliser pour la résolution des équations

A partir de ces données et de celles du maillage, les systèmes matriciels à résoudre sont assemblés et la résolution numérique peut être lancée.

II) Modélisation, résultats et discussions

Il serait envisageable de trouver une solution analytique à l'équation de la chaleur (*Eq. 99* p. 68) si les conditions particulières suivantes étaient réunies :

- Homogénéité parfaite du matériau suivant l'axe Oz et épaisseur infinie.
- Coefficients K , C_s , ρ , R et α indépendants de l'espace et du temps.
- Impulsion laser n'entraînant pas de changement de phase.

Mais dans le cas étudié où le silicium est soumis à une irradiation laser incidente de forte intensité, les propriétés thermiques et optiques sont dépendantes à la fois de la température et de la structure cristalline comme vu dans le chapitre premier de ce mémoire.

Les systèmes que nous avons modélisés sont multicouches. Liquide-solide, amorphe-cristallin... Des transitions de phase entrent en jeu. Cette superposition de couches implique que les paramètres présentent nécessairement une corrélation à la profondeur. Ajoutons la dépendance au temps, et nous comprenons facilement que la résolution de l'équation de la chaleur implique une simulation numérique.

a) Conditions de simulation et modélisation du problème

Pour pouvoir réaliser les simulations numériques du recuit laser, des conditions aux limites ont été posées. Ce sont des hypothèses « simplificatrices » permettant le calcul. Elles sont, comme visible sur la figure suivante (*Fig. 65 p.95*), tel que :

- Pas d'évaporation du matériau,
- Pas de réflexion à l'interface
- Diffusion thermique latérale négligée
- Faisceau laser homogène le long de x (en première approximation)

Dans un premier temps, nous avons aussi imposé l'invariance des coefficients d'absorption et de la conductivité thermique avec la température. Dans la seconde approche, celle dont les résultats sont discutés dans la suite du chapitre, nous avons amélioré le script de simulation, pour tenir compte de la variation de ces paramètres avec la température et ainsi, proposer un modèle plus fidèle à la réalité. Les paramètres optiques et thermiques ont été spécifiés pour chaque couche. Ce sont ceux regroupés dans le tableau (*Tableau 2 p. 26*).

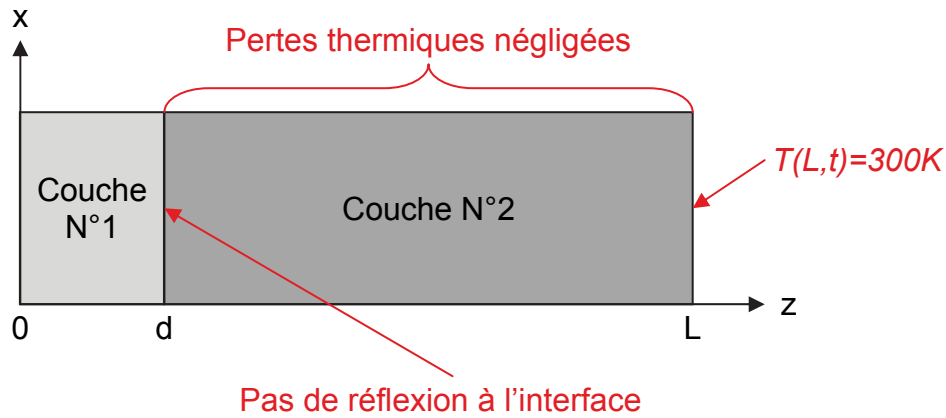


Fig. 65 : Conditions aux limites de la simulation du recuit laser

Pour l'intégration dans notre modèle, du terme source laser $S(x,t)$, nous avons choisi dans un premier temps d'opter pour une impulsion de forme gaussienne (Fig. 66), qu'il n'est pas fausse d'utiliser pour décrire spatialement et temporellement un faisceau laser excimère qui fonctionne dans le mode fondamental TEM₀₀ cf. (p. 47). Le terme source devient donc :

$$S(t) = I_{0(t)} = P \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2\right) \quad \text{en } W \cdot cm^{-2} \quad (\text{Eq. 122})$$

Avec :

P : Valeur de $I(t)$ au maximum de la gaussienne.

t_0 : Valeur de t à laquelle $I(t)$ est max.

σ : Déviation standard de la gaussienne.

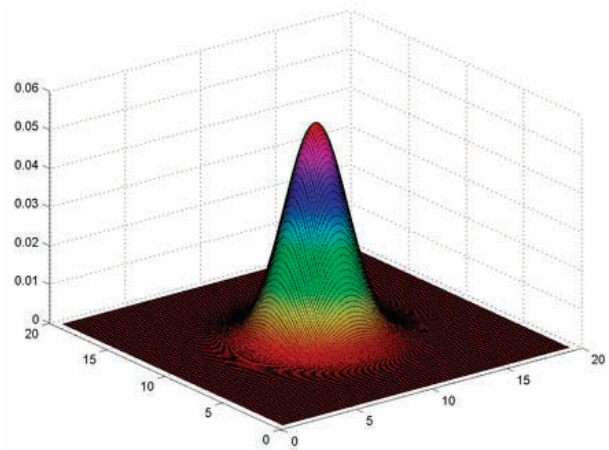
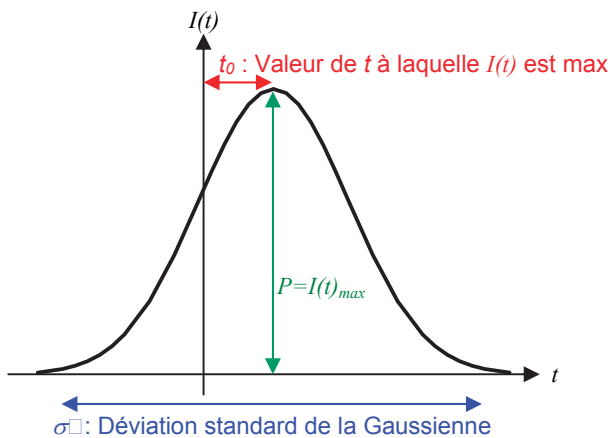


Fig. 66 : Profil gaussien de l'impulsion laser

Nous avons ensuite décidé d'intégrer au modèle le profil temporel réel du laser Lambda Physik 20ns (193, 248, 308 nm) et du laser VEL SOPRA 200ns (308 nm), comme visible sur la figure (Fig. 64 p.90). La conséquence est évidemment une plus grande fidélité des simulations par rapport aux résultats expérimentaux.

b) Simulations 1D de l'interaction laser – silicium

α) Énergie seuil de fusion

Lors de l'interaction laser-silicium, la valeur de l'énergie seuil E_s est définie comme la densité d'énergie minimale à fournir pour faire fondre le silicium. Elle dépend, comme on l'a vu dans le chapitre premier (p. 70 à 72), des paramètres optiques, thermiques et de la nature cristalline du substrat, ainsi que de la longueur d'onde, de la durée et du profil de l'impulsion laser. En partant de l'équation définie pour le régime de forte absorption (Eq. 115 p.72), on obtient, pour le silicium cristallin, les résultats des simulations thermiques regroupés sur le graphique (Fig. 67). On peut y remarquer que la durée de l'impulsion laser τ_{imp} est le paramètre le plus influent. On remarque aussi, que les courbes ne sont pas par ordre croissant de longueur d'onde, phénomène qui est lié aux variations non linéaires de la réflectivité et de l'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde comme vu dans le premier chapitre (p.15 à 17).

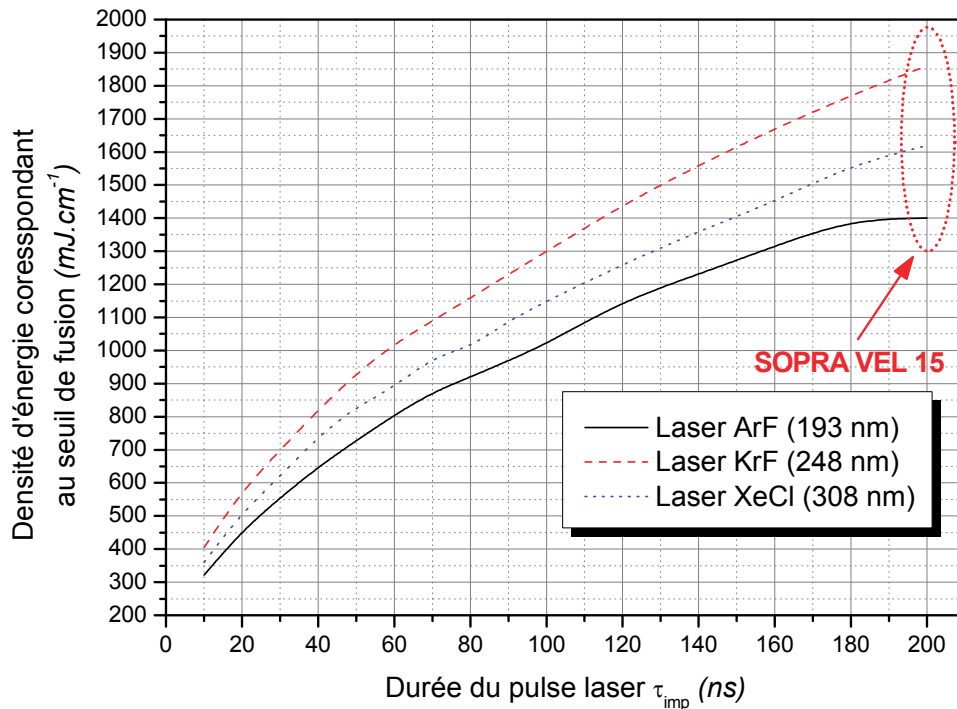


Fig. 67 : Énergie seuil de fusion du silicium cristallin fonction de λ_{Laser} et τ_{imp}

Notons particulièrement les valeurs d'énergie seuil de fusion E_s correspondantes aux sources laser que nous avons utilisé (Tableau 11) :

Laser (λ en nm)	ArF (193)	KrF (248)	XeCl (308)
T_{imp} (ns)	20	30	200
E_s ($J.cm^{-2}$)	0,45	0,56	1,61

Tableau 11 : Énergie seuil fonction de λ et τ_{imp}

Comme évoqué précédemment, il est pertinent de s'intéresser au silicium amorphisé. Puisque la température de fusion de ce dernier est inférieure à celle du silicium cristallin, il est possible, à puissance donnée et par le biais d'une défocalisation ad-hoc, de traiter une surface plus grande. L'autre intérêt étant de pouvoir contrôler plus efficacement la profondeur de diffusion puisque la profondeur de la zone fondue est alors équivalente à la profondeur d'amorphisation. Les résultats des simulations pour le silicium amorphisé sous irradiation laser à $\lambda=308\text{ nm}$ sont regroupés sur graphique (Fig. 68).

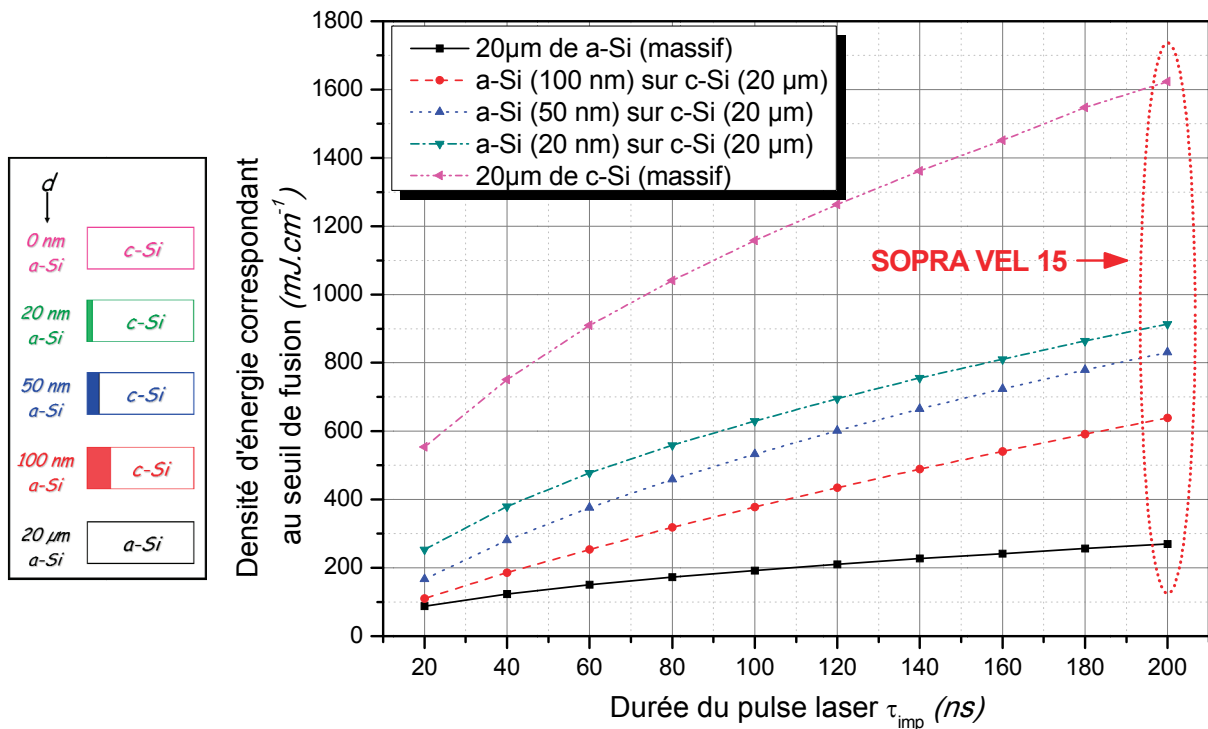


Fig. 68 : Énergie seuil de fusion du silicium fonction de τ_{imp} et de la profondeur amorphisée à $\lambda=308\text{ nm}$

On remarque une augmentation du seuil de fusion par ordre décroissant d'épaisseur amorphisée. Ce qui semble somme toute assez logique, puisque le silicium amorphisé sur une grande profondeur tend vers le comportement du silicium amorphe massif, à l'inverse du silicium amorphisé sur une fine couche qui quant à lui tend vers le comportement du silicium cristallin. Nous avons à ce sujet pu constater que l'amorphisation sur 1 μm a pour effet de confondre les résultats avec ceux du silicium amorphe.

Nous avons aussi pu constater par la simulation, que compte tenu de la relative constance des paramètres optiques du silicium amorphe, les résultats se confondent dans la plage de longueur d'onde utilisée (193 à 308 nm). Compte tenu de ces résultats de simulations, il semble intéressant de procéder aux recuits laser avec des fluences s'étalent de 400 à 900 mJ/cm^2 . Massif

La méthode de dopage que nous avons choisi d'utiliser étant le pré-dépôt d'un film mince d'oxyde dopé, nous avons reporté sur la figure suivante (**Fig. 69**) le résultat des simulations effectuées pour en étudier les effets. Il s'agit donc toujours d'un système multicouche, mais intégrant cette fois-ci un film mince d'oxyde dopé dont sont visibles sur les figures (**Fig. 91 à Fig. 93 p.116 à 117**) les résultats des mesures des paramètres optiques que nous avons effectué sur les échantillons.

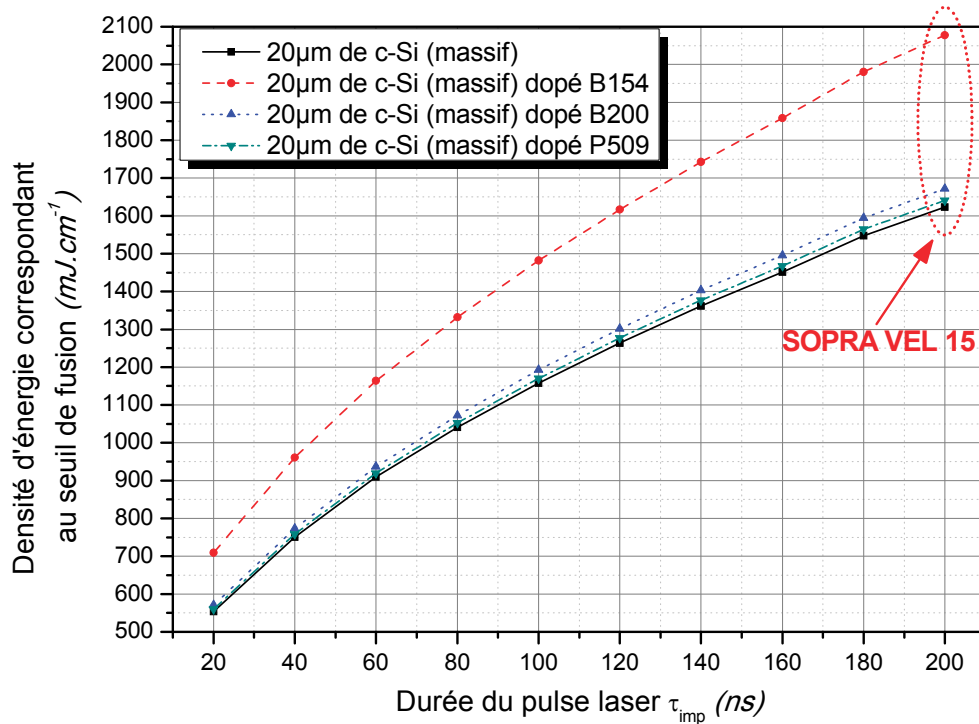


Fig. 69 : Énergie seuil de fusion du silicium fonction de τ_{imp} et du type de film d'oxyde dopé pré-déposé. Longueur d'onde $\lambda=308$ nm

Seule la résine B154 dopé bore, nécessite de part sa grande réflectivité, un ajustement de l'énergie nécessaire pour atteindre le seuil de fusion. Les autres types de résines déposées n'impactent que peu les résultats obtenus pour le silicium cristallin.

β) Température de la surface

La figure page suivante (**Fig. 70 p.99**) regroupe les courbes montrant l'évolution de la température de la surface d'un échantillon de silicium cristallin, irradié à la densité d'énergie laser nécessaire à l'obtention de la fusion de la surface, et pour différentes largeurs d'impulsions laser. On y remarque que la montée en température est nettement plus rapide pour les impulsions de courte durée. A la fin du pulse laser, l'échantillon ne recevant plus d'énergie voit la température de sa surface diminuer lentement jusqu'à la température initiale de 300 K. De plus, à mesure que la durée de l'impulsion augmente, le temps pendant lequel l'échantillon reste fondu augmente aussi.

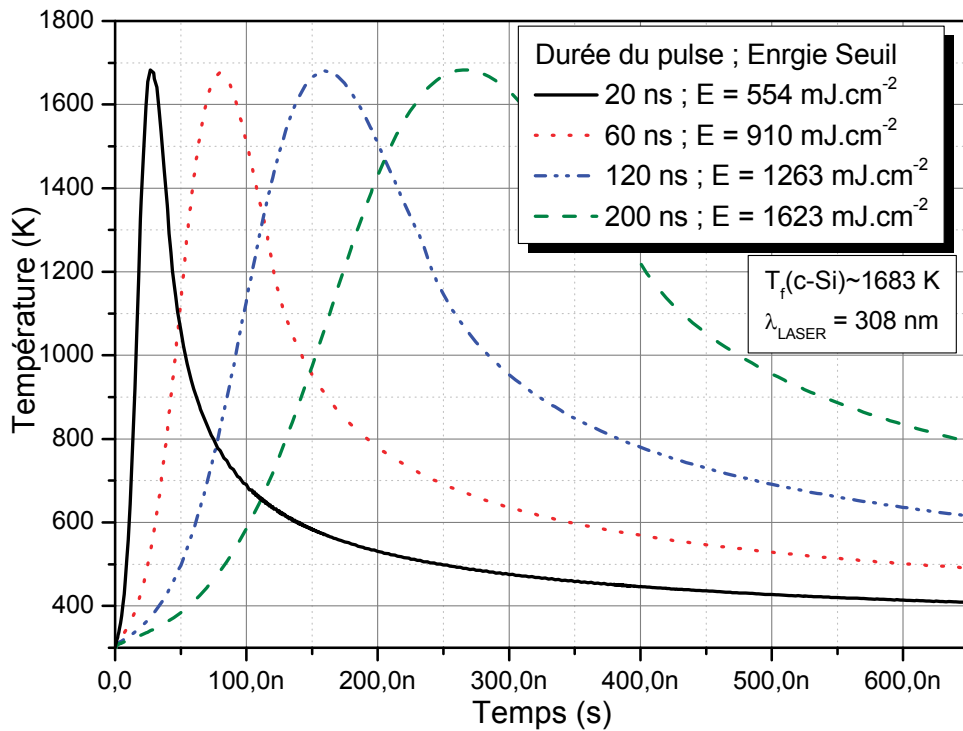


Fig. 70 : Évolution calculée de la température de la surface du silicium pour différentes durées de pulses laser et à l'énergie seuil

En calculant la dérivée des courbes précédentes (Fig. 70) par rapport au temps, il est possible d'obtenir les vitesses de variation de la température de l'échantillon. Ces vitesses sont reportées sur les deux figures suivantes (Fig. 71 et Fig. 72) respectivement pour un pulse laser de 30 ns et 200 ns, à l'énergie seuil et $\lambda_{Laser} = 308 \text{ nm}$.

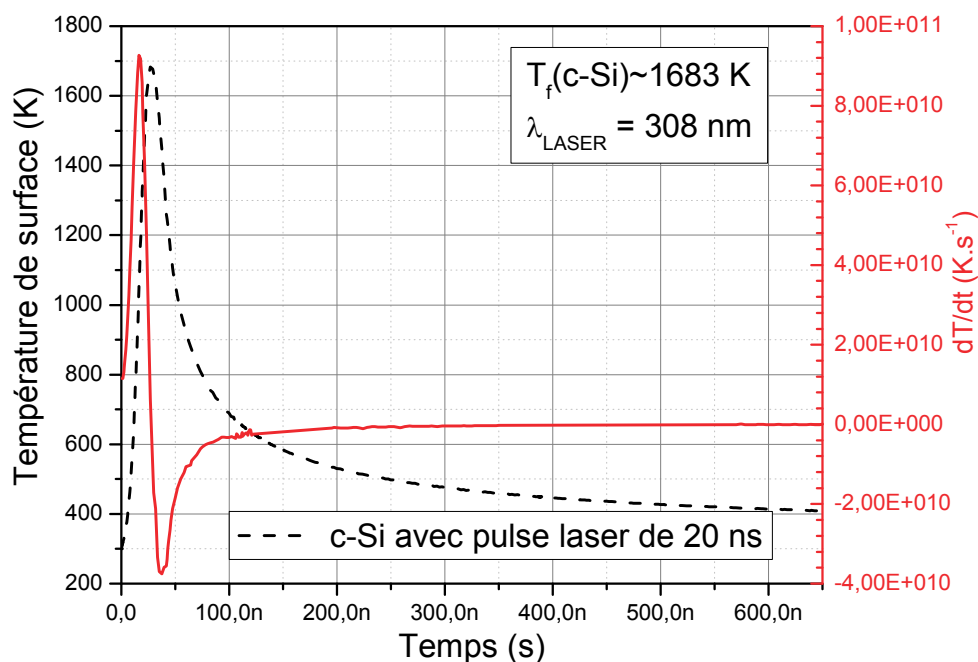


Fig. 71 : Évolution calculée de la température de la surface du silicium et vitesses de variation à $\tau_{imp}=30 \text{ ns}$ et $\lambda_{Laser}=308 \text{ nm}$

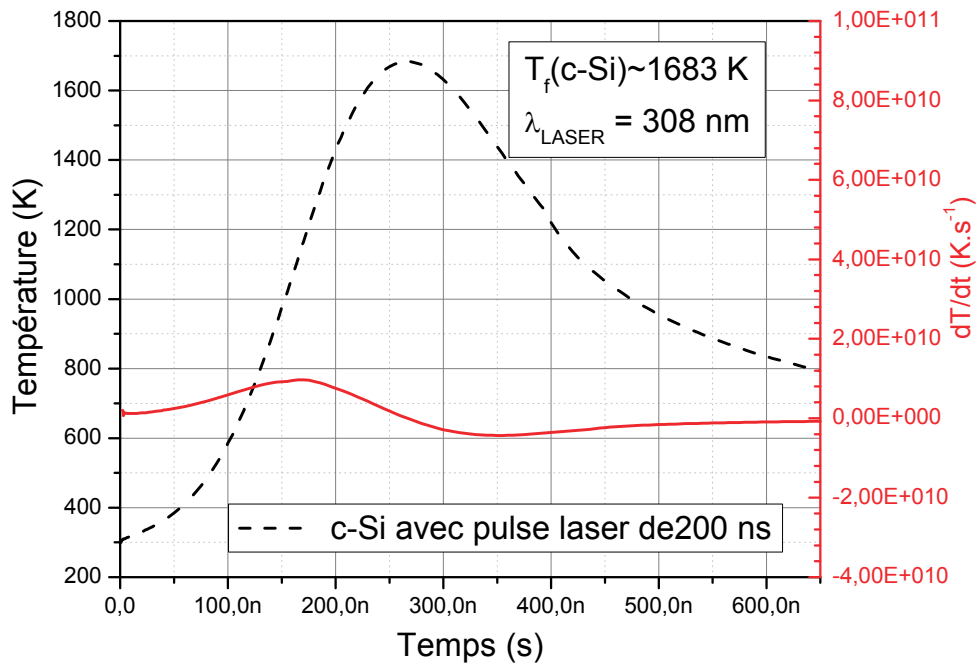


Fig. 72 : Évolution calculée de la température de la surface du silicium et vitesses de variation à $\tau_{imp}=200\text{ ns}$ et $\lambda_{Laser}=308\text{ nm}$

On peut remarquer sur ces figures que les vitesses d'échauffement du substrat sous irradiation laser sont très rapides puisque de l'ordre de $9,27.10^{10}\text{ K.s}^{-1}$ pour le pulse de 30 ns et de $9,71.10^9\text{ K.s}^{-1}$ pour le pulse de 200 ns . Les vitesses de thermalisation de la surface par le substrat qui est à température ambiante sont plus de deux fois plus lentes, puisque de l'ordre de $-4,28.10^{10}\text{ K.s}^{-1}$ et $-4,33.10^9\text{ K.s}^{-1}$ pour 30 et 200 ns respectivement. Le laser 30 ns permet un cycle fusion-solidification plus rapide que le VEL SOPRA 200 ns . Ces différences notables au niveau des vitesses d'échauffement et de refroidissement, de même que les différences de durée de fusion évoquées plus haut, ne sont pas sans impacter la « qualité » du traitement laser. Cette dynamique de fusion et de solidification joue un rôle prépondérant dans les mécanismes physiques qui en découlent, tel que la recristallisation épitaxiale du matériau, le dopage au-delà de la solubilité limite, l'activation des dopants...

χ) Position du front de fusion

Sur les figures suivantes (**Fig. 73 à Fig. 75 p.101 à 102**), nous avons reporté la position du front de fusion en fonction du temps et de la densité d'énergie laser, pour les couples longueur d'onde et de durée de l'impulsion laser suivants :

- $\lambda_{Laser} = 193\text{ nm} - \tau_{imp} = 20\text{ ns}$: Cas du laser Lambda Physik avec mélange ArF.
- $\lambda_{Laser} = 308\text{ nm} - \tau_{imp} = 30\text{ ns}$: Cas du laser Lambda Physik avec mélange XeCl.
- $\lambda_{Laser} = 308\text{ nm} - \tau_{imp} = 200\text{ ns}$: Cas du laser SOPRA avec mélange XeCl.

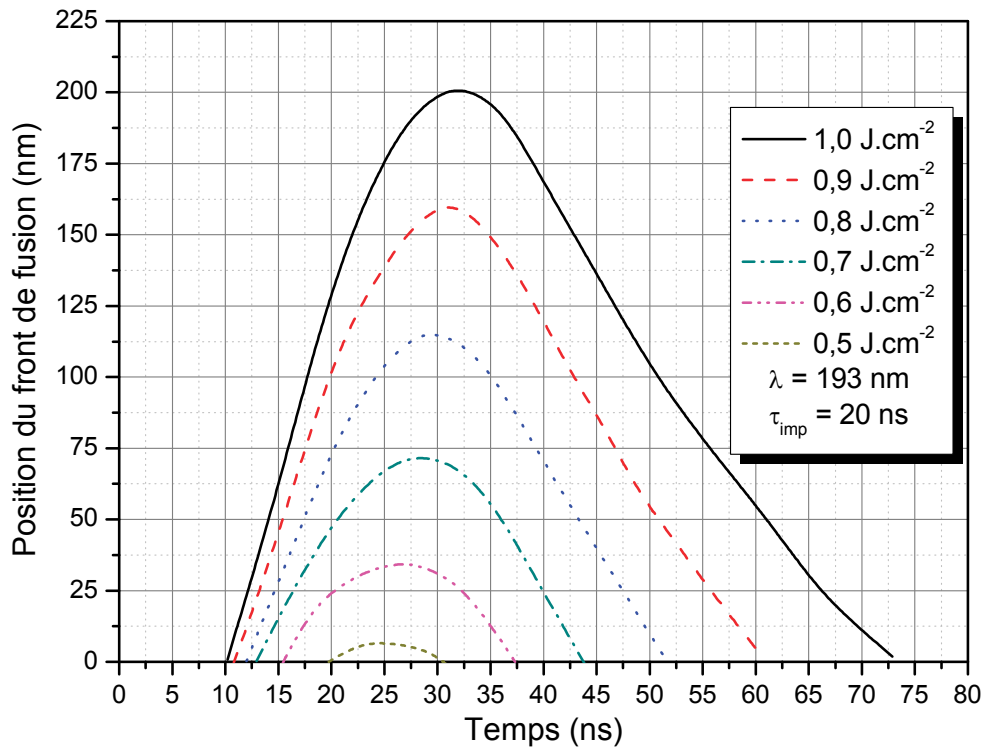


Fig. 73 : Position calculée du front de fusion en fonction du temps et de la densité d'énergie pour $\tau_{\text{imp}}=20 \text{ ns}$ et $\lambda_{\text{Laser}}=193 \text{ nm}$ (Lambda Physik)

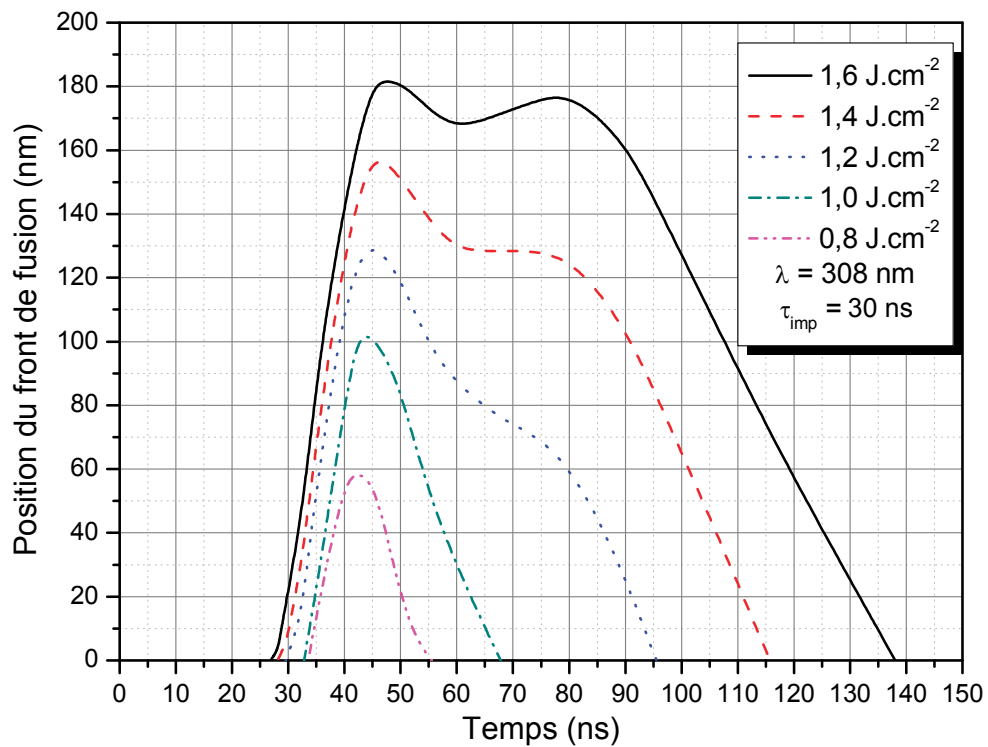


Fig. 74 : Position calculée du front de fusion en fonction du temps et de la densité d'énergie pour $\tau_{\text{imp}}=30 \text{ ns}$ et $\lambda_{\text{Laser}}=308 \text{ nm}$ (Lambda Physik)

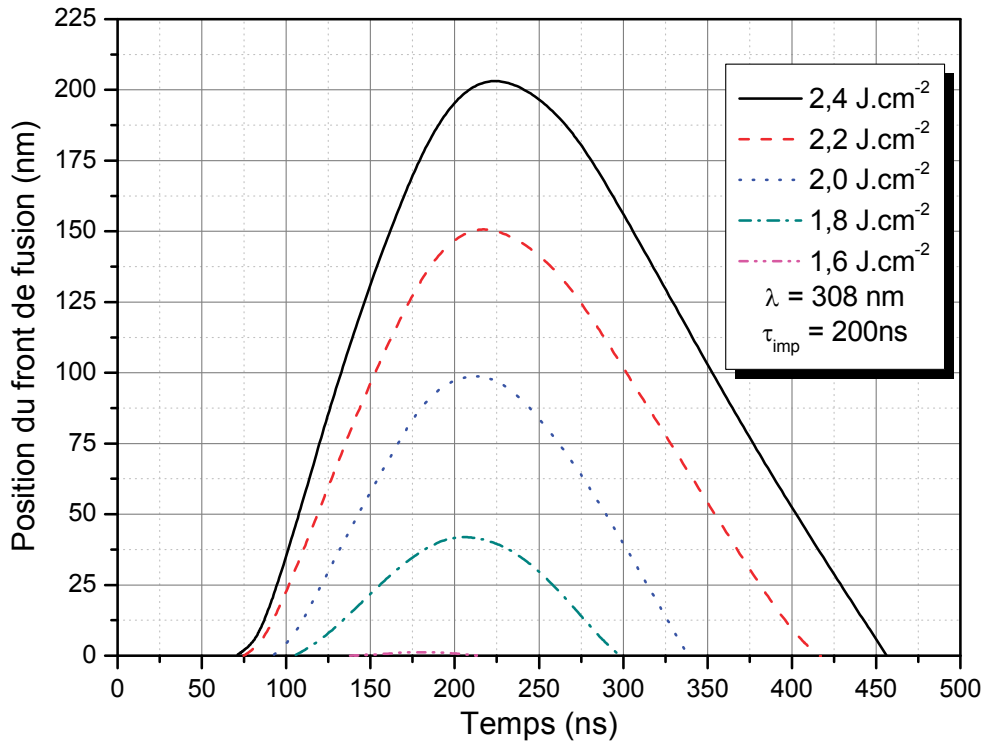


Fig. 75 : Position calculée du front de fusion en fonction du temps et de la densité d'énergie pour $\tau_{imp}=200$ ns et $\lambda_{Laser}=308$ nm (VEL SOPRA)

La position du front de fusion est un paramètre très important car il nous renseigne sur la profondeur fondue et le temps de fusion du matériau irradié. Le déroulement du cycle est le suivant : L'irradiation laser de l'échantillon débute au temps $T=0$ ns (Fig. 64 p.90); la fusion de la surface intervient alors après un temps variant entre $10 < T < 150$ ns, en fonction de la largeur du pulse, de la longueur d'onde et de la densité d'énergie du laser ; ce front de fusion pénètre alors dans l'échantillon jusqu'à atteindre la profondeur maximale de fusion ; finalement ce cycle se termine par la remontée du front vers la surface.

Nous pouvons remarquer sur les graphiques précédents que la profondeur fondue z_f et le temps t_f pendant lequel la surface est fondue, augmente avec la densité d'énergie laser. La température initiale de l'échantillon a évidemment, elle aussi, un impact sur les résultats. A longueur d'onde identique $\lambda=308$ nm, notons que nous retrouvons des différences significatives en fonction de la largeur du pulse laser. En effet, les temps de fusion et les profondeurs fondues augmentent avec la durée du pulse laser. Notons aussi, pour le laser Lambda Physik en fonctionnement XeCl (308 nm), que la contribution du second pic de l'impulsion, visible dans son profil temporel (Fig. 64 p.90), est non négligeable. En effet, ce pic participe à l'augmentation significative du temps de fusion par un apport supplémentaire d'énergie, et ce, comparativement au même laser en fonctionnement ArF (193 nm) où le pic n'apparaît pas. On peut, par ailleurs, aisément remarquer des profils de forme similaire, pour les lasers dont ce pic est absent du profil temporel de l'impulsion, à savoir, le Lambda Physik en fonctionnement ArF (193 nm) et le laser VEL SOPRA.

$\delta)$ Vitesse du front de fusion–solidification

La vitesse du front de fusion–solidification, donc la vitesse de déplacement de l’interface liquide–solide le long de l’axe z , est un paramètre qu’il est très important de connaître. En effet, il conditionne la qualité de recristallisation du matériau, les profils de dopants et leur solubilité. C’est justement avec des processus ultra-brefs qu’il est possible d’atteindre des concentrations de dopants au-delà de la solubilité limite. [22,70,135-138]

Des résultats précédents, sur la position du front de fusion, il est possible d’extraire la vitesse du front de fusion–solidification. Il suffit, pour cela, de calculer les dérivées. La partie croissante de la courbe nous donne la vitesse du front de fusion, et la partie décroissante, nous donne la vitesse du front de solidification. Les résultats pour nos trois lasers, sont représentés sur le graphique suivant (Fig. 76).

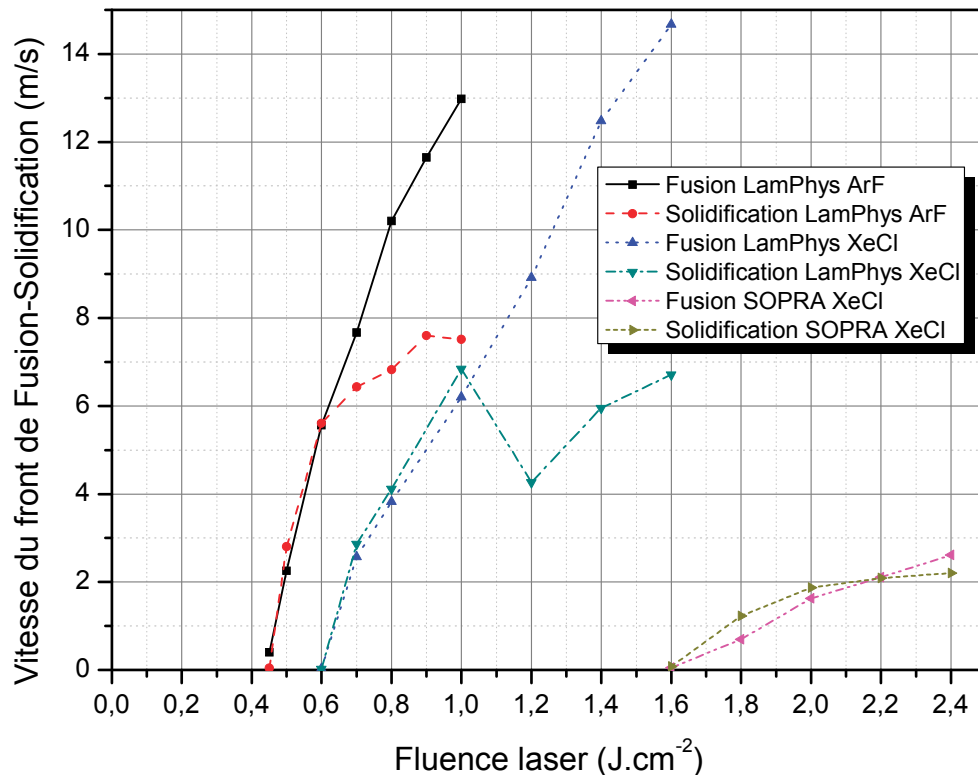


Fig. 76 : Vitesse calculée du front de fusion–solidification en fonction de la densité d’énergie laser pour les différentes sources laser

La première constatation est que la vitesse du front de fusion croît avec la densité d’énergie laser. Remarquons, ensuite, qu’il y a aussi dépendance de la vitesse du front, au profil de l’impulsion, et particulièrement à sa durée. En effet, la vitesse du front augmente avec la diminution de la durée du pulse laser. Pour résumer : plus la quantité d’énergie déposée à la surface de l’échantillon, l’est en grande quantité et en un temps court, plus la vitesse du front de fusion est augmentée.

Les résultats concernant la vitesse de solidification v_s , (qui correspond donc au retour du front de fusion) peuvent être interprétés par le truchement de la vitesse de recristallisation donnée par l'expression suivante :

$$v_s = \frac{K}{L_f \cdot \rho} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{Eq. 123})$$

Avec :

K : La conductivité thermique ($W.cm.K$)

L_f : La chaleur latente de fusion ($J.g^{-1}$)

$\frac{\partial T}{\partial z}$: Le gradient de température dans le solide à l'interface solide-liquide

Le gradient de température $\frac{\partial T}{\partial z}$ dépend de la température initiale du substrat et des paramètres du laser (longueur d'onde, densité d'énergie, largeur de pulse) [70]. Il a été montré [139] que cette vitesse de solidification est maximale quand l'irradiation laser est telle que l'énergie seuil de fusion E_S est avoisinée. Elle est alors proportionnelle à $\frac{1}{E_\ell - E_S}$ et à $\sqrt{\tau_{imp}}$. Cette vitesse dépend essentiellement du processus de diffusion de la chaleur.

On retrouve, de façon somme toute cohérente, l'effet du second pic du profil temporel de l'impulsion du laser Lambda Physik en fonctionnement XeCl, qui entraîne une réduction de la vitesse de recristallisation du fait d'un apport continu d'énergie.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre deuxième (p.84), la vitesse de solidification impacte de façon déterminante le phénomène de ségrégation des impuretés à l'interface solide-liquide, puisque le coefficient de ségrégation à l'interface augmente lorsque la vitesse du front de solidification croît [70,136,140]. Par ailleurs, il a été montré [141], que si la vitesse du front de solidification dépasse la valeur limite d'environ $16 m.s^{-1}$, le solide ne sera pas recristallisé et restera donc à l'état amorphe, quand bien même était-il cristallin avant le traitement laser.

ε) Épaisseur fondue

L'épaisseur fondue, qui dépend directement de la profondeur fondue z_f augmente quasi linéairement avec la densité d'énergie laser, mis à part à l'approche du seuil de fusion. Sur la figure (Fig. 77 p. 105) sont reportées les variations de la durée de fusion de la surface en fonction de la densité d'énergie laser et de sa largeur d'impulsion. Ce graphique peut être utilisé comme un abaque pour ajuster la densité d'énergie laser à l'épaisseur fondue désirée.

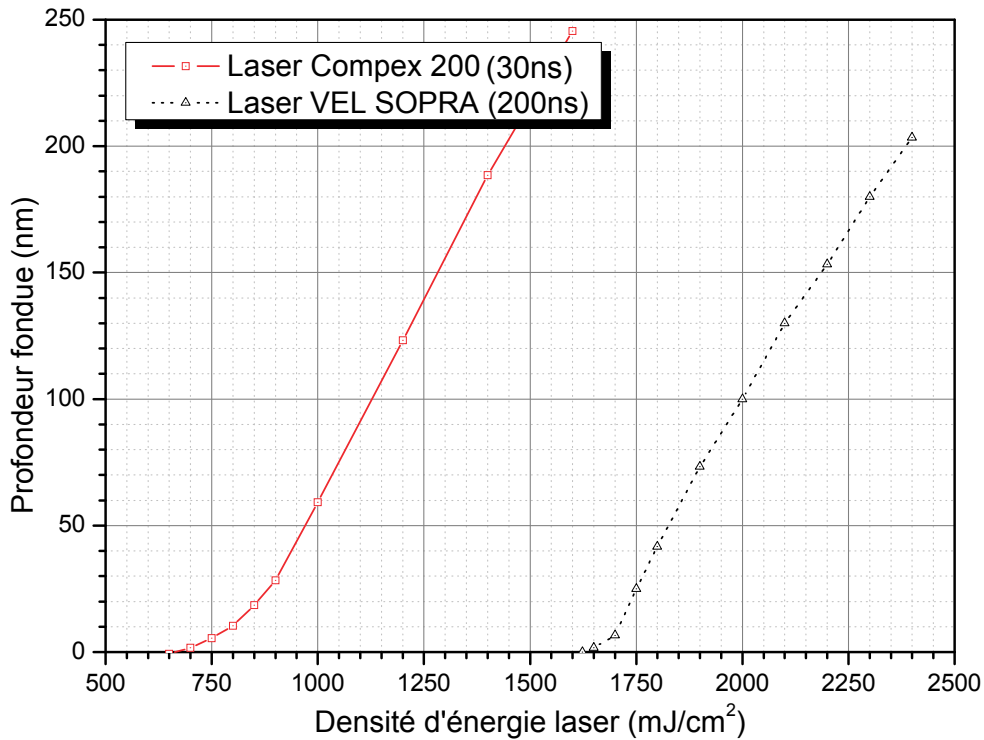


Fig. 77 : Évolution de la profondeur de fusion en fonction de la densité d'énergie laser et de sa largeur d'impulsion

φ) Durée de fusion

Sur les deux figures suivantes (**Fig. 78 & Fig. 79 p.106**), nous avons reporté respectivement, la durée de fusion en fonction de la densité d'énergie laser et de la largeur d'impulsion ; et la durée de fusion en fonction de la profondeur fondue et de la largeur d'impulsion.

Nous pouvons remarquer sur le premier graphique, que l'écart entre les durées de fusion en fonction de la durée de l'impulsion laser, se réduit à mesure que l'on s'éloigne des faibles densités d'énergies. A l'inverse, l'écart est très marqué aux faibles densités d'énergies, car le temps de fusion tend à être du même ordre de grandeur que la durée de l'impulsion.

Sur le second graphique, nous pouvons constater qu'à profondeur de fusion donnée, si l'on augmente la largeur du pulse laser d'un ordre de grandeur (*ici de 30 à 200 ns*), la durée de fusion est augmentée de 25% en moyenne aux faibles profondeurs qui correspondent aux faibles densités d'énergie, pour s'établir à 38 % aux densités énergies supérieures.

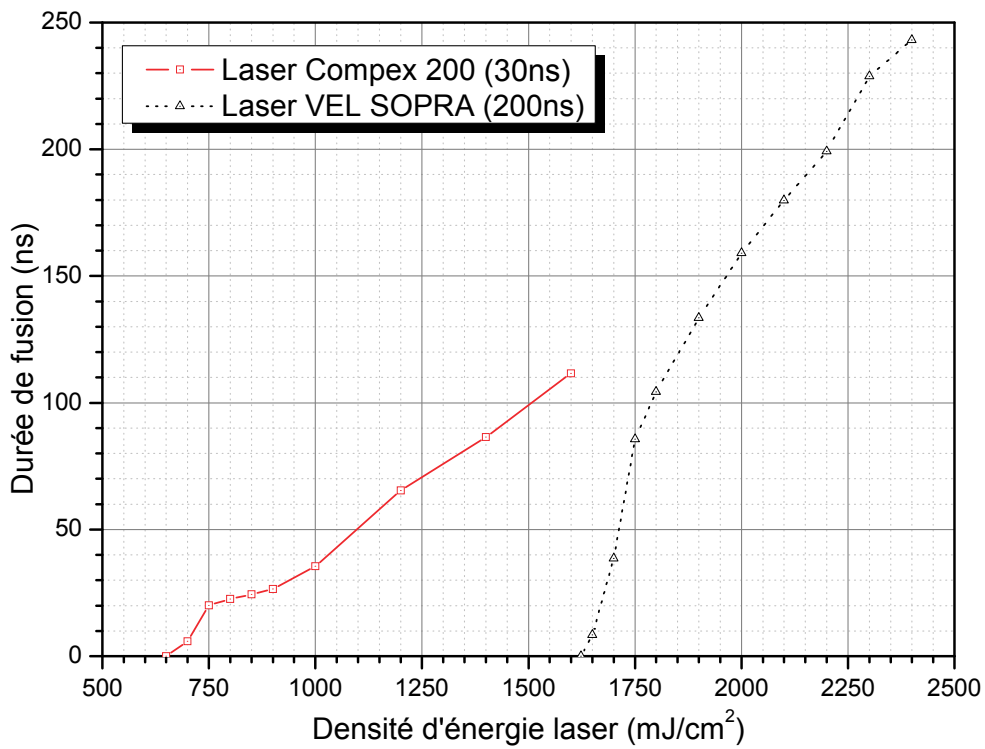


Fig. 78 : Évolution de la durée de fusion en fonction de la densité d'énergie laser et de la largeur d'impulsion laser

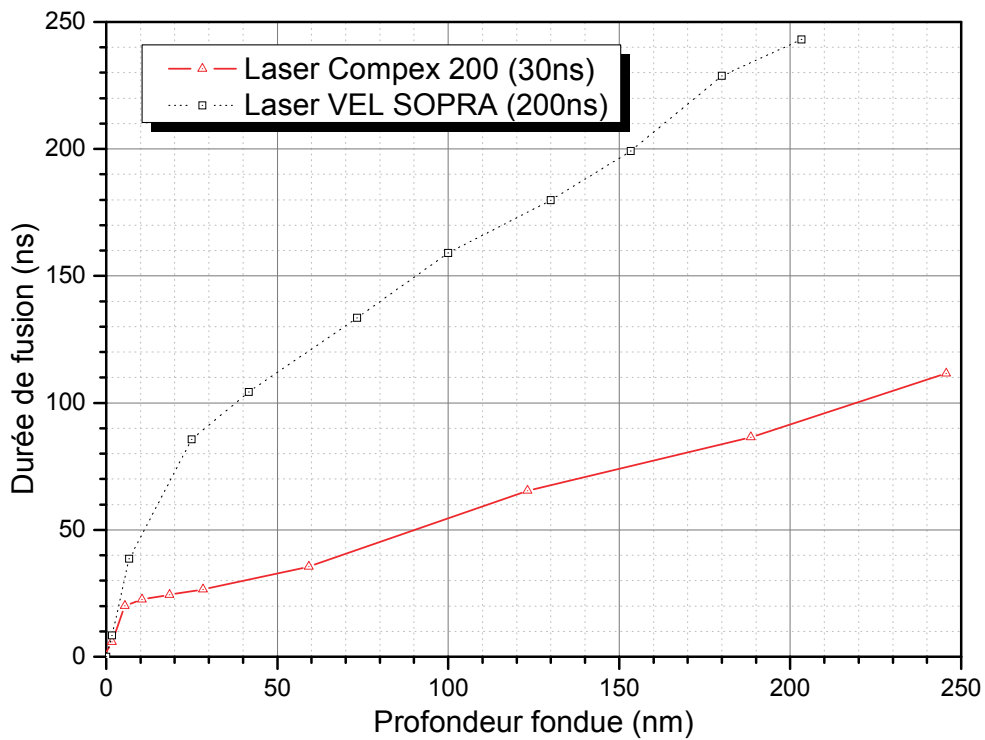


Fig. 79 : Évolution de la durée de fusion en fonction de la profondeur fondue et de la largeur d'impulsion laser

En conclusion, notons deux différences fondamentales qui ressortent de ces simulations. Pour la réalisation de jonctions minces, le recuit laser en régime nanoseconde est étudié depuis dix ans comme une alternative au recuit de couches pré-amorphisées. Ceci aussi bien pour le silicium [142], que pour le carbure de silicium [143] ou l'arséniure de galium [142].

Les mécanismes mis en évidence dans les simulations précédentes, avec le laser 20 ns par exemple, nous démontrent, au regard des profondeurs fondues et des temps de fusion calculés, que l'idée est concluante. Cependant, le dopage laser en phase liquide induit quelques défauts. C'est pourquoi est née l'idée du dopage laser en phase solide.

Au regard de tous les éléments précédent, le laser XeCl à pulse long (200 ns), s'impose comme le choix idéal. En effet, les simulations mettent en évidence un dépôt d'énergie étalé dans le temps qui est nettement plus favorable à ce mode dopage.

Retenons pour finir, que ces simulations nous ont permis de vérifier que toute la dynamique de l'interaction laser–semi-conducteur est conditionnée, certes par l'énergie, mais aussi et surtout par la largeur et la forme temporelle de l'impulsion laser. C'est le cas par exemple des vitesses de fronts, des taux de variation de la température, de la profondeur fondue, du temps de fusion, et de la répartition spatiale de l'énergie dans l'échantillon.

c) Simulation 2D de l'interaction laser – silicium

Pour qu'un modèle de simulation puisse être viable, il faut pouvoir l'exploiter dans plus d'une dimension, c'est pourquoi, moyennant quelques approximations par rapport au modèle 1D, nous avons réalisé des simulations bidimensionnelles de l'interaction laser-silicium.

Typiquement, nous avons négligé la dépendance en température du paramètre optique, et supposé le pulse laser totalement homogène sur la surface irradiée. Ces approximations, arrangeantes tant du point de vue du modèle, que du temps de calcul, entraînent, comme visible sur les figures suivantes, un delta d'environ 10% par rapport aux résultats des simulations 1D.

Sur la figure suivante (*Fig. 80 p.108*) est représenté le maillage qui a servi pour les calculs avec le logiciel Flex PDE. On y remarque, que nous avons augmenté la densité de discrétisation au voisinage de la surface pour affiner les résultats des calculs dans cette zone. Celui généré par Gambit pour les simulations sous Fidap est similaire.

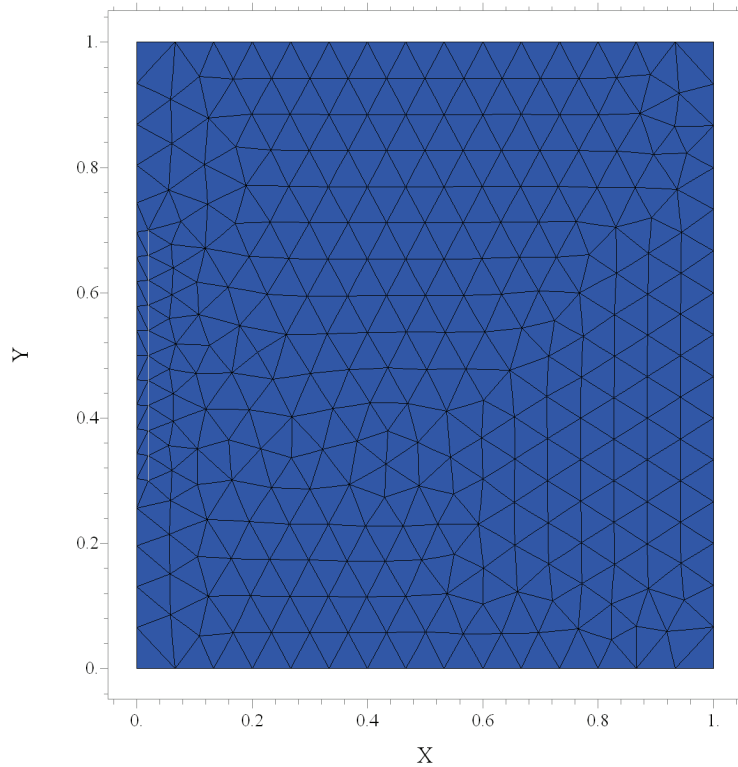


Fig. 80 : Maillage (discretisation du système) pour les simulations 2D

Les deux figures suivantes nous donnent un instantané de l'évolution de la température dans le silicium pour un recuit à une densité d'énergie de $1,6 J.cm^2$ et une durée d'impulsion de $30 ns$. Cet instantané est pris à un temps correspondant à $30 ns$ après le début du tir laser, soit à la fin de l'impulsion (Fig. 81 p.108) et à deux fois ce temps soit $60 ns$ (Fig. 82 p.109). La ligne mauve, que l'on peut remarquer sur ces graphiques, est l'isotherme correspondant à la température de fusion du silicium cristallin, soit $1683K$. Elle représente aussi, nous l'aurons compris, le front de fusion-solidification.

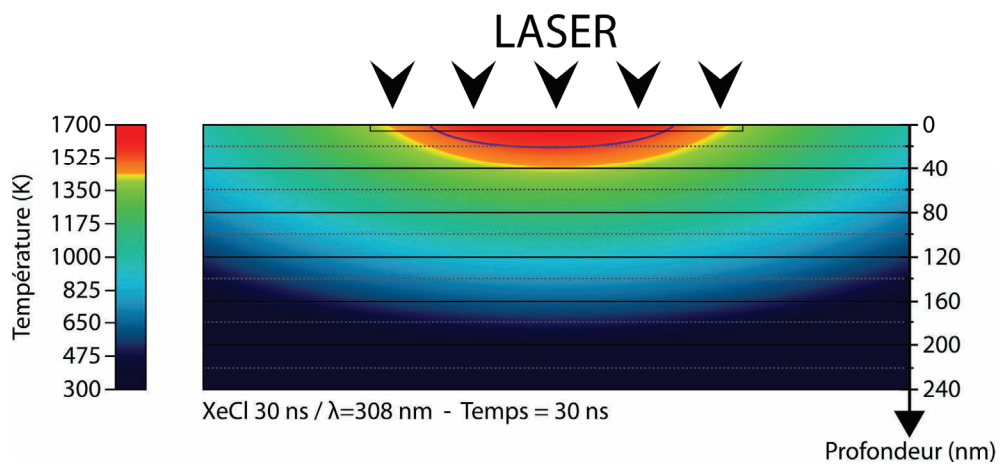


Fig. 81 : Température dans le silicium à un temps de $30 ns$ après le début du tir laser pour un recuit laser à $1,6 J.cm^2$ et une durée d'impulsion de $30 ns$.

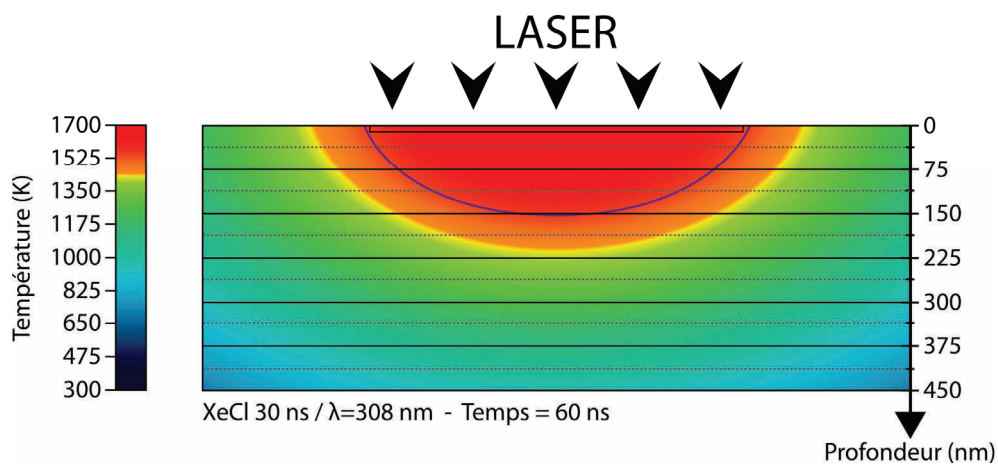


Fig. 82 : Température dans le silicium à un temps de 60 ns après le début du tir laser pour un recuit laser à $1,6 \text{ J.cm}^2$ et une durée d'impulsion de 30 ns.

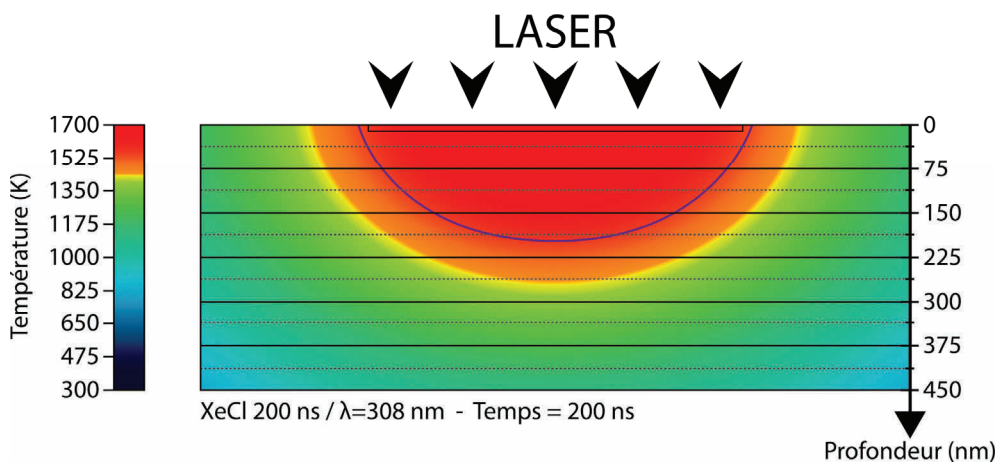


Fig. 83 : Température dans le silicium à un temps de 200 ns après le début du tir laser pour un recuit laser à $2,4 \text{ J.cm}^2$ et une durée d'impulsion de 200 ns.

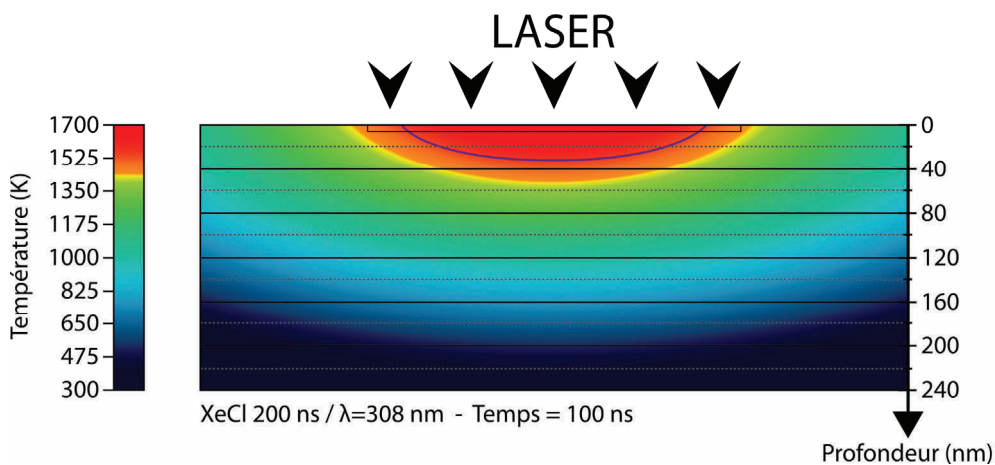


Fig. 84 : Température dans le silicium à un temps de 100 ns après le début du tir laser pour un recuit laser à $2,4 \text{ J.cm}^2$ et une durée d'impulsion de 200 ns.

Sur les figures précédentes (*Fig. 83 p.109 et Fig. 84 p.109*), sont représentés les résultats de l'évolution de la température dans le silicium pour un recuit à $2,4 J.cm^2$ et une durée d'impulsion de $200 ns$. Ces instantanés sont respectivement pris à 200 et 100 ns ($200 ns$ correspondant à la fin du pulse laser).

Comme nous pouvions nous y attendre, la diffusion de la chaleur dans le matériaux entraine une non homogénéité de la répartition de cette dernière dans le silicium, et la « forme » de la « ligne de front » de fusion prend une allure d'ellipse. En bords latéraux de la zone d'impact du faisceau laser avec le matériau (zone représentée par le petit rectangle noir visible sous la surface), la profondeur de fusion de même que sa durée sont nettement inférieures à celles notées au centre de la zone de recuit. Mais elles ne sont pas pour autant négligeables. Et doivent être maîtrisées. En effet, rappelons que la profondeur de diffusion des espèces dopantes correspond à la profondeur fondue. Ces simulations nous permettent donc, typiquement, de mettre en évidence l'extension de la zone source et drain d'un transistor. On remarque aisément la diffusion latérale de la chaleur, qui s'étend au-delà de la zone d'impact du laser. Remarquons que cette extension latérale du flux de chaleur est un peu moindre dans le cas d'une impulsion courte.

d) Validation du modèle de simulation sur d'autres matériaux

Dans le cadre de ce travail de développement d'un scripte de simulation de l'interaction laser matière, nous avons eu la possibilité de simuler les effets de l'irradiation laser sur d'autres matériaux et dans d'autres conditions. C'est ainsi que nous avons effectué un travail de simulations sur du carbure de silicium, ou pour la SOPRA, sur une couche de silicium amorphe de 50 nm sur SiO_2 massif, ou encore sur du SnO_2 dopé Sb. Dans les pages qui suivent sont regroupés, sommairement, les résultats de ces simulations.

α) Carbure de silicium

Les simulations ont été menées conjointement sur les carbures de silicium cristallin c-SiC et l'amorphe a-SiC. La température de fusion de ces matériaux est :

$$T_f(c-SiC) = 3100K \text{ et } T_f(a-SiC) = 2445K$$

Nous avons pu déterminer que les fluences nécessaires à l'obtention du seuil de fusion avec le laser Lambda Physik en fonctionnement KrF ($\lambda=248 nm - \tau_{imp}=20ns$) sont, comme visibles sur la figure suivante (*Fig. 85 111*) :

$$E_S(c-SiC) = 0,79 J.cm^{-2} \text{ et } E_S(a-SiC) = 0,40 J.cm^{-2}$$

On peut y remarquer, que comparativement au carbure de silicium cristallin, l'irradiation laser de sa forme amorphe a-SiC nécessite moins d'énergie pour atteindre le seuil de fusion. On retrouve ici une propriété similaire au silicium.

Sur la seconde figure (*Fig. 86 p.111*) nous retrouvons le profil de température maximale en fonction de la profondeur, mais aussi en fonction de la largeur du pulse laser. On peut y remarquer, comme pour le silicium, que l'augmentation de la durée du pulse laser provoque un étalement du profil de température maximale et accroît vraisemblablement la durée de fusion à profondeur fondue égale.

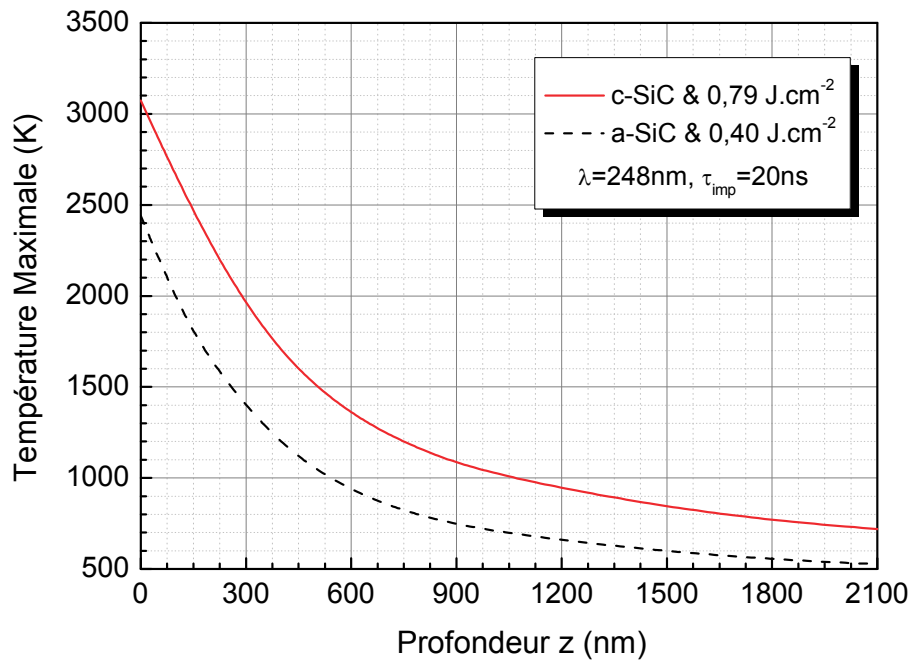


Fig. 85 : Profil de température maximale en fonction de la profondeur et de l'état cristallin

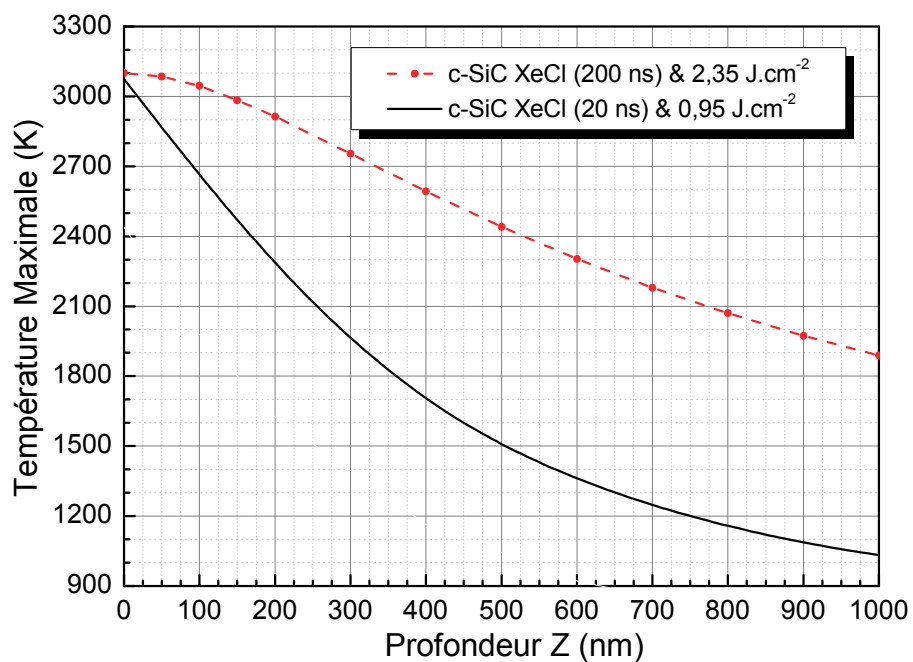


Fig. 86 : Profil de température maximale en fonction de la profondeur et de la durée du pulse laser

Sur la figure suivante (**Fig. 87**), est mis en évidence, le profil de température en fonction du temps et de la profondeur du c-SiC. L'élargissement des profils en fonction de la profondeur est très caractéristique de la diffusion thermique dans le matériau.

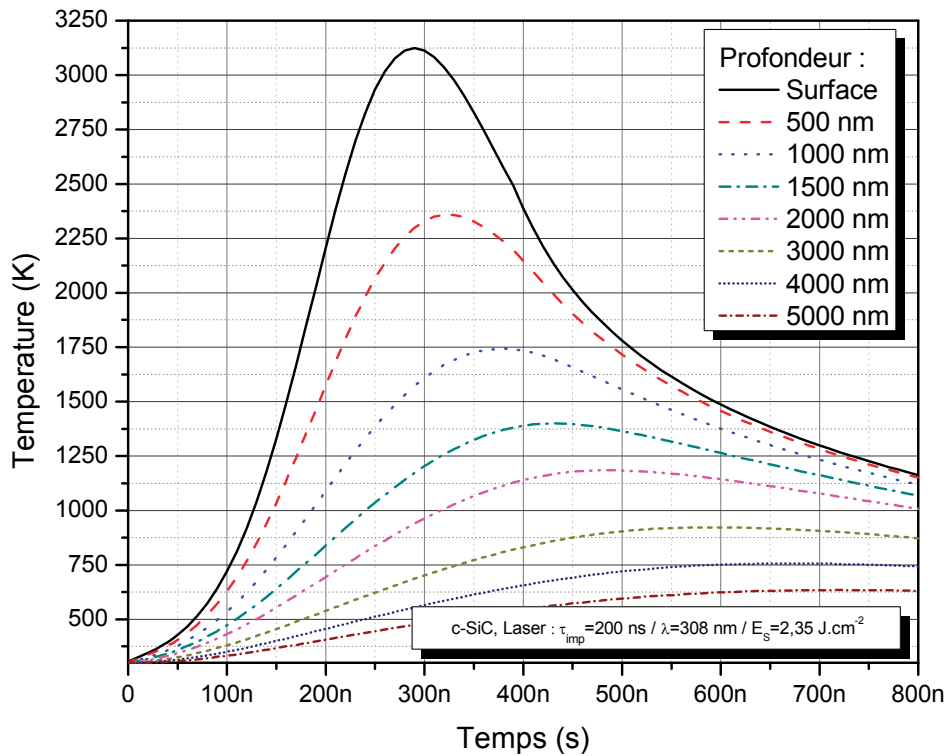


Fig. 87 : Profil de température en fonction du temps et de la profondeur

β) Silicium amorphe sur SiO₂ massif

A titre de comparaison, les deux figures suivantes (**Fig. 88 & Fig. 89**), regroupent les résultats de simulations effectuées pour la SOPRA sur un système double couche : Silicium amorphe sur SiO₂ massif.

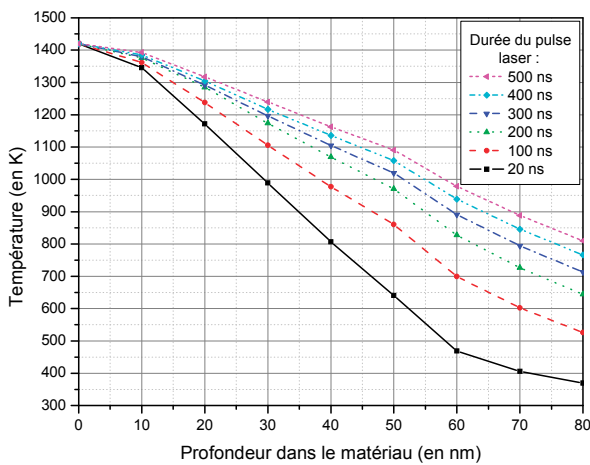


Fig. 88 : Profil de T en profondeur fonction de τ_{imp}

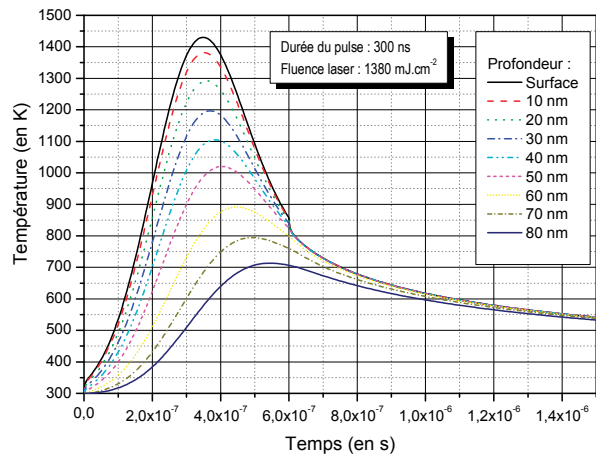


Fig. 89 : Profil temporelle de T en profondeur fonction de la profondeur

CHAPITRE QUATRIÈME - PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS

Dans ce quatrième et dernier chapitre, nous allons présenter les dispositifs expérimentaux qui ont été mis en œuvre pour mener à bien ce travail de thèse. Tout d'abord ceux ayant servi à la conception des échantillons, implanteur ionique, lasers et homogénéiseurs de faisceau... Puis les moyens de caractérisation, SIMS, RBS, spectroscopie micro-Raman, 4 pointes, I(V), C(V)... Y seront aussi présentés et discutés les résultats expérimentaux, et ce, sans oublier de confronter les résultats expérimentaux et les résultats des simulations.

1) Réalisation des échantillons par dopage laser via le pré-dépôt d'un oxyde dopé

A) Amorphisation du silicium par implantation ionique

Ces essais expérimentaux ont été motivés par une idée que nous avons déjà évoqué dans ce mémoire. En effet, il semble pertinent de s'intéresser au silicium amorphe car son point de fusion est d'environ 260 degrés Kelvin inférieur à celui du silicium cristallin. On peut donc imaginer pouvoir en contrôler plus facilement la profondeur de la zone fondue qui est alors équivalente à la profondeur d'amorphisation. Ajoutons la possibilité, à puissance laser équivalente, de traiter (par défocalisation du faisceau) une surface de matériau plus grande.

1) Principe et mise en œuvre

Pour permettre une comparaison rigoureuse du procédé laser en fonction de l'amorphisation ou non du silicium, nous avons utilisé les mêmes substrats cristallins (N et P) et en avons amorphisé une partie par implantation ionique de Silicium 28. La définition des paramètres d'amorphisation d'un matériau lors d'une implantation ionique n'étant ni aisée, ni laissée au hasard, nous avons commencé par procéder à des simulations afin de déterminer les conditions expérimentales nous permettant d'obtenir des résultats optimaux, à savoir une épaisseur de la zone amorphisée la plus mince possible ! Le résultat de la simulation obtenu grâce au logiciel TRIM est visible sur la figure suivante (***Fig. 90 p.114***).

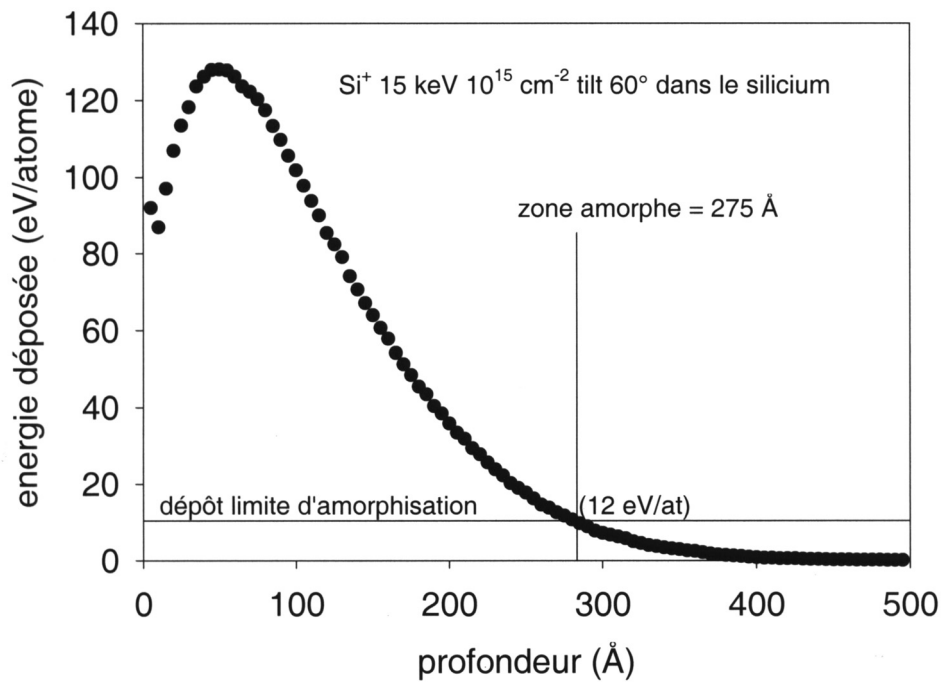


Fig. 90 : Simulation de l'implantation ionique à l'aide du logiciel TRIM

Les conditions optimales pour obtenir une épaisseur amorphisée de 220 à 275 Å sont :

- Énergie : 15 keV,
- Dose : $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,
- Angle d'attaque : 60°. Ceci afin de limiter la pénétration des ions dans le réseau du silicium.

Au final, une mesure RBS nous a permis de vérifier que l'épaisseur de la zone amorphisée dans ces conditions est de l'ordre de 220 Å (22 nm).

B) Les films d'oxyde dopé

1) Description

Nous avons choisi dans le cadre de cette thèse, d'utiliser comme procédé de dopage, le recuit laser de silicium avec comme source de dopant un film mince d'oxyde dopé à partir de solutions liquides d'oxyde contenant l'élément dopant. Ces solutions sont disponibles chez plusieurs revendeurs qui proposent une large gamme de produits. On peut ainsi trouver des solutions contenant aussi bien de l'aluminium que du bore, du phosphore de l'arsenic ou autres... Parmi la liste de solutions fournies par Filmtronics Inc (USA), nous avons choisi d'utiliser les trois références suivantes :

- La solution B154 contenant du bore (B_2O_3) permettant la réalisation d'un « BSG » (**B**oro**S**ilicate **G**lass film) dont la concentration de dopant est : $1 \times 10^{20} \text{ at./cm}^3$.

- La solution B200 contenant du bore (B_2O_3) permettant la réalisation d'un « BSG » (Borosilicate Glass film) dont la concentration de dopant est : 1×10^{21} at./cm³.
- La solution P509 contenant du phosphore (P_2O_5) permettant la réalisation d'un « PSG » (Posphosilicate Glass film) dont la concentration de dopant est : 2×10^{21} at./cm³.

2) Réalisation des échantillons

Nous avons réalisé les échantillons en procédant comme suit :

- Nettoyage d'un récipient (de contenance égale à la quantité de solution désirée) comme suit :
 - Nettoyage dans du HF dilué à 5%,
 - Puis dans du $H_2SO_4 + H_2O_2$, 4 volumes pour 1
 - Rinçage à l'eau désionisée,
 - Nettoyage à l'éthanol,
 - Séchage à la soufflette (azote).
- Transfert de la quantité de solution désirée dans le récipient ainsi nettoyé, après avoir convenablement agité le flacon. (Intérêt : ne pas se servir du flacon d'origine afin d'éviter la pollution de l'ensemble de la résine)
- Montée à température ambiante de la solution, (environ 1 h). (Intérêt : Meilleure fluidité, étalement plus facile)
- Nettoyage des plaquettes :
 - Nettoyage dans du HF dilué à 5% (1 à 2 minutes)
 - Puis dans du $H_2SO_4 + H_2O_2$ 5 minutes (réac. Exothermique), 4 pour 1
 - Re-nettoyage dans du HF dilué à 5% (1 à 2 minutes),
 - Rinçage à l'eau désionisée,
 - Séchage à la soufflette (azote).
- Dépôt de la résine :

Cette étape consiste de prime abord en le positionnement de l'échantillon au centre du plateau d'un système de centrifugation superficielle (SOG : Spin-On-Glass). On procède ensuite au dépôt contrôlé de la quantité de résine désirée sur l'échantillon (100 μ L à l'aide d'une micro-pipette), après quoi on met en marche le système.

Nous avons utilisé les paramètres suivants :

Temps de centrifugation	Vitesse de rotation
20 secondes	3000 tr/min

Sous l'effet de la force centrifuge la résine se répartie alors quasi uniformément sur l'échantillon avec une épaisseur d'environ 110 à 150 nm. Notons, que l'épaisseur du film d'oxyde dopé détermine la quantité de dopant disponible à la surface de l'échantillon.

- Recuit de densification : Il consiste en l'évaporation du solvant (éthanol) contenu dans la résine déposée, 15 minutes à 250 °C.

3) Mesure des caractéristiques optiques

Pour nous assurer de la façon dont allaient réagir les résines aux tirs lasers, nous avons pris soins de recourir à une caractérisation optique de ces dernières à l'aide d'un spectromètre. Pour cela nous avons pour chaque type de résine déposé un film sur du quartz de qualité suprasil (quasi transparent aux UV). Nous avons ensuite mesuré les caractéristiques optiques de ces films à l'aide du spectromètre dans la gamme 190-410 nm, en ayant pris soin d'utiliser comme étalon un échantillon vierge de quartz afin d'en soustraire les effets lors de la mesure. Nous avons obtenu les résultats suivants :

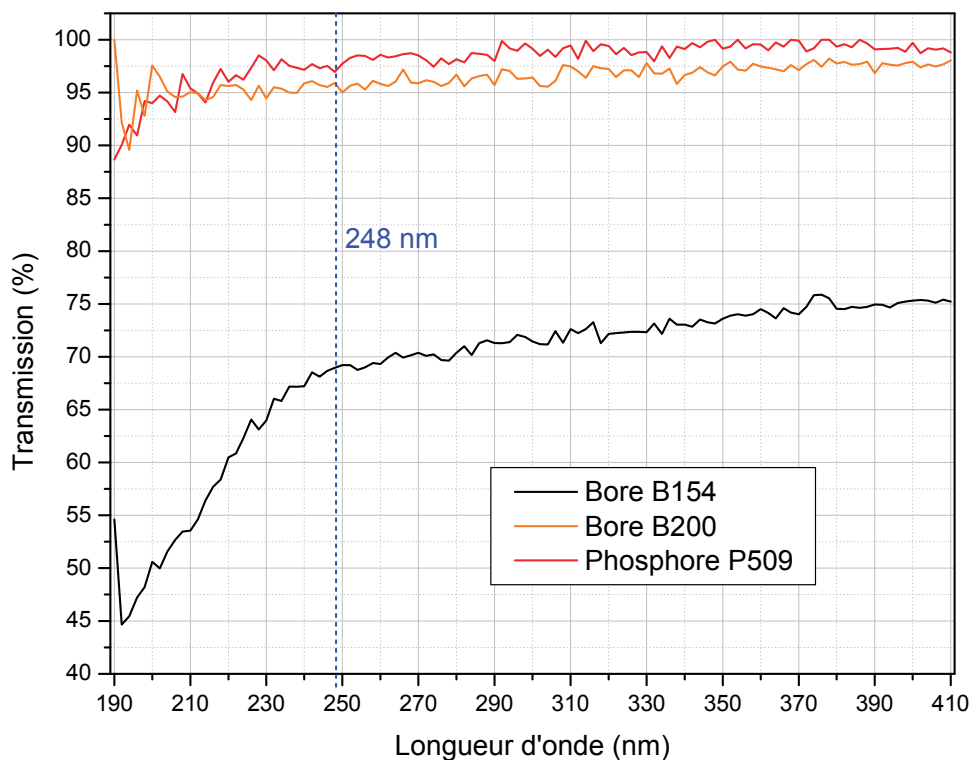


Fig. 91 : Spectres de transmission des films d'oxyde dopé

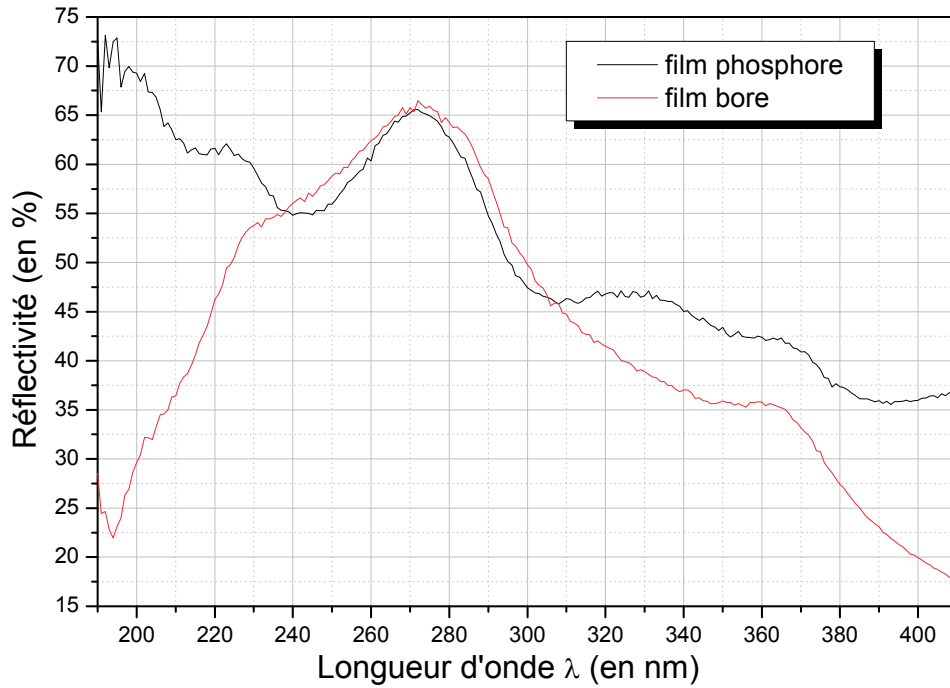


Fig. 92 : Spectres de réflectivité des films d'oxyde dopé

On remarque sur ces spectres, que les deux résines les plus dopées (B200 et P 509) ont le coefficient de transmission le plus élevé, et que la résine B154 est nettement plus absorbante (de 25 à 30 % pour $\lambda=248$ nm). La figure suivante, à titre indicatif, nous donne les résultats des mesures que nous avons effectué de la réflectivité de ces mêmes films et des substrats de silicium N et P.

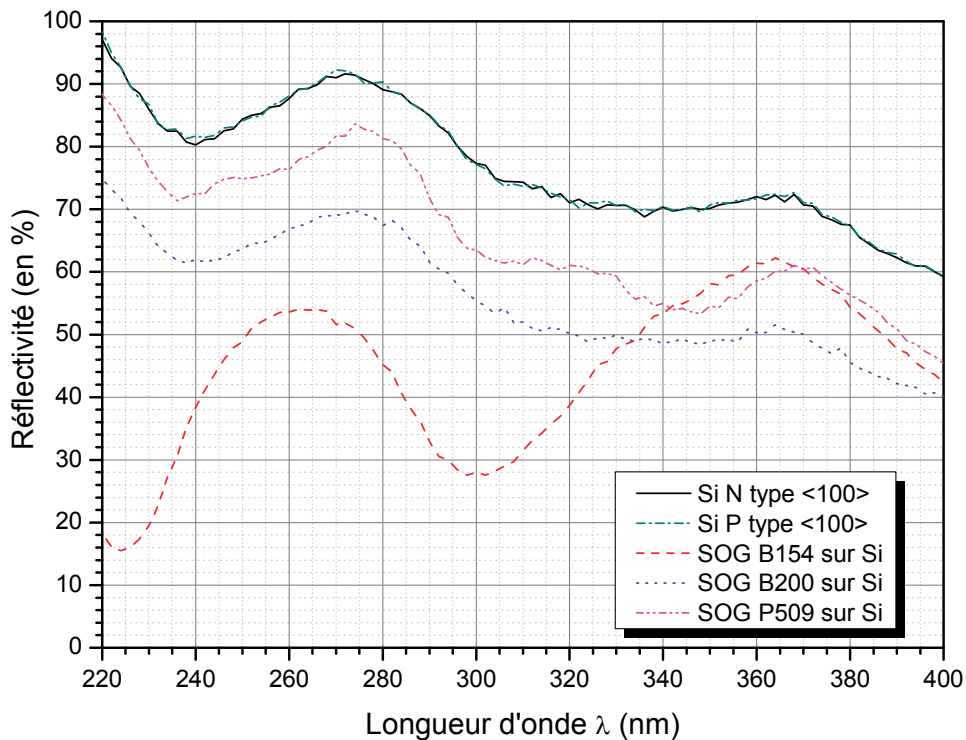


Fig. 93 : Spectre de réflectivité du silicium et du silicium+film d'oxyde dopé

C) Traitement laser

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre premier, pour réaliser une jonction il faut faire diffuser l'espèce dopante dans le substrat de silicium. C'est pourquoi, une fois la résine déposée, nous avons irradié l'échantillon au moyen d'un laser. Cette étape technologique, induit, par fusion de la surface du silicium, l'incorporation des impuretés dopantes et leur diffusion dans la zone fondue, et ce, avant la resolidification du substrat.

Outre l'influence :

- Du type de film d'oxyde dopé,
- De son épaisseur,
- Du nombre de process dépôt-recuit successif,
- De la nature cristalline du substrat (cristallin ou amorphe).

Nous avons voulu mesurer les conséquences :

- De la durée de l'impulsion laser,
- De sa longueur d'onde,
- De la densité d'énergie laser déposée sur l'échantillon,
- Et du nombre de tirs,

Pour ce qui est de la densité d'énergie laser, nous l'avons déterminé au regard des résultats de simulations numériques traitées dans le chapitre troisième. Elles seront indiquées dans les paragraphes suivants. Quant au nombre de tirs, nous avons choisi la répartition suivante : 1, 5, 10 et 100 tirs pour les manipulations nécessitant l'usage du laser 30ns et 1, 5, 10 pour les manipulations à l'aide du laser SOPRA VEL15 200ns. En effet, le taux de répétition du VEL15, rendrait les manipulations trop longues pour des recuits à 100 tirs.

1) Dispositifs expérimentaux

Le travail mené durant cette thèse a nécessité le montage complet d'une salle d'expérimentations (*cf. Fig. 94 p.119*). C'est ainsi que nous avons mis en place :

- Un laser à gaz excimères le EMG 201 MSC de chez Lambda Physik
- Les lignes d'alimentation en gaz, en acier inoxydable électropoli,
- Des armoires de sécurité et les systèmes de ventilation adaptés aux gaz dangereux,
- Un homogénéiseur de faisceau à microlentilles,

- Une table XY motorisée,
- Un laser HeNe pour mesurer la réflectivité in situ,
- Un PC pour piloter le laser et la table XY.

*Les droits sur cette image sont détenus par un tiers
La modification de cette partie de la thèse a été effectuée par le
Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg*

Fig. 94 : Photo de la salle de manip à l'InESS

Le mélange gazeux qui a été utilisé pour le fonctionnement de ce laser, est celui dans les proportions $He=2300\text{ mbar}$, $Kr=120\text{ mbar}$, $F=80\text{ mbar}$, permettant l'obtention d'une longueur $\lambda_{LASER} = 248\text{ nm}$ (KrF) et une largeur d'impulsion $\tau_{imp} = 30\text{ns}$.

Nous avons aussi (et nous les en remercions) pu jouir de l'opportunité d'utiliser, en leurs locaux parisiens, le laser VEL15 conçu par la société SOPRA. La photo suivante ([Fig. 95 p.120](#)) représente le dispositif expérimental disponible à la SOPRA, avec l'enceinte munie d'un dispositif d'adjonction de gaz, quelques optiques, un homogénéiseur de faisceaux à microlentilles, une hôte aspirante, un laser HeNe pour la mesure de la réflectivité in-situ et la table XY motorisé.

Les droits sur cette image sont détenus par un tiers
La modification de cette partie de la thèse a été effectuée par le
Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg

Fig. 95 : Photo du dispositif expérimental de la SOPRA

La figure (Fig. 96) donne une représentation schématisée du dispositif expérimental.

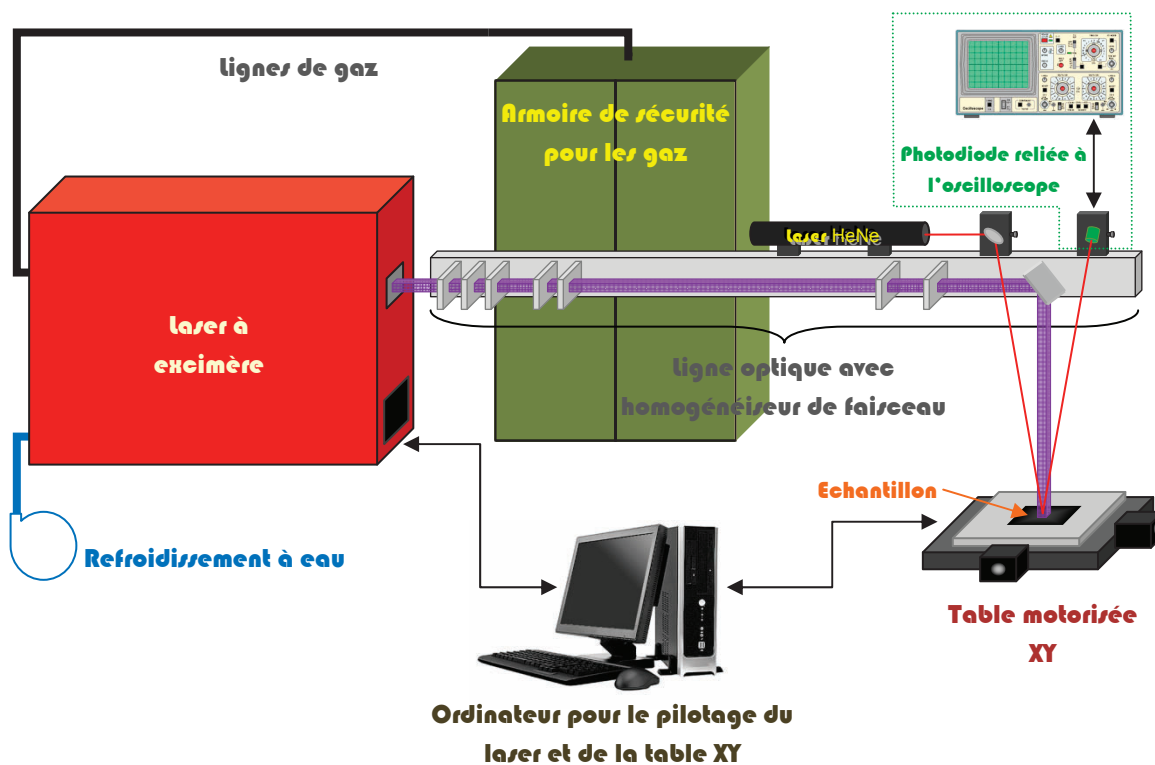


Fig. 96 : Vue schématisée du dispositif expérimental.

- En sortie du laser Lambda Physik EMG 201 de l'InESS, le faisceau est de section rectangulaire avec $1 \times 2,5 \text{ cm}^2$. Après écrantage des zones périphériques, et passage dans l'homogénéiseur le faisceau prend la forme d'un carré de 1 cm^2 . Il est alors focalisé sur l'échantillon au moyen d'une lentille convergente en MgF_2 qui est quasi-transparente aux longueurs d'ondes utilisées. Le faisceau issu de cette focalisation prend la forme d'un carré de $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ soit $0,25 \text{ cm}^2$. Il nous a donc fallu tenir compte du rapport à la surface et étalonner le laser pour obtenir les densités d'énergies désirées. Nous avons procédé à cet étalonnage avant de lancer la série des recuits afin d'en faciliter la mise en œuvre. Le tableau suivant présente les résultats de l'étalonnage opéré à l'aide d'un joule-mètre.

HT (kV)	E_S sortie laser (mJ/cm^2)	Rapport à la surface	E_S échantillon
20,95	125	4	500 mJ
21,5	150		600 mJ
21,75	175		700 mJ
22	200		800 mJ
22,75	225		900 mJ
23,5	250		1000 mJ
24,8	275		1100 mJ
26,9	300		1200 mJ

Tableau 12 : Résultats de l'étalonnage du laser COMPEX 201.

- A la SOPRA, le laser a été étalonné de la même façon, mais avec une focalisation du faisceau laser sur une surface de $1,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$ soit $2,25 \text{ cm}^2$.

2) Traitement en phase solide

Rappelons, comme discuté dans les chapitres précédents, que le traitement laser XeCl répond au régime d'échauffement de l'échantillon dit de forte absorption puisque la profondeur de pénétration optique est faible devant la diffusion thermique. Ce qui a pour conséquence l'échauffement de la surface bien avant que la chaleur ne soit distribuée en profondeur par diffusion thermique. Pour le traitement laser en phase solide, nous avons donc favorisé l'emploi du laser VEL 15 de la SOPRA avec des densités d'énergie s'étalant de $1,2$ à $1,6 \text{ J.cm}^{-2}$. De plus, la « longue » durée d'impulsion du VEL 15, permet d'obtenir, comme vu dans les simulations du chapitre troisième, une longueur de diffusion thermique élevée.

3) Traitement en phase Liquide

Pour le traitement en phase liquide, nous avons utilisé les deux sources laser. Le VEL15 (XeCl , 308 nm , 200 ns) avec des densités d'énergie s'étalant de $1,5$ à $2,0 \text{ J.cm}^{-2}$. Et le laser Lambda Physik en fonctionnement KrF (248 nm , 30 ns) avec des densités d'énergie s'étalant de $0,5$ à $1,2 \text{ J.cm}^{-2}$. Notons, que le laser EMG 201 peut aussi fonctionner en XeCl ou en ArF .

Mais l'utilisation en $XeCl$ polluerait notablement la cavité laser, et en fonctionnement ArF on se heurte à une absorption partielle du rayonnement par l'air ambiant. De plus, c'est en fonctionnement KrF , que le EMG 201 fournit les densités d'énergie les plus fortes. Ce qui par le biais de la focalisation, permet le traitement d'une plus grande surface.

D) Recensement des échantillons

Nous avons tout d'abord procédé à quelques tests divers et variés sur quelques échantillons, pour vérifier quelques paramètres avant de mettre en place une « production » d'échantillons permettant une étude méthodique des effets du recuit laser et du dépôt de la résine. Afin de comprendre la démarche entreprise, recensons les différents échantillons. Chaque échantillon a été décliné en plusieurs sous échantillons correspondant à autant de fluences laser différentes utilisées lors du recuit (noté $-F$, ou « F » désigne la fluence laser). Notons, pour commencer, que chaque échantillon a été fabriqué en double, dans les mêmes conditions, mais à plusieurs mois d'intervalle. Ces « vagues » de production pour un échantillon de même type sont respectivement repérées par l'indice « a » et « b ». Notons aussi que la découpe de chaque échantillon en deux parties a permis d'obtenir 2 échantillons finaux de même nature portant la même référence.

Dans la première série d'échantillons (Série $AXXX_{a,b}-F$), nous avons procédé à un dépôt de la résine suivie des tirs laser tel que :

Laser	KrF 30 ns ($F=0,7$ à $1,2 \text{ J.cm}^{-2}$)			XeCl 200 ns ($F=1,2$ à $2,0 \text{ J.cm}^{-2}$)		
Nb de tirs	Résine B154	Résine B200	Résine P509	Résine B154	Résine B200	Résine P509
1	A011 _{a,b}	A021 _{a,b}	A051 _{a,b}	A101 _{a,b}	A201 _{a,b}	A501 _{a,b}
5	A012 _{a,b}	A022 _{a,b}	A052 _{a,b}	A102 _{a,b}	A202 _{a,b}	A502 _{a,b}
10	A013 _{a,b}	A023 _{a,b}	A053 _{a,b}	A103 _{a,b}	A203 _{a,b}	A503 _{a,b}
100	A014 _{a,b}	A024 _{a,b}	A054 _{a,b}	/	/	/

Tableau 13 : Liste des échantillons de la série A.

Dans la seconde série d'échantillons (Série $BXXX_{a,b}-F$), nous avons répété deux fois l'étape de dépôt de la résine avant de procéder aux tirs laser tel que :

Laser	KrF 30 ns ($F=0,7$ à $1,2 \text{ J.cm}^{-2}$)			XeCl 200 ns ($F=1,2$ à $2,0 \text{ J.cm}^{-2}$)		
Nb de tirs	Résine B154	Résine B200	Résine P509	Résine B154	Résine B200	Résine P509
1	B011 _{a,b}	B021 _{a,b}	B051 _{a,b}	B101 _{a,b}	B201 _{a,b}	B501 _{a,b}
5	B012 _{a,b}	B022 _{a,b}	B052 _{a,b}	B102 _{a,b}	B202 _{a,b}	B502 _{a,b}
10	B013 _{a,b}	B023 _{a,b}	B053 _{a,b}	B103 _{a,b}	B203 _{a,b}	B503 _{a,b}

Tableau 14 : Liste des échantillons de la série B.

Dans la troisième série d'échantillons (Série CXXX_{a,b}), nous avons répété trois fois l'étape de dépôt de la résine avant de procéder aux tirs laser. L'épaisseur de la couche d'oxyde dopé ainsi formée a été mesurée par profilométrie comme étant égale à environ 500 nm.

Laser	KrF 30 ns (F=0,7 à 1,2 J.cm ⁻²)			XeCl 200 ns (F=1,2 à 2,0 J.cm ⁻²)		
Nb de tirs	Résine B154	Résine B200	Résine P509	Résine B154	Résine B200	Résine P509
1	C011 _{a,b}	C021 _{a,b}	C051 _{a,b}	C101 _{a,b}	C201 _{a,b}	C501 _{a,b}
5	C012 _{a,b}	C022 _{a,b}	C052 _{a,b}	C102 _{a,b}	C202 _{a,b}	C502 _{a,b}
10	C013 _{a,b}	C023 _{a,b}	C053 _{a,b}	C103 _{a,b}	C203 _{a,b}	C503 _{a,b}

Tableau 15 : Liste des échantillons de la série C.

Dans la quatrième série d'échantillons (Série DXXX_{a,b}-F), nous avons répété successivement, jusqu'à cinq fois le process complet : dépôt de la résine puis recuit laser.

Laser	KrF 30 ns (F=0,7 à 1,2 J.cm ⁻²)			XeCl 200 ns (F=1,2 à 2,0 J.cm ⁻²)		
Nb de tirs	Résine B154	Résine B200	Résine P509	Résine B154	Résine B200	Résine P509
1 process	D011 _{a,b}	D021 _{a,b}	D051 _{a,b}	D101 _{a,b}	D201 _{a,b}	D501 _{a,b}
2 process	D012 _{a,b}	D022 _{a,b}	D052 _{a,b}	D102 _{a,b}	D202 _{a,b}	D502 _{a,b}
3 process	D013 _{a,b}	D023 _{a,b}	D053 _{a,b}	/	/	/
4 process	D014 _{a,b}	D024 _{a,b}	D054 _{a,b}	/	/	/
5 process	D015 _{a,b}	D025 _{a,b}	D055 _{a,b}	/	/	/

Tableau 16 : Liste des échantillons de la série D.

La dernière série d'échantillons (Série PXXX_{a,b}-F), concerne les échantillons pré-amorphisés par implantation ionique de silicium.

Laser	KrF 30 ns (F=0,5 à 0,8 J.cm ⁻²)			XeCl 200 ns (F=1,0 à 1,5 J.cm ⁻²)		
Nb de tirs	Résine B154	Résine B200	Résine P509	Résine B154	Résine B200	Résine P509
1 tir	P011 _{a,b}	P021 _{a,b}	P051 _{a,b}	P101 _{a,b}	P201 _{a,b}	P501 _{a,b}
10 tirs	P012 _{a,b}	P022 _{a,b}	P052 _{a,b}	P102 _{a,b}	P202 _{a,b}	P502 _{a,b}
1 process	P013 _{a,b}	P023 _{a,b}	P053 _{a,b}	P103 _{a,b}	P203 _{a,b}	P503 _{a,b}
2 process	P014 _{a,b}	P024 _{a,b}	P054 _{a,b}	P104 _{a,b}	P204 _{a,b}	P504 _{a,b}

Tableau 17 : Liste des échantillons de la série P.

II) Paramètres optiques impactant le recuit laser

Certains paramètres ont un impact non négligeable sur le recuit laser. C'est ainsi que la réflectivité de la surface de l'échantillon, par exemple, va avoir un effet sur la quantité totale d'énergie réellement absorbée par l'échantillon soumis à une irradiation laser. Dans les paragraphes suivants, nous allons successivement traiter la réflectivité et de la réflectivité résolue dans le temps.

A) Évolution de la réflectivité avec le nombre de tirs

La figure suivante (Fig. 97), montre le résultat de la mesure de l'évolution de la réflectivité post-recuit du couple « silicium + film d'oxyde dopé » en fonction du nombre de tirs. Cette mesure a été effectuée par l'intermédiaire du même spectromètre que celui utilisé pour les mesures présentées précédemment (p. 116). Les résultats présentés ici sont ceux correspondants à une longueur d'onde de 308nm.

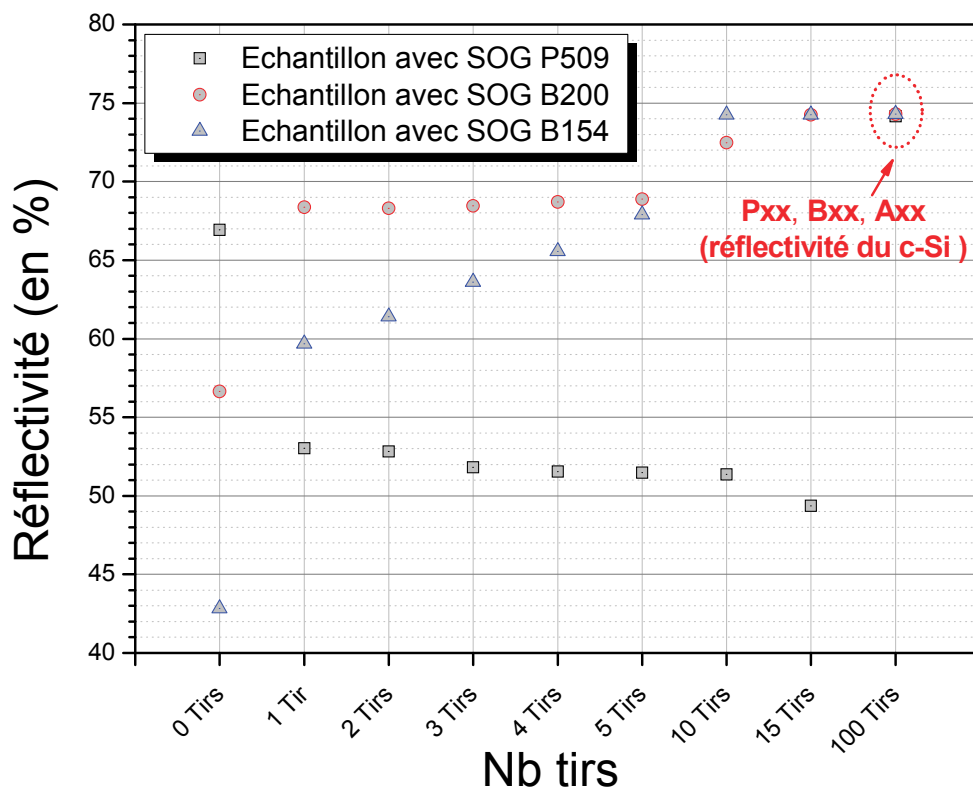


Fig. 97 : Évolution de la réflectivité post-recuit du couple silicium+film d'oxyde dopé en fonction du nombre de tirs

Nous observons sur cette figure, que mis à part pour les échantillons mettant en œuvre la résine P509, la tendance générale est à l'augmentation de la réflectivité de la surface du couple « silicium + film d'oxyde dopé », jusqu'à atteindre un maximum après 100 tirs, en la valeur de la réflectivité du silicium. Notons que cette valeur finale est celle correspondant à

du silicium peu dopé. Il est important de le noter puisque comme nous l'avons évoqué dans le chapitre premier (*cf. p.24*), des variations des paramètres optiques avec le niveau de dopage sont vérifiées.

Ces différences de réflectivité de la surface de l'échantillon doivent être gardées à l'esprit car elles auront une influence sur l'évolution générale des résultats en fonction du type de film mince d'oxyde dopé utilisé. Par exemple, nous verrons par la suite, qu'à densité d'énergie similaire, les résultats de l'analyse SIMS montreront une variation du profil en profondeur en fonction du type de SOG utilisé.

B) Mesure de la réflectivité in-situ

Il était intéressant, voir primordial de pouvoir mesurer la réflectivité résolue dans le temps TRR (*de l'anglais Time Resolved Reflectivity*) pendant les recuits laser. En effet rappelons-nous, comme évoqué dans les chapitres second et troisième, que la réflectivité évolue de façon notable entre le silicium à l'état solide, et sa forme liquide. Cette possibilité de la mesure in situ de la réflectivité transitoire était disponible sur le montage expérimental de la SOPRA. Nous avons monté un système équivalent à l'InESS, mais postérieurement à nos dernières expérimentations significatives.

1) Principe & mise en œuvre

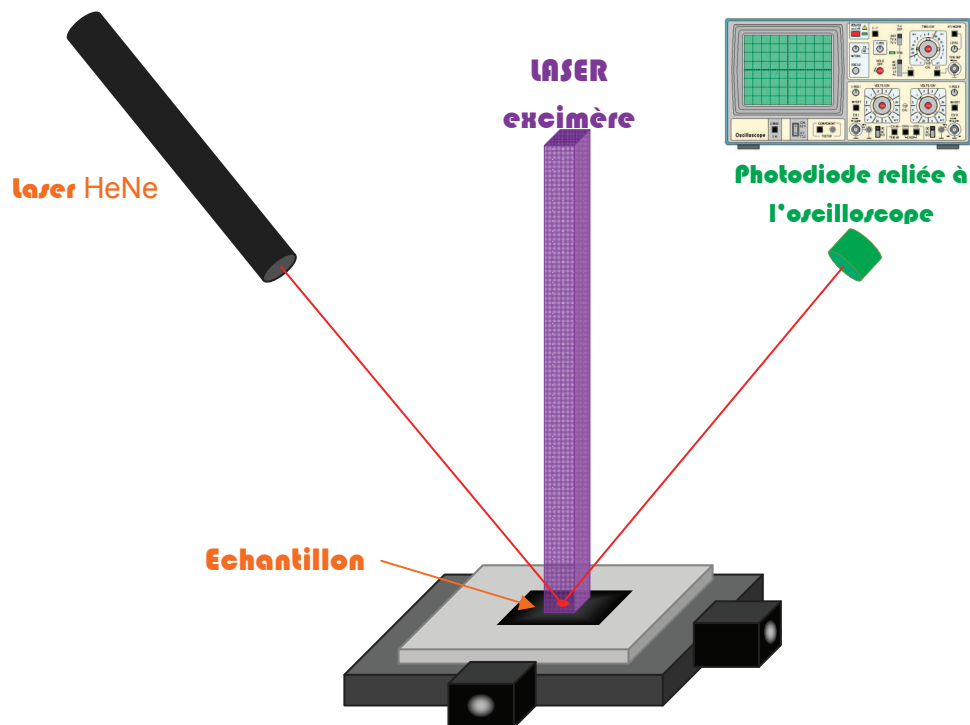


Fig. 98 : Schéma de principe du montage expérimental de réflectivité in-situ.

La figure visible sur la page précédente (*Fig. 98 p.125*) est une vue schématisée de l'installation permettant d'obtenir la réflectivité in-situ pendant le traitement laser. La mise en œuvre est assez simple puisqu'il s'agit d'utiliser un faisceau laser continu de type HeNe ($\lambda=632,8\text{ nm}$) de puissance 5 mW , couplé à une photodiode reliée à un oscilloscope rapide. Ce faisceau laser sonde vient frapper la surface de l'échantillon dans la zone cible de l'irradiation laser UV. Le couple photodiode-oscilloscope va alors permettre la mesure résolue dans le temps de l'intensité du faisceau HeNe réfléchi par la surface. La variation de l'intensité laser HeNe mesurée nous donnera une information sur la réflectivité de la surface de l'échantillon et donc sur son état (solide ou liquide).

2) Résultats & discussion

Les simulations numériques que nous avons développées dans le chapitre troisième, nous ont permis de déterminer l'énergie seuil de fusion du silicium cristallin et du silicium amorphe. La mesure in-situ de la réflectivité, nous a donc, compte tenu des variations de la réflectivité entre le silicium à l'état liquide et à l'état solide, permis de valider ce modèle de simulation. En effet, nous avons pu vérifier si les densités d'énergies utilisées pour le recuit laser étaient en mesure, ou non, de faire fondre la surface de l'échantillon.

La figure suivante (*Fig. 99*), montre la variation temporelle de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de la densité d'énergie du laser. Cette mesure est donc caractéristique de la réflectivité de l'échantillon.

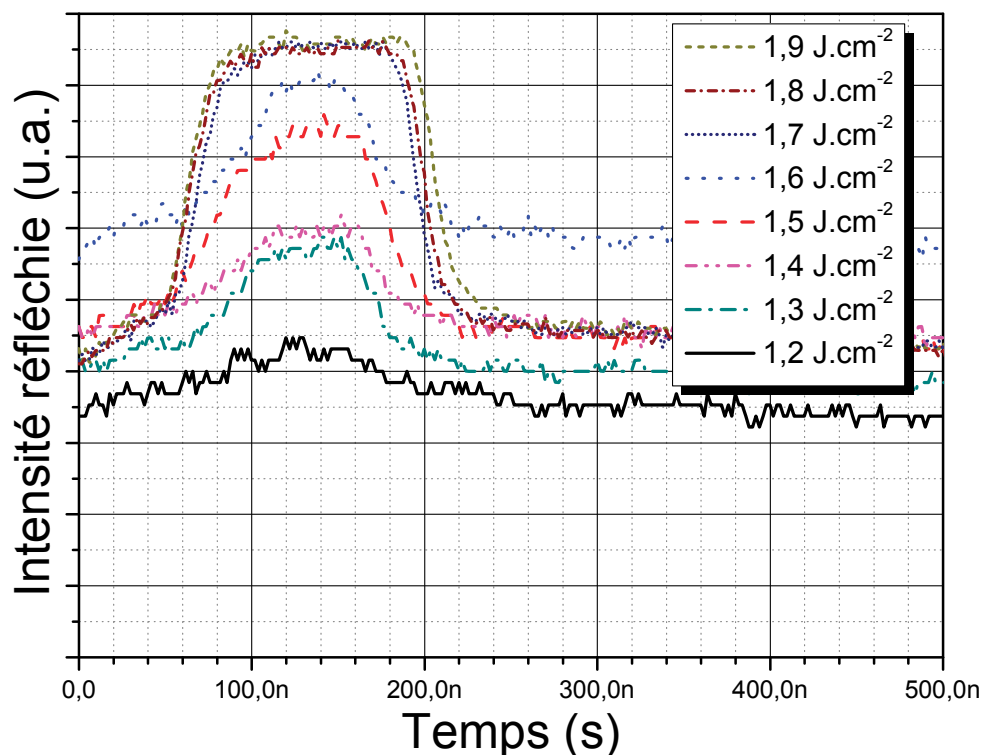


Fig. 99 : Variation temporelle de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de la densité d'énergie du laser.

On remarque sur cette figure qu'à $1,2 J.cm^{-2}$ (et surtout aux densités d'énergies inférieures) l'intensité réfléchie est quasiment constante, la phase liquide du silicium n'est pas atteinte. Pour une fluence de $1,3 J.cm^{-2}$ on commence à voir une variation notable de la réflectivité au cours du temps. A mesure que l'on fait croître la densité d'énergie laser, on remarque une augmentation de la réflectivité jusqu'à atteindre $1,7 J.cm^{-2}$, valeur à partir de laquelle la réflectivité est à son maximum. On est donc certain, à partir de $1,7 J.cm^{-2}$, d'être dans un processus de fusion du silicium. Notons aussi que la largeur de ce « pic de réflectivité » est caractéristique du temps de fusion.

La figure suivante (**Fig. 100**), montre la variation temporelle de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction du niveau de dopage de l'échantillon.

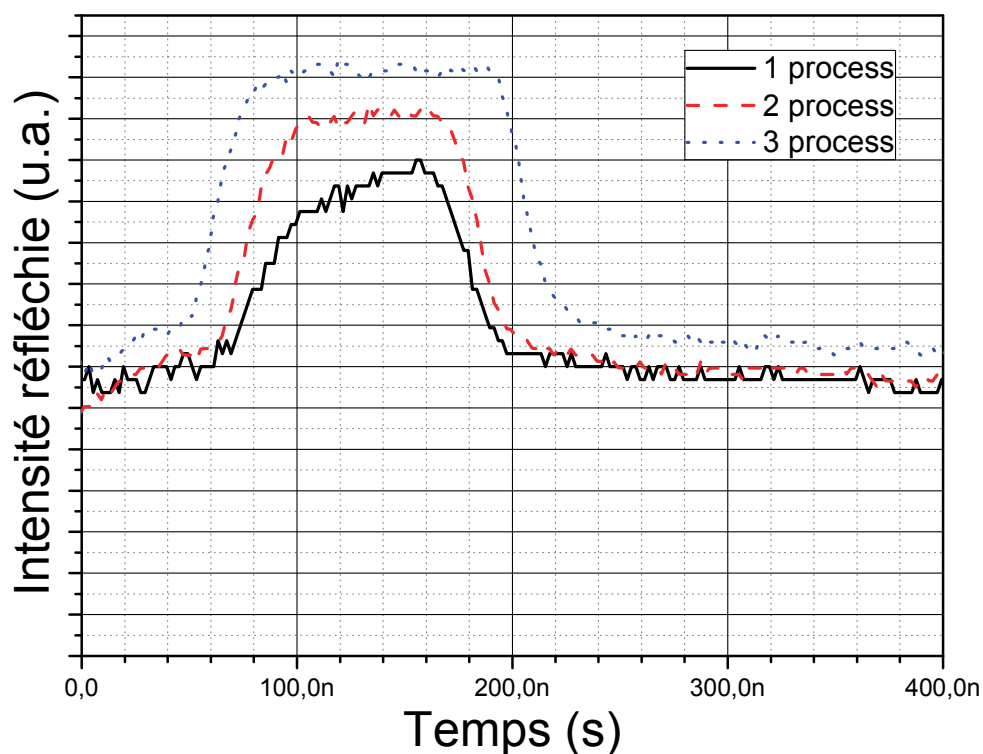


Fig. 100 : Variation temporelle de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction du niveau du dopage de l'échantillon.

Nous avons, pour obtenir ces résultats pratiqué un recuit mono-tir à $1,7 J.cm^{-2}$ sur des échantillons ayant préalablement subi 1, puis 2 et enfin 3 processus de dopage laser (dépôt du film mince plus recuit laser). Nous avons ainsi obtenu trois échantillons contenant en leur maille cristallographique respective, une quantité différente d'espèces dopantes. Nous avons ainsi pu vérifier que, comme nous l'avons évoqué précédemment (*cf. p.24*), des variations des paramètres optiques avec le niveau de dopage sont notables. Cette variation de la réflectivité va donc influencer les résultats pour des processus multi-tirs, comme nous le vérifierons plus loin lors des caractérisations SIMS (*cf. p.143*).

III) Caractérisation des échantillons obtenus par dopage laser du silicium

Une fois les échantillons réalisés, reste à les caractériser. Nous allons, dans les pages qui suivent, présenter les moyens de caractérisation et les résultats obtenus. Nous traiterons, de prime abord, de la mesure RBS qui, en condition de canalisation, permet de donner une information précise sur la qualité cristalline des couches recuites. Nous enchaînerons avec la spectroscopie micro-Raman qui permet de connaître la composition chimique de la cible et qui nous informe aussi sur la qualité cristalline de l'échantillon. Nous présenterons ensuite la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) qui nous permettra de mettre en lumière le profil en profondeur des espèces dopantes. Pour finir, la méthode de caractérisation dite des 4 pointes nous renseignera sur les propriétés électriques des couches dopées.

A) Mesures RBS

1) Principe & mise en œuvre

Puisque nous avons recuit des échantillons préalablement amorphisés, il est intéressant de vérifier la qualité cristalline post recuit de ces derniers. En effet, rappelons-nous que le recuit laser en phase liquide a induit un processus de fusion–recristallisation du substrat. Pour quantifier la qualité cristalline du substrat, nous avons utilisé la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford dont l'acronyme est RBS (*de l'anglais Rutherford Backscattering Spectrometry*). Cette technique d'analyse chimique nous renseigne assez précisément sur la composition atomique au voisinage de la surface du matériau. Par le fait de la canalisation des ions incidents, on obtient un renseignement sur l'état de cristallisation de la cible.

Cette technique consiste, en fait, à bombarder l'échantillon sujet d'analyse par un faisceau de particules légères (des noyaux d'hélium) monocinétiques dont l'énergie est de l'ordre du MeV. Ces particules incidentes interagissent alors avec les atomes (plus lourds) de la surface du matériau cible et une partie d'entre elles subissent un phénomène de rétrodiffusion élastique qui les amènent vers la surface de l'échantillon. L'analyse des données du spectre d'énergie de ces particules rétrodiffusées nous renseigne sur plusieurs points :

- La nature des atomes présents dans la cible : la perte d'énergie de la particule incidente étant une fonction de la masse atomique de l'élément avec lequel elle a interagit.
- La répartition des atomes de la cible : la perte d'énergie de la particule incidente qui a été rétrodiffusée après avoir traversé une certaine épaisseur de la cible est caractéristique de la profondeur atteinte et du type d'atomes rencontrés.
- La structure cristalline de la cible : Si on est dans les conditions de canalisation.

Explicitons la notion de canalisation. Si la condition de canalisation n'est pas remplie, les particules incidentes, arrivent sur l'échantillon sans qu'il ne soit tenu compte des axes cristallographiques. Dans les conditions de canalisation, par contre, l'échantillon est positionné de telle sorte que l'angle du faisceau incident, coïncide avec l'axe cristallographique principal du matériau cible. Il se produit alors un phénomène de guidage, appelé « canalisation » des ions incidents entre les plans atomiques. Sur la figure suivante (**Fig. 101**) est visible une représentation schématisée de la technique RBS montrant l'échantillon et les différentes interactions en condition de canalisation ou de dé-canalisation.

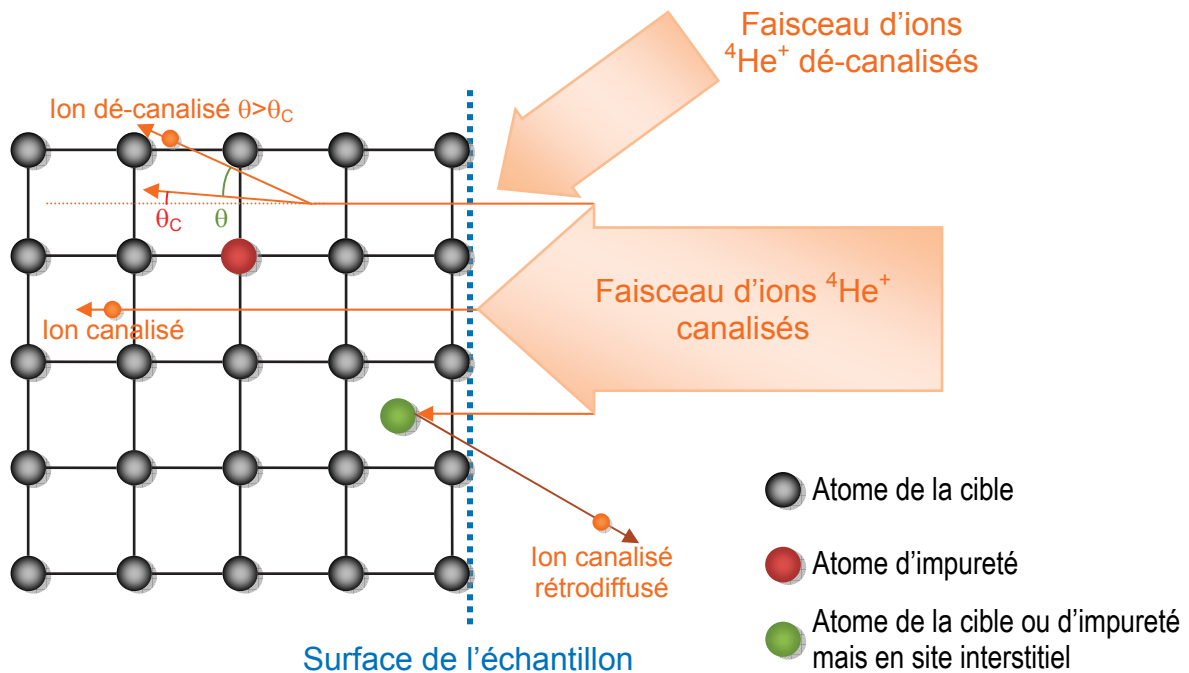


Fig. 101 : Schémas de principe de la technique RBS montrant l'échantillon et les différentes interactions en condition de canalisation ou de dé-canalisation

La particule peut quitter le « canal » si l'angle θ entre sa trajectoire et l'axe de la direction de l'axe cristallin est supérieur à un angle critique θ_c tel que :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{U(r_{\min})}{E}} \quad (\text{Eq. 124})$$

Où E est l'énergie de la particule, et r_{\min} la distance minimale d'approche qui correspond à l'amplitude des vibrations atomiques. En fait, l'interaction d'une particule canalisée avec son guide, formée par les atomes du réseau, peut être vue comme l'interaction d'une particule chargée avec un potentiel continu $U(r)$ où r est la distance séparant la particule de la rangée d'atomes avec laquelle elle peut interagir.

L'expression de $U(r)$ est donnée par :

$$U(r) = Z_1 \cdot Z_2 \cdot \frac{e^2}{d} \cdot \ln \left(\left(\frac{C \cdot a}{r} \right)^2 + 1 \right) \quad (\text{Eq. 125})$$

Avec :

- e : La charge élémentaire de l'électron.
- C : une constante environ égale à $\sqrt{3}$.
- a : le rayon d'écrantage de Thomas-Fermi.
- Z_X : Le numéro atomique.

Le rayon d'écrantage a de Thomas-Fermi est la distance d'écrantage du potentiel électrostatique du noyau par les électrons, mais en ne considérant que les électrons dont l'énergie est supérieure à l'énergie de Fermi.

Dans les conditions de canalisation, la plupart des ions sont canalisés et ne sont rétrodiffusés que par le fait de leur interaction avec des impuretés ou des atomes du réseau en site interstitiel. La quantité d'atomes situés hors des sites réguliers du réseau cristallin est caractérisée par le rendement minimum X_{min} . Ce rendement correspond au rapport entre la hauteur H_{Si}^C du pic de silicium du spectre obtenu en condition de canalisation sur la hauteur H_{Si}^D du pic en condition de dé-canalisation. Soit :

$$X_{min} = \frac{H_{Si}^C}{H_{Si}^D} \text{ en \%} \quad (\text{Eq. 126})$$

On peut donc en déduire que plus X_{min} est petit, meilleur est l'état cristallin dans le réseau du matériau sujet d'analyse.

L'appareillage visible sur le schéma de la page suivante ([Fig. 102 p.131](#)) est essentiellement constitué d'une source d'ions, d'un accélérateur de particules, d'un secteur magnétique servant de séparateur de masse, d'un système de focalisation constitué de quadrupôles magnétiques, et d'un détecteur à barrière de surface. On trouve aussi des diaphragmes, un goniomètre et un ampli.

Les principaux avantages de l'analyse RBS sont :

- Méthode non destructive,
- Analyse structurale possible (en conditions de canalisation).

Les inconvénients sont :

- Installation coûteuse,
- Limitation aux éléments lourds,
- Faible résolution spatiale.

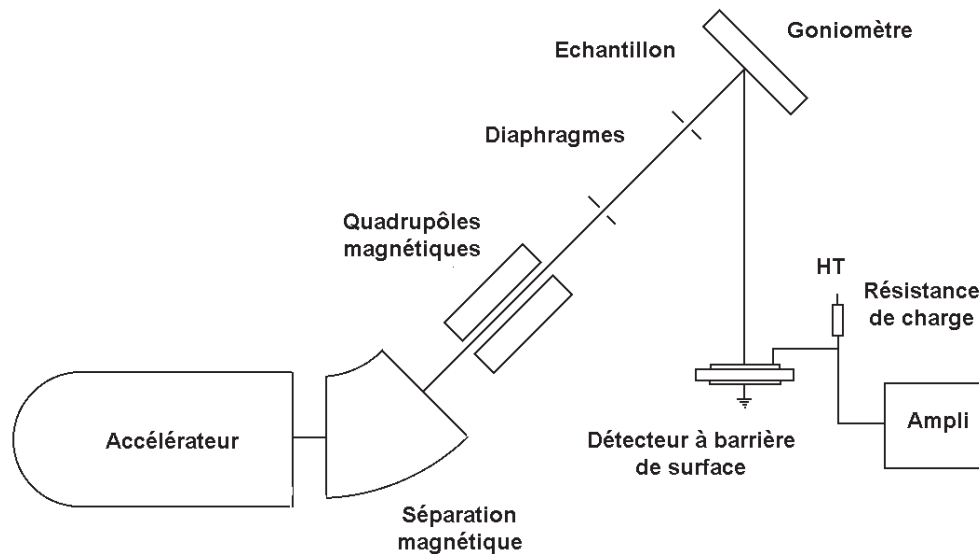


Fig. 102 : Dispositif de mesure RBS

Sur la figure suivante (*Fig. 103*), est visible le schéma du montage expérimental. La mesure a été effectuée à l'aide d'un faisceau d'hélium 4 fois ionisé et à une énergie de 2 MeV, Avec un angle de rétrodiffusion θ de 98° .

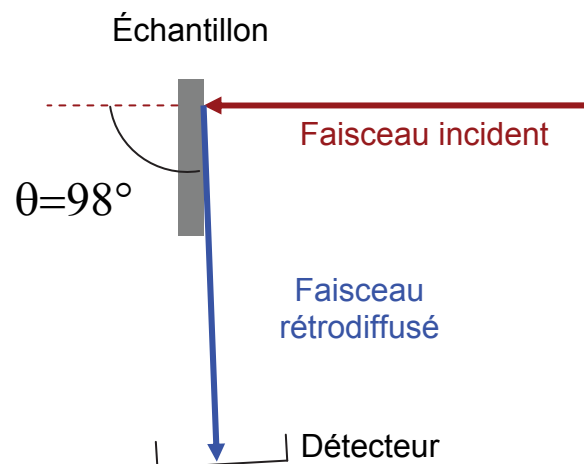


Fig. 103 : Schéma des conditions expérimentales de la mesure RBS.

2) Résultats & discussion

Nous avons effectué les mesures sur le substrat *P* de Si-cristallin, le substrat *P* de Si-amorphisé et sur les échantillons : $400 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$; $500 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$; $600 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$ et $700 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$. Les résultats des mesures ont été en partie reportés sur la figure suivante (**Fig. 104**).

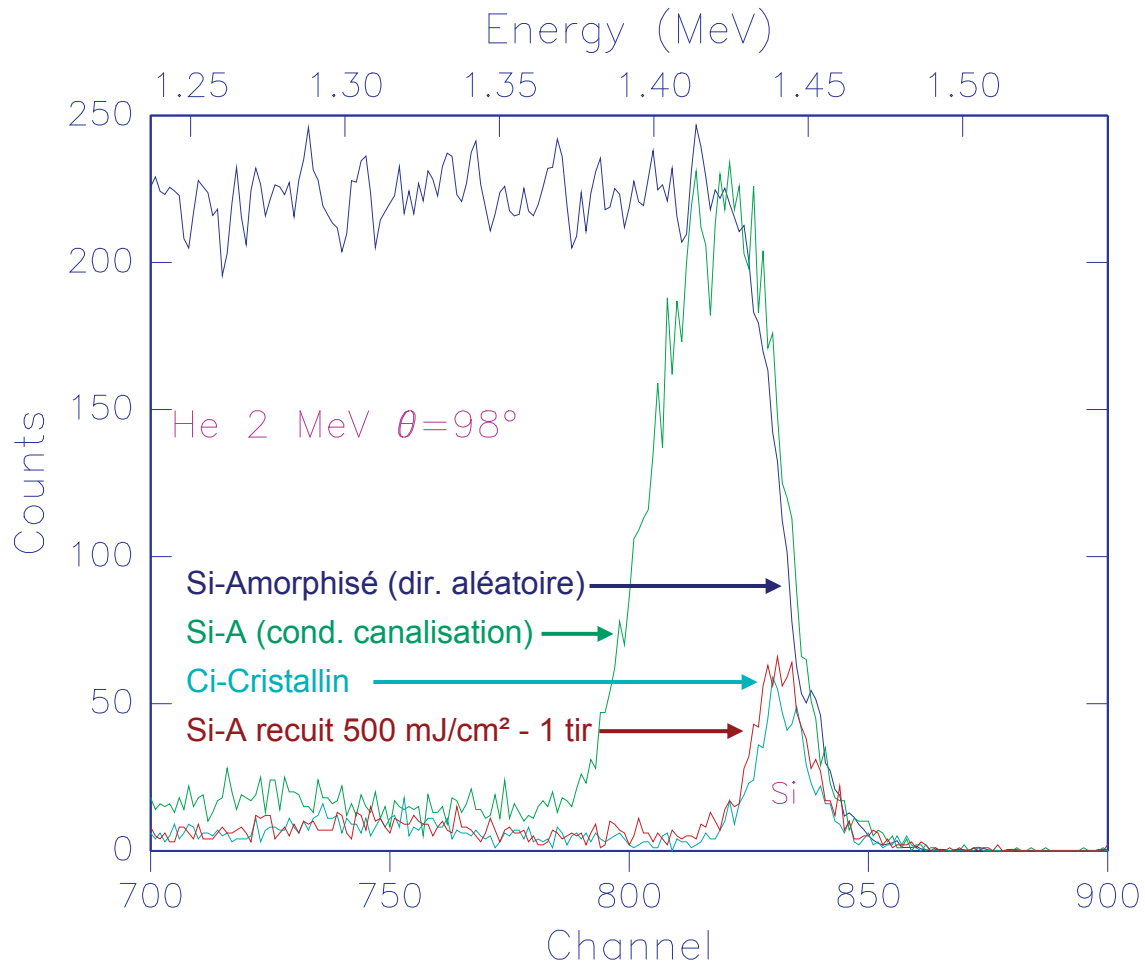


Fig. 104 : Résultats des mesures RBS sur les échantillons pré-amorphisés puis recuits.

On remarque clairement sur cette figure que la recristallisation a déjà été correctement effectuée pour le recuit à $500 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$ d'une cible de silicium pré-amorphisée. Conditions de recuit qui correspondent à un processus de recuit en phase liquide. Il y a donc bien eu, accompagnée par le front de solidification, une ré-épitaxie de la zone amorphisée par implantation ionique. Pour les échantillons recuits avec des fluences supérieures nous n'avons bien évidemment pas remarqué d'évolution notable, c'est pourquoi dans un souci de lisibilité de la figure nous ne les y avons pas fait apparaître.

B) Mesures au micro-Raman

1) Principe & mise en œuvre

Lorsque la surface d'un matériau est illuminée avec une lumière monochromatique de fréquence ω_i , la majeure partie de cette lumière est réfléchiée. Une autre partie est diffusée omni-directionnellement. On distingue deux cas :

- Les photons diffusés ont la même fréquence que les photons incidents : C'est la diffusion dite élastique de la lumière, encore appelée diffusion « Rayleigh », du physicien anglais John William Strutt Rayleigh (1842-1919) qui en a fait la découverte. Dans ce cas, la longueur d'onde est très supérieure à la taille des particules diffusantes.
- Les photons diffusés n'ont pas la même fréquence que les photons incidents : Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, la diffusion du photon est alors dite inélastique, ou encore appelée « diffusion Raman » du physicien indien Chandrashekhara Venkata Râman (1888-1970) qui est à l'origine de cette découverte. Ce changement de fréquence peut être dû aux vibrations du cristal ou de la molécule, aux excitations magnétiques et à d'autres phénomènes... Il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'une quasi particule, un phonon optique. La mesure de ce décalage permet de remonter à certaines propriétés du milieu, c'est la spectroscopie Raman.

On parle de diffusion Raman du premier ordre lorsque le photon incident interagit avec un seul phonon et du deuxième ordre lorsqu'il interagit avec deux phonons. Lors de la diffusion Raman du premier ordre, le photon incident de fréquence ω_i et de vecteur d'onde \vec{k}_i , est absorbé par le matériau avec génération d'une paire électron trou, on distingue:

- Le décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge avec la création d'un phonon.
- Le décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu avec l'absorption d'un phonon.

Lorsque le cristal retourne à son état initial, un photon de fréquence ω_r et de vecteur d'onde \vec{k}_r est émis tel que :

$$\hbar\omega_r = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_p \quad (\text{Eq. 127})$$

Et

$$\vec{k}_r = \vec{k}_i \pm \vec{k}_p \quad (\text{Eq. 128})$$

Dans cette expression, résultat de la loi de conservation de l'énergie et de moments, le phonon de fréquence ω_p et de vecteur d'onde \vec{k}_p prend le signe « - » dans le cas de son annihilation et « + » dans le cas de sa création.

La description de l'appareillage et ses principales caractéristiques sont visibles sur le schéma ci-dessous (Fig. 105). La principale limitation de la méthode est la longueur de pénétration optique, qui détermine l'épaisseur observée.

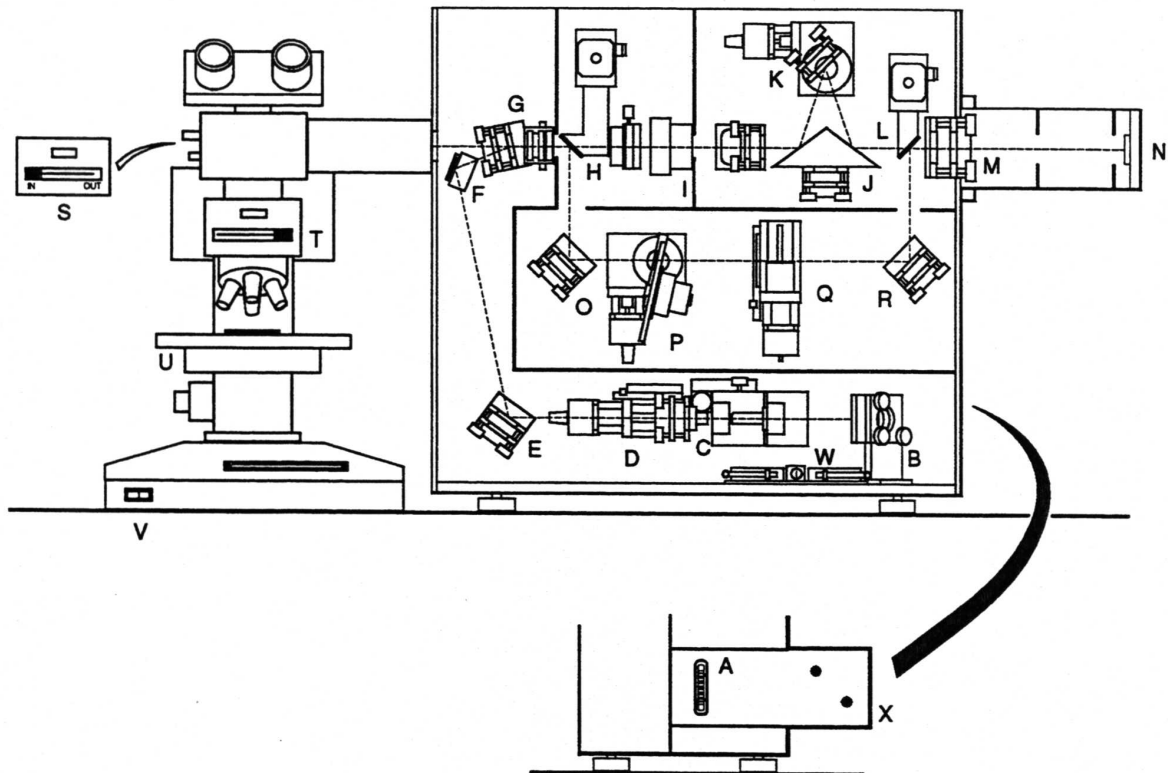


Figure 1.2 Raman microscope main assemblies

Key

- | | |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| A laser attenuation filter wheel | M focusing lens |
| B laser alignment mirror | N CCD chip |
| C objective lens and 10 μm pinhole | O adjustable mirror |
| D spot focus adjustment lens (x4 objective) | P filter disc and drive motors |
| E adjustable mirror | Q Fabry-Perot etalon filter |
| F fixed mirror | R adjustable mirror |
| G dichroic beam splitter (holographic notch filter) and polariser | S laser light mirror control |
| H wedge mirror | T white light 50:50 beam splitter control |
| I spatial filter | U mechanical stage |
| J isosceles triangular mirror | V on/off switch for white light |
| K grating | W interlock switches and defeat key-switch |
| L wedge mirror | X delivery optics tube containing alignment mirror |

Fig. 105 : équipement micro-Raman disponible à l'InESS.

Le dispositif expérimental dont nous disposons est constitué d'un spectroscopie micro-Raman relié à un PC pour le traitement des données. Un microscope permet de focaliser le faisceau laser HeNe de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$.

Les principales caractéristiques de ce spectroscopie micro-Raman sont :

- Résolution spectrale de ± 1 cm (Range : $200 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- Résolution spatiale est $1 \mu\text{m}$ (Laser HeNe 25mW)
- Détection s'opérant sur un capteur CCD de 576×384 pixels.

2) Résultats & discussion

Nous avons effectué ces mesures au Micro-Raman sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures RBS. Substrat Si P dopé N (résine phosphore 509) avec recuits tel que $400 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$; $500 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$; $600 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$ et $700 \text{ mJ.cm}^{-2} - 1 \text{ tir}$..

Compte tenu du type de matériau et de la longueur d'onde du laser, donc de la longueur de pénétration optique, nous avons de prime abord vérifié si il nous était possible de visualiser la zone qui nous intéresse, à savoir celle s'étendant jusqu'à une profondeur de l'ordre de (22 nm) 220 \AA , zone correspondant à celle préalablement amorphisée sur nos échantillons. Le coefficient d'absorption α du silicium à la longueur d'onde du laser utilisé (HeNe : $\lambda = 632,8$ nm) est de l'ordre de : $\alpha = 4.10^3 \text{ cm}^{-1}$, on peut donc en déduire la longueur de pénétration optique δ comme suit :

$$\delta = \alpha^{-1} = 2,5 \mu\text{m} \quad (\text{Eq. 129})$$

Nous déduisons de ce résultat que la zone à laquelle nous nous intéressons est « invisible » par cette méthode.

Les résultats visibles sur la figure page suivante (*Fig. 106 p.136*), sont donc donnés à titre uniquement qualitatif et ne donnent pas une mesure précise de l'état de recristallisation. En fait, la zone amorphisée agit un peu comme un masque plus ou moins « opaque » selon l'état de recristallisation de cette dernière. C'est ce que l'on observe. Partant de cette analyse, on remarque aisément que la recristallisation est d'autant meilleure que la densité d'énergie est élevée. L'intensité diffusée est plus grande = « masque moins opaque » = meilleure recristallisation à mesure que la densité d'énergie augmente. Mais restons prudents sur cette interprétation.

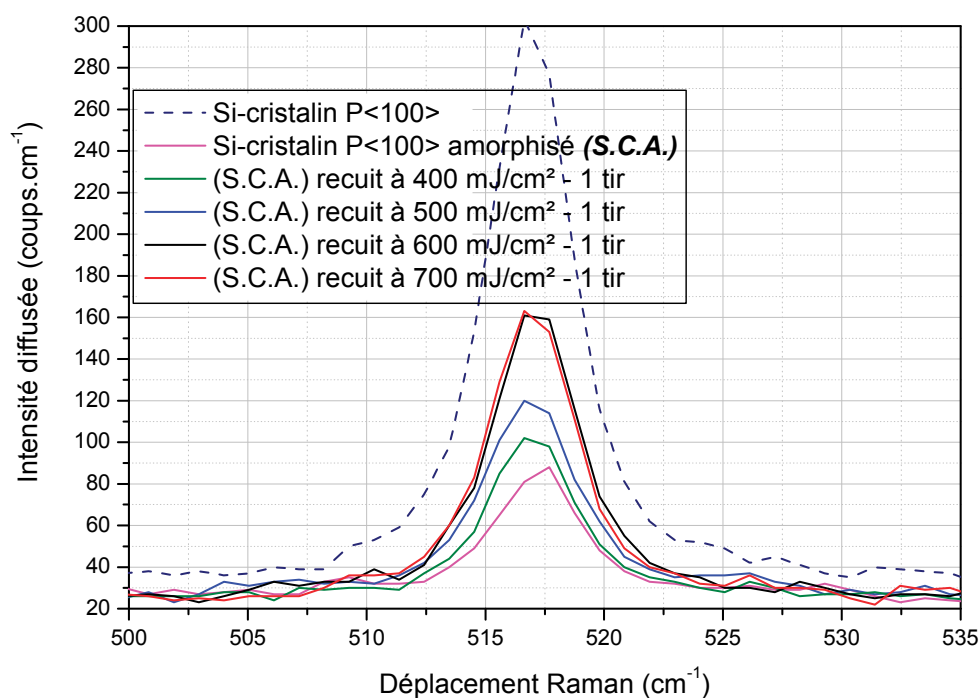


Fig. 106 : Résultat de la spectroscopie Raman des échantillons pré-amorphisés puis recuits, comparés à la mesure effectuée sur du silicium cristallin.

C) Profils SIMS des jonctions

1) Principe et mise en œuvre

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) (*de l'anglais Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une méthode de caractérisation dite « chimique » qui repose sur l'analyse « en masse » de particules ionisées émises lorsque la surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'ions primaires de faible énergie (quelques keV). Elle permet de déterminer la teneur en impuretés de l'échantillon. En effet, le SIMS, qui est une méthode d'analyse destructive, « creuse » un cratère dans l'échantillon, c'est cette propriété qui est utilisée pour pouvoir obtenir un profil de distribution en profondeur des impuretés que nous avons incorporé dans nos échantillons.

Le principe de la mesure visible sur le schéma de la page suivante ([Fig. 107 p.137](#)) consiste donc en le bombardement de l'échantillon avec des particules élémentaires : des ions de faible énergie. L'échantillon subit alors une abrasion des couches superficielles : les espèces secondaires produites de la sorte sont essentiellement constituées d'espèces neutres ; les ions secondaires, eux, ne représentent qu'une faible partie. Les ions secondaires sont alors collectés avant d'être injectés dans un séparateur de masse qui va « filtrer » les différentes espèces selon leur rapport masse/charge, pour être finalement détectés. L'ensemble de la « mesure » est évidemment effectué sous vide !

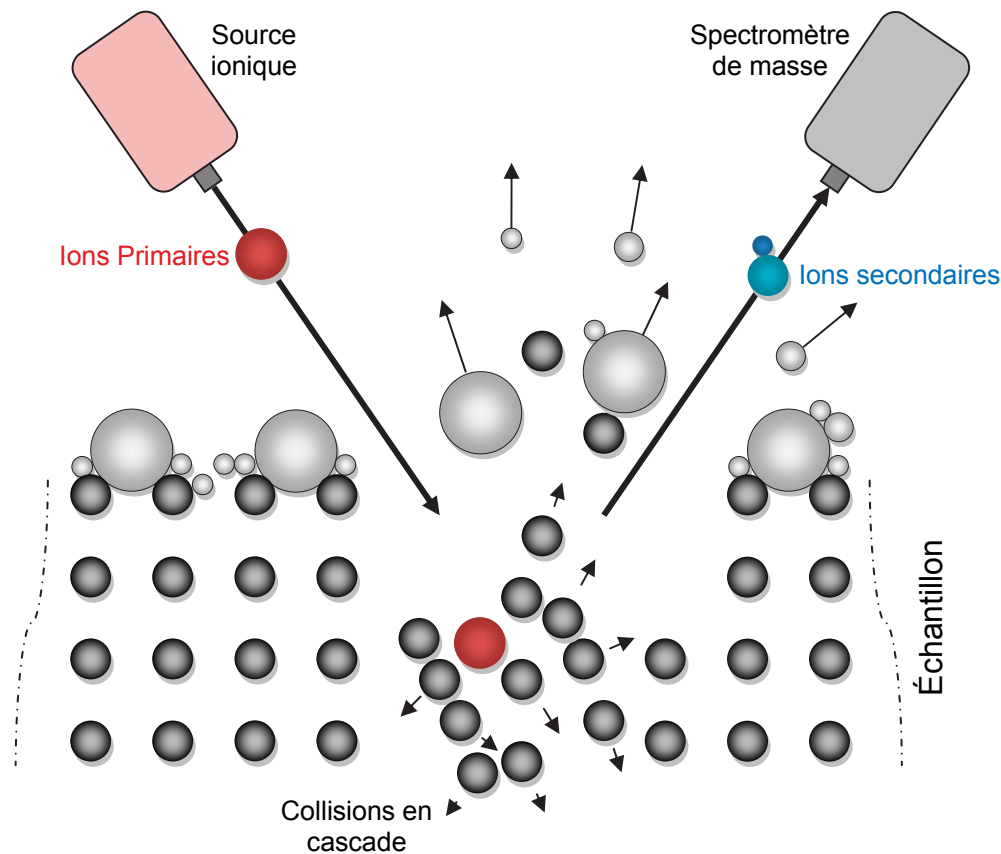


Fig. 107 : Principe su SIMS.

L'appareillage est essentiellement constitué d'un canon à ions, d'un spectromètre de masse et d'un détecteur, le tout placé sous vide. Le canon à ions est lui-même constitué de plusieurs éléments :

- La source d'ions : Source Nielsen, duoplasmatron ou source à ionisation de surface, selon le type d'ions utilisés,
- Le système de focalisation : Lentilles électrostatiques,
- Un filtre en énergie et un piège à neutres,
- Un système de balayage.

Le spectromètre de masse, est quant à lui, essentiellement de trois types. Soit un jeu de quadropôles électrostatiques, soit un secteur magnétique, soit un spectromètre à temps de vol. Le détecteur, lui, est à dynodes ou de type channeltron.

La figure visible sur la page suivante () présente l'instrument disponible à L'InESS, et dont nous avons fait usage pour une grande partie de nos mesures SIMS. Les mesures les plus délicates ont été effectuées sur un appareil à plus forte résolution à l'INSA Lyon à l'INL par l'équipe de Jean-Claude Dupuy.

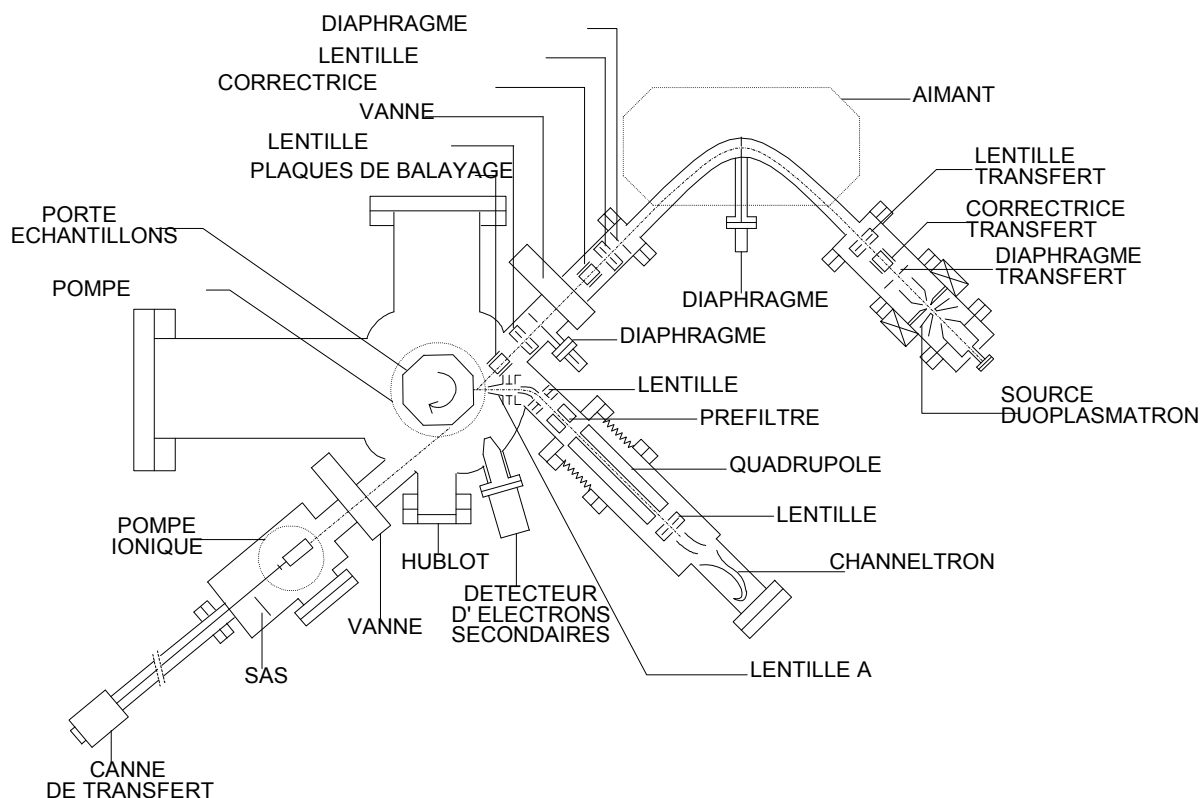


Fig. 108 : Microsonde RIEBER MIQ 156, disponible à l'InESS.

En termes de performance le SIMS jouit d'une excellente détectabilité, puisqu'il peut détecter tous les éléments y compris l'hydrogène. Concernant la limite de détection, elle dépend non seulement de la sensibilité pratique mais est aussi conditionnée par le bruit de fond.

Les principaux avantages du SIMS sont :

- une bonne sensibilité,
- une bonne résolution latérale et en profondeur,
- et la possibilité de déterminer un profil d'impuretés contenues en faibles proportions dans un matériau très pur. (quelques ppm voir quelques ppb)

Bien évidemment à cela s'ajoutent quelques inconvénients tels que :

- les problèmes d'interférences de masses,
- l'analyse des isolants,
- la quantification difficile
- et surtout le fait que la méthode soit destructive.

2) Résultats et discussion

Ce mémoire de thèse n'ayant pas vocation à être un catalogue de spectres SIMS, ne seront présentés dans les pages qui suivent que les résultats les plus significatifs. Mais les discussions reflètent évidemment l'ensemble des résultats obtenus durant cette étude.

a) Influence de la densité d'énergie

La figure suivante (**Fig. 109**), présente les profils SIMS de distribution en profondeur de l'espèce dopante dans le silicium en fonction de la densité d'énergie laser, à nombre de tirs constant. Le laser utilisé est le Lambda Physik EMG 201 en fonctionnement KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$ et $\tau_{imp} = 30 \text{ ns}$). La tendance générale que l'on remarque est que lorsque la fluence augmente on a un accroissement de la profondeur de jonction x_j et de la concentration des dopants en surface. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'accroissement de la fluence du laser a pour conséquence l'augmentation de la profondeur fondue et du temps de fusion. L'allure des profils est à tendance rectangulaire, ceci s'explique par le fait que l'on soit dans le cas d'un traitement en phase liquide. En effet, comme nous l'avons expliqué dans les chapitres précédents, la diffusion des dopants en phase liquide, se fait beaucoup plus rapidement qu'en phase solide. La longueur de diffusion de l'espèce dopante est donc, durant la fusion du matériau, beaucoup plus élevée qu'en phase solide. Il s'en suit que la diffusion en phase solide est négligeable devant celle en phase liquide. La profondeur de la jonction formée par dopage laser, est donc directement impactée, et même limitée, par la profondeur fondue.

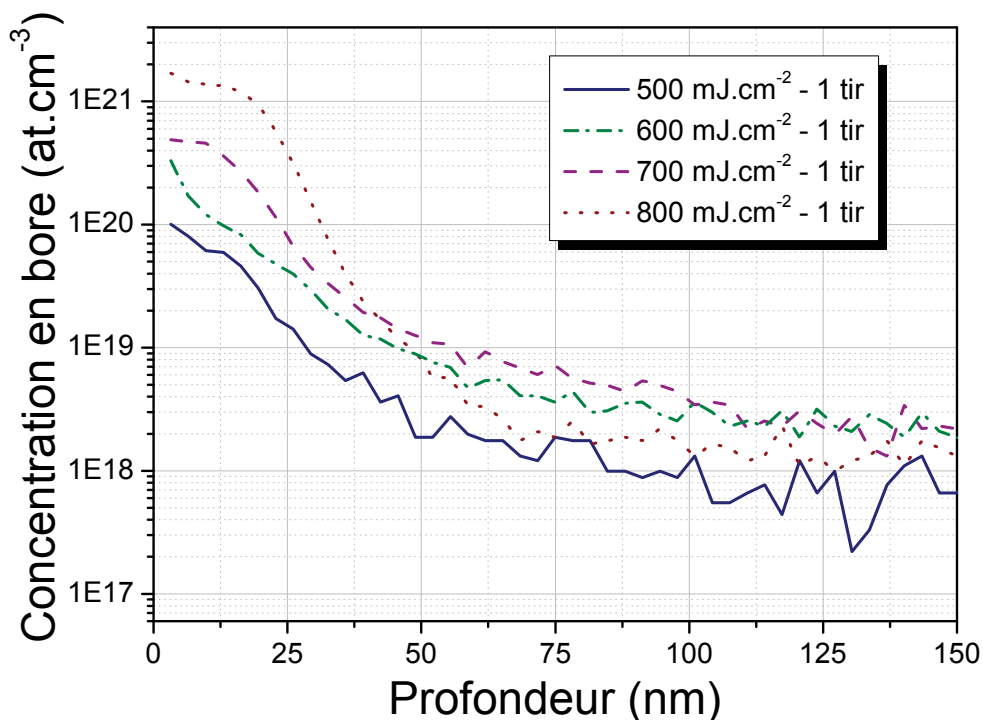


Fig. 109 : Profils SIMS de Si-C type N dopé P (Bore) en fonction de la fluence du LASER à nombre de tirs constant (1 tir) – Laser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$ et $\tau_{imp} = 30 \text{ ns}$).

Notons que la profondeur fondue est contrôlée, comme explicité dans le chapitre troisième, par la densité d'énergie laser. Ajoutons, que la nature hors équilibre thermodynamique de ce dopage laser, est un facteur limitant de la ségrégation des dopants à l'interface solide-liquide ce qui permet l'obtention de profils uniformes en impuretés sur toute la zone fondue. C'est ainsi que l'on obtient ces jonctions minces, au profil abrupt et aux concentrations supérieures à celles prévues par la solubilité limite.

Sur la figure suivante (**Fig. 110**), sont représentés les profils SIMS de distribution en profondeur de l'espèce dopante dans le silicium en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de tirs. Le laser utilisé est le SOPRA VEL 15 XeCl ($\lambda = 308 \text{ nm}$ et $\tau_{imp} = 200 \text{ ns}$). Comparons cette figure à la précédente (**Fig. 109 p.139**) et intéressons-nous à l'effet de la durée de l'impulsion. Tout d'abord, nous pouvons y remarquer la confirmation des résultats de simulation en nous rendant compte que la densité d'énergie nécessaire pour atteindre le seuil de fusion est bien supérieure avec le pulse long (200 ns) (**Fig. 110**), qu'avec le pulse court (30 ns) (**Fig. 109 p.139**).

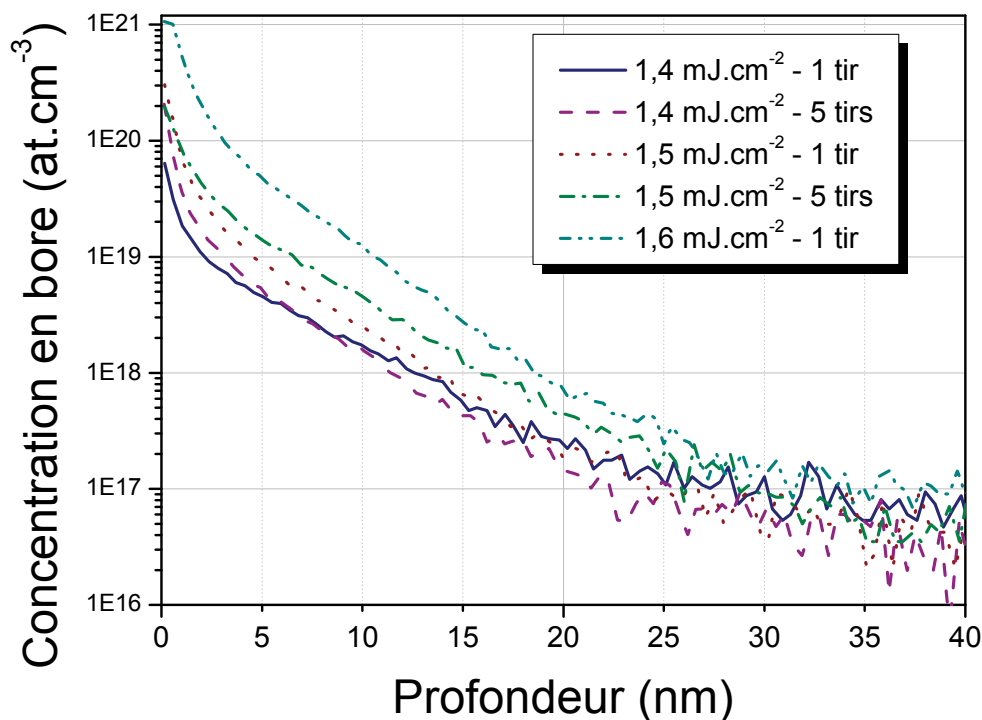


Fig. 110 : Profils SIMS de Si-C type N dopé P (Bore) en fonction de la fluence du LASER et du nombre de tirs – Laser SOPRA XeCl ($\lambda = 308 \text{ nm}$ et $\tau_{imp} = 200 \text{ ns}$).

Notons que l'utilisation d'un pulse long a permis de diminuer « l'énergie relative » (rapport fluence laser / durée du pulse) et donc, de fondre moins profondément. Il s'en suit l'obtention de profils de dopants plus minces puisque de l'ordre de 10 à 20 nm de profondeur (à $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) pour les profils obtenus avec le laser 200 ns , comparativement à la centaine de nanomètres pour les profils obtenus avec le laser 30 ns .

b) Influence du nombre de tirs

Le graphique suivant (**Fig. 111**), présente les profils SIMS de distribution en profondeur de l'espèce dopante dans le silicium à densité d'énergie laser constante, en fonction du nombre de tirs. Le laser utilisé est le Lambda Physik EMG 201 en fonctionnement KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$ et $\tau_{imp} = 30 \text{ ns}$). Cette figure met en évidence que l'augmentation du nombre de tirs engendre une extension notable de la profondeur x_j des jonctions, et ce, sans qu'il n'y ait d'augmentation de la concentration de dopants en surface. En fait, on remarque même une légère diminution de la concentration en surface, vraisemblablement due à l'appauvrissement de la source de dopants. Cet étalement en profondeur du profil de distribution du dopant est dû au mécanisme de diffusion en phase liquide.

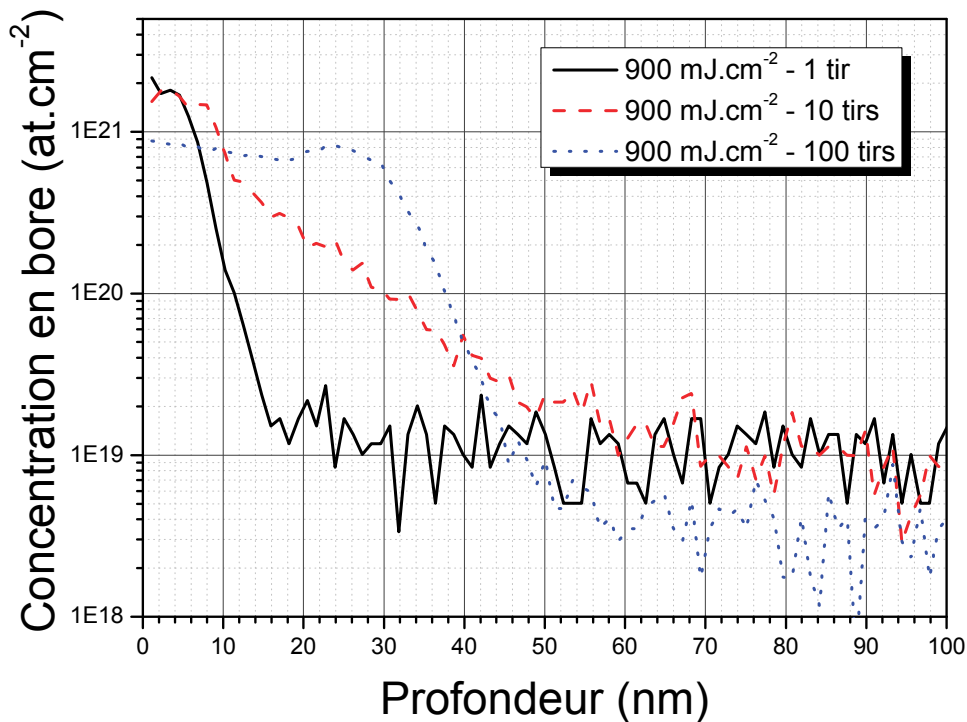


Fig. 111 : Profils SIMS de Si-C type N dopé P (Bore) en fonction du nombre de tirs à fluence LASER constante – Laser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$ et $\tau_{imp} = 30 \text{ ns}$).

c) Influence de l'épaisseur du film

Pour modifier l'épaisseur du film d'oxyde dopé, nous avons répété deux, puis trois fois l'étape de dépôt de résine par centrifugation. Les épaisseurs mesurées par profilométrie et par interférométrie 3D sont d'environ 160 nm pour l'épaisseur simple, 330 nm pour l'épaisseur double et 500 nm pour l'épaisseur triple.

Sur la figure visible en page suivante (**Fig. 112 p.142**), sont représentés les profils SIMS de distribution en profondeur de l'espèce dopante dans le silicium, à densité d'énergie laser et nombre de tirs constants, en fonction de l'épaisseur du film mince d'oxyde dopé. Le laser utilisé est le SOPRA VEL 15 XeCl ($\lambda = 308 \text{ nm}$ et $\tau_{imp} = 200 \text{ ns}$).

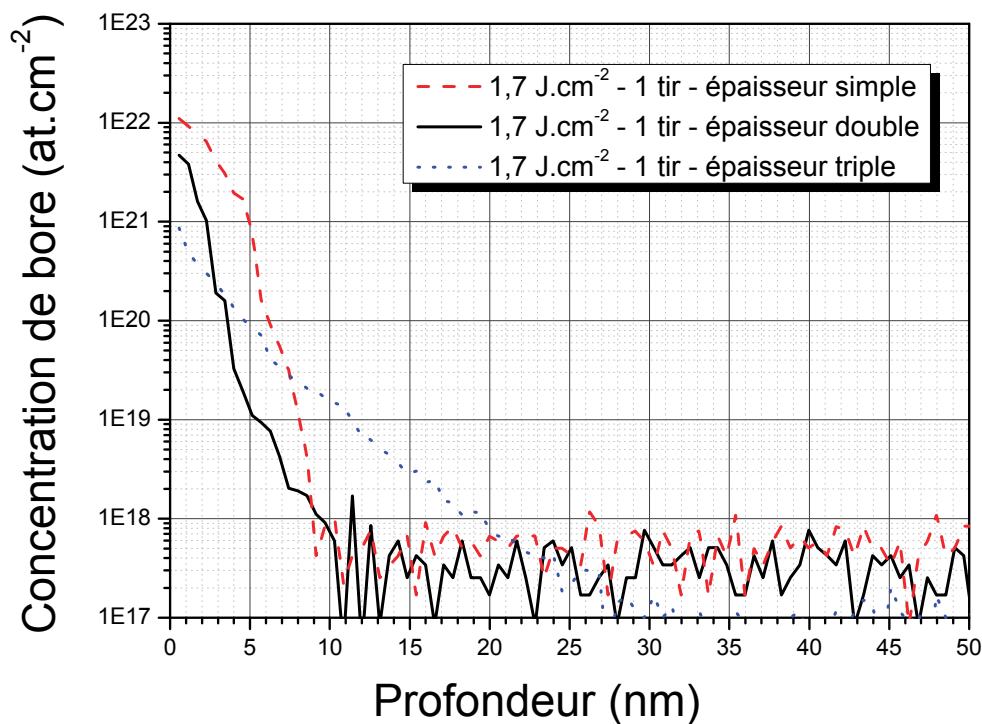


Fig. 112 : Profils SIMS de Si-C type N dopé P (Bore B200) en fonction de l'épaisseur du film d'oxyde dopé à fluence et nombre de tirs constants – Laser XeCl ($\lambda=308\text{ nm}$ et $\tau_{imp}=200\text{ ns}$).

On peut remarquer sur ce graphique, que l'épaisseur du film mince d'oxyde dopé a une influence sur la concentration de dopant en surface puisque dans les mêmes conditions de recuit, elle croît d'environ $1.10^{21}\text{ at.cm}^{-2}$ à $1,1.10^{22}\text{ at.cm}^{-2}$.

d) Influence de dopages successifs

Dans cette phase d'expérimentation, nous avons répété sur les mêmes échantillons, et ce jusqu'à trois fois, le couple d'étapes technologiques « dépôt de résine puis recuit ».

Les résultats sont visibles sur le graphique (**Fig. 113 p.143**) page suivante, qui regroupe les profils SIMS de distribution en profondeur de l'espèce dopante dans le silicium, en fonction du nombre de process successifs à fluence et nombre de tirs constants – Laser KrF ($\lambda=248\text{ nm}$ et $\tau_{imp}=30\text{ ns}$).

La première remarque que l'on peut faire au regard des résultats présentés sur ce graphique, est que la répétition des process dépôt-recuit a une influence sur la concentration de dopant en surface. En effet, à mesure que le nombre de process successif est augmenté, la concentration de dopant en surface augmente. Elle passe ainsi d'environ $2.10^{21}\text{ at.cm}^{-2}$ au départ pour culminer à $1.10^{22}\text{ at.cm}^{-2}$ après deux traitements « dépôt-recuit » supplémentaires.

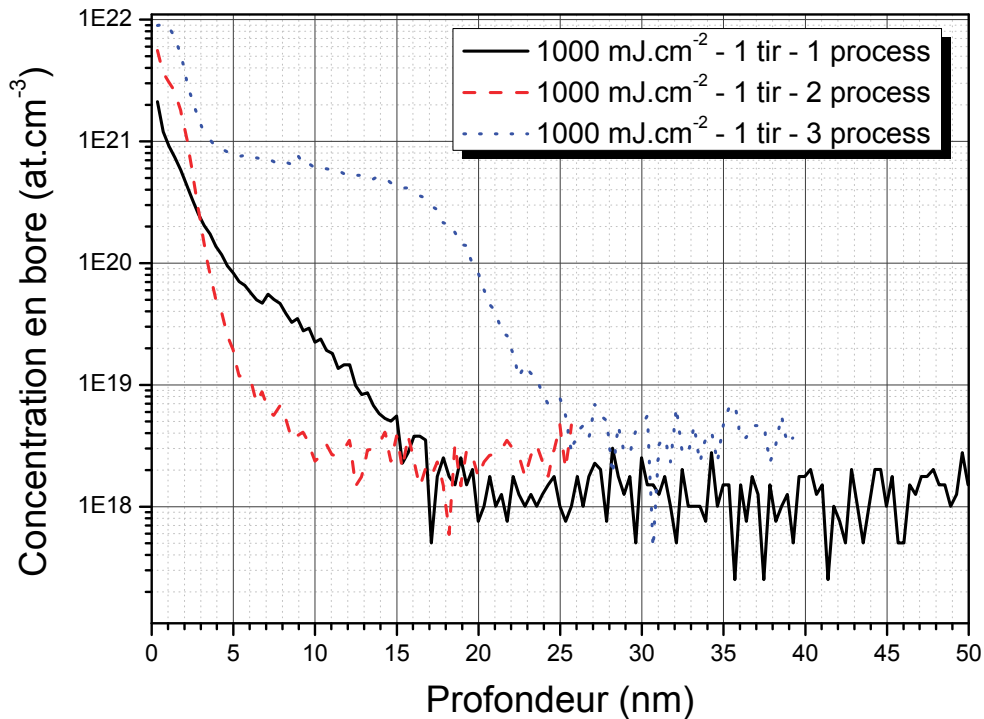


Fig. 113 : Profils SIMS de Si-C type N dopé P (Bore B154) en fonction du nombre de process successifs à fluence et nombre de tirs constants – Laser KrF ($\lambda=248$ nm et $\tau_{imp}=30$ ns).

Une autre conséquence de cette répétition de process est visible sur le graphique. Il s'agit de l'extension de la profondeur de jonction. En effet, à mesure que le nombre de process est augmenté, on remarque une augmentation de la profondeur de jonction. Cette augmentation de x_j est très marquée lors du troisième traitement. Alors qu'elle peut, dans le cas des essais multi-tirs, s'expliquer par l'augmentation de la profondeur fondue en raison de l'apport répété d'énergie à la surface de l'échantillon, cette explication n'est pas valable dans cette situation où l'on reste dans le cas mono-tir. Il faut donc chercher ailleurs la raison de cette extension de la profondeur de la jonction.

Il a été proposé [144], que cette extension de la profondeur de jonction soit en fait le résultat de la diminution de la réflectivité du silicium avec l'augmentation du niveau de dopage de ce dernier. Rappelons-nous que nous avons traité des variations des paramètres optiques avec le niveau de dopage dans le chapitre premier (cf. p.24). Les résultats que nous y avons présenté, montrent que ces variations de la réflectivité du silicium peuvent entraîner une modification notable de la profondeur fondue.

Pour finir faisons une remarque générale sur ces spectres SIMS. Une vue globale de ces derniers met en évidence une disparité plus ou moins notable des profondeurs de jonction, et des concentrations de dopant en surface, pour des échantillons ayant subis des traitements laser dans des conditions très similaires. La cause de ces dissimilarités n'est autre que la différence de réflectivité des films minces d'oxyde dopé. Typiquement entre les résines B154 et B200.

D) Mesures 4 pointes

1) Principe et mise en œuvre

La mesure de la résistance de surface ou résistance carrée, est une méthode électrique de caractérisation dite « fonctionnelle », qui nous permet d'accéder à la résistivité d'un échantillon semi-conducteur dans le cas d'une structure homogène. C'est la méthode la plus courante pour obtenir une information sur l'activité électrique du dopant dans le silicium. Nous avons utilisé la méthode des 4 pointes en ligne. Cette méthode consiste à faire circuler un courant entre les pointes extrêmes et à mesurer la tension résultante, entre les pointes « centrales » (cf. Fig. 114).

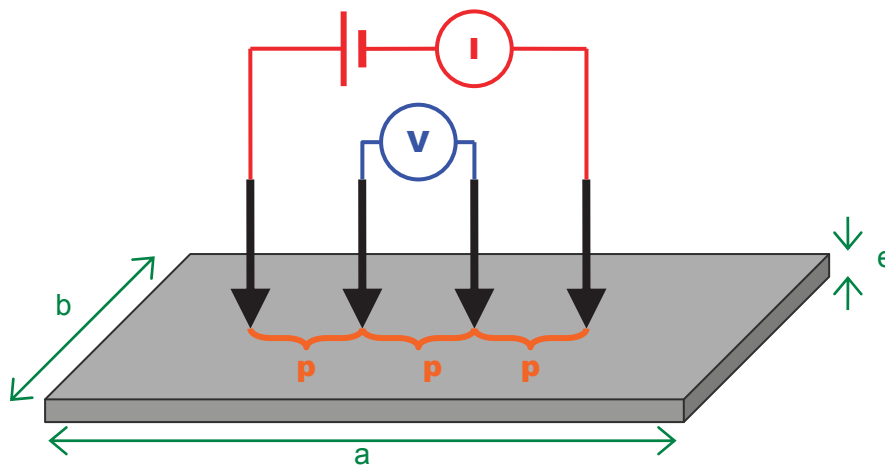


Fig. 114 : Principe de la méthode 4 Pointes.

Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction tel que :

$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} \quad (\text{Eq. 130})$$

K étant un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts). Le rapport ρ/e caractérise quant à lui la couche, on le note R_{\square} exprimé en Ω/\square . On a alors :

$$R_{\square} = \frac{V}{I} \cdot \frac{1}{K} \quad (\text{Eq. 131})$$

Un tableau fourni avec l'appareil de mesure, permet de déterminer le coefficient de correction $1/K$ en fonction des paramètres physiques tel que l'empâtement entre deux pointes adjacentes, qui est ici égal à $p = 0,67 \text{ mm}$, et les dimensions de l'échantillon. C'est ainsi que dans nos conditions de mesure, nous trouvons un coefficient de correction $1/K = 4,0095$.

2) Résultats et discussion

Les deux figures suivantes présentent quelques uns des résultats des mesures de R_{\square} .

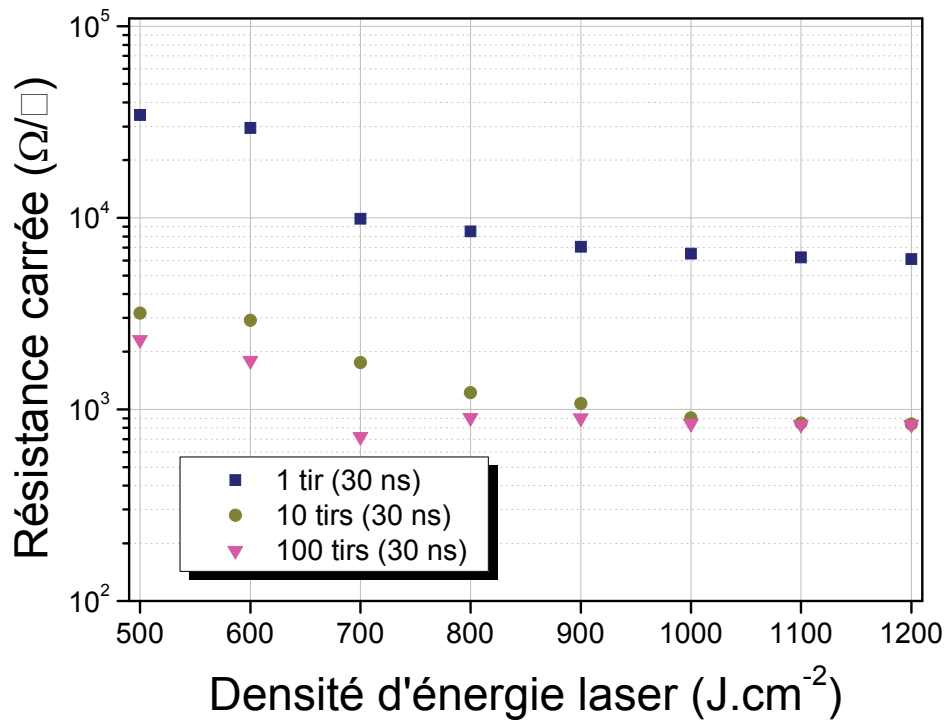


Fig. 115 : R_{\square} en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de tirs pour les échantillons traités avec le laser KrF ($\lambda=248$ nm et $\tau_{imp}=30$ ns).

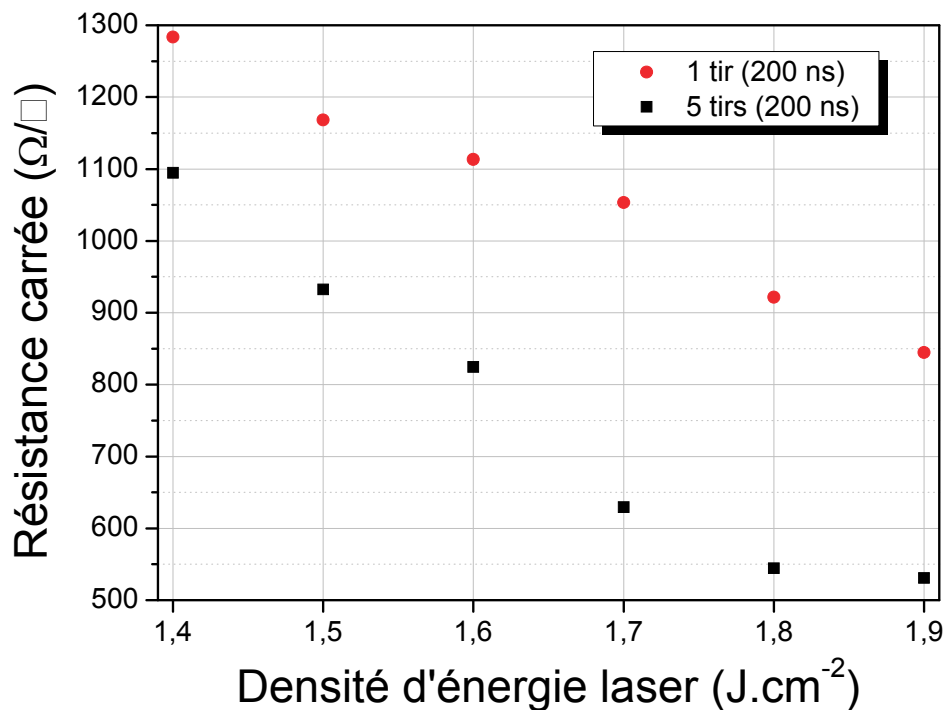


Fig. 116 : R_{\square} en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de tirs pour les échantillons traités avec le laser VEL 15 XeCl ($\lambda=308$ nm et $\tau_{imp}=200$ ns).

La figure (**Fig. 115 p.145**) montre la variation de R_{\square} en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de tirs pour les échantillons traités avec le laser Lambda Physik EMG 201 fonctionnant en mélange de gaz KrF ($\lambda=248\text{ nm}$ et $\tau_{imp}=30\text{ ns}$). La figure (**Fig. 116 p.145**), quant à elle, présente la variation de R_{\square} en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de tirs pour les échantillons traités avec le laser SOPRA VEL 15 (XeCl - $\lambda=308\text{ nm}$ et $\tau_{imp}=200\text{ ns}$).

Rappelons, que comme pour tous les autres graphiques concernant R_{\square} , c'est une valeur moyenne sur plusieurs échantillons qui est donnée à chaque fois.

a) Influence de la densité d'énergie

Sur la figure (**Fig. 115 p.145**) on remarque une brusque diminution de la résistance carrée aux abords de 700 mJ.cm^{-2} . Cette variation brutale, est le signe qui marque le début du processus d'incorporation et d'activation du dopant. Ce qui coïncide parfaitement avec le seuil de fusion de la surface du silicium. Cette valeur est par ailleurs relativement en accord avec celle déterminée par les simulations numériques.

L'autre tendance visible sur les deux figures précédentes est la diminution de R_{\square} avec l'augmentation de la densité d'énergie laser. Cette observation est en accord avec l'augmentation de la profondeur fondue et du temps de fusion induits pas l'accroissement de la fluence du laser.

On remarque un essoufflement de la diminution de la résistance carrée avec l'augmentation de la fluence dans les fortes énergies. Ce phénomène est dû à la quantité limitée de dopants disponibles à la surface de l'échantillon. Les résistances carrées relevées restent néanmoins très intéressantes avec des valeurs de l'ordre de 800 à $500\ \Omega/\square$.

b) Influence du nombre de tirs

Toujours sur les figures précédentes (**Fig. 115 p.145**) et (**Fig. 116 p.145**), on peut remarquer après le premier tir, une brusque diminution de la résistance carrée initialement quasi infinie. Lors du passage de 1 à 5 ou 10 tirs, une autre forte diminution est perceptible. En effet la résistance carrée chute quasiment d'un facteur 10 lorsque l'on passe de 1 à 10 tirs avec le laser impulsion courte (30ns). Et d'un facteur 1,3 à 1,5 lorsque l'on passe de 1 à 5 tirs avec le laser VEL 15 (200ns). La diminution de R_{\square} est imputable à deux phénomènes :

- Tout d'abord, avec l'augmentation de la durée de la phase de fusion qui s'accroît avec le nombre de tirs par apport répété d'énergie, l'incorporation des dopants est croissante.
- L'autre phénomène est l'activation des dopants en plus grand nombre lors de la phase de solidification.

Notons que nous pouvons observer sur la première figure (*Fig. 115 p.145*), de même que dans le cas de l'accroissement de la densité d'énergie, un essoufflement de la diminution de la résistance carrée, mais cette fois ci, avec l'augmentation du nombre de tirs. Nous vérifierons plus loin, que ce phénomène est dû à l'épuisement de la source de dopants.

c) Influence de l'épaisseur du film

La figure suivante (*Fig. 117*), présente, comme pour l'analyse SIMS, les résultats en fonction de l'épaisseur du film. La tendance est à une diminution de la résistance carrée avec l'augmentation de l'épaisseur du film mince d'oxyde dopé. L'hypothèse (révélée avec l'analyse SIMS) selon laquelle on avait un appauvrissement de la source de dopants est donc vérifiée par ce fait. Notons aussi qu'il y a une franche différence entre les résultats pour l'épaisseur simple et ceux visibles pour l'épaisseur double. Ce constat va aussi dans le sens de la confirmation de l'hypothèse précédente. Par contre, entre 330 nm d'épaisseur de film et 500 nm, les différences ne s'opèrent plus dans les mêmes proportions.

Les résistances carrées relevées sont très intéressantes avec des valeurs pouvant atteindre environ 200 Ω/\square . On est typiquement dans la gamme de valeurs permettant de répondre aux verrous technologiques actuels.

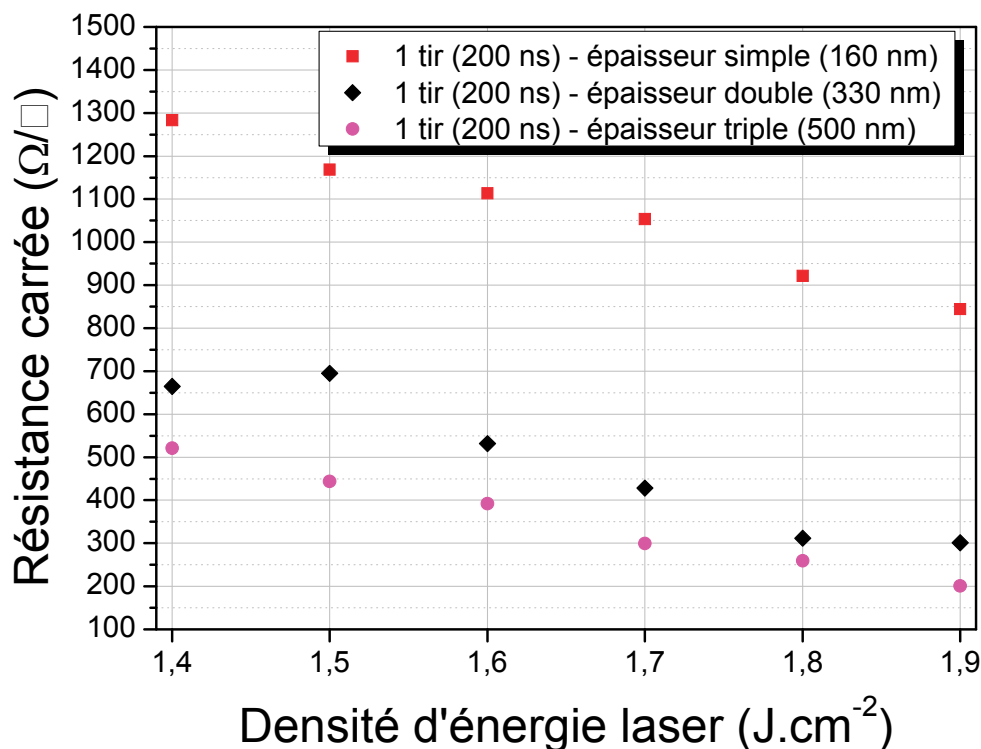


Fig. 117 : R_{\square} en fonction de la densité d'énergie laser et de l'épaisseur du film d'oxyde dopé pour nombre de tirs constant - Laser VEL 15 XeCl ($\lambda=308$ nm et $\tau_{imp}=200$ ns).

d) Influence de dopages successifs

Avant tout, précisons que ce système expérimental, de dopages successifs, bien qu'ayant le mérite de nous apporter des informations pertinentes, n'est pas, du fait de sa lourdeur de mise en œuvre, d'emploi envisageable au niveau industriel.

Le graphique visible sur la figure suivante (*Fig. 118*), nous renseigne sur la valeur de la résistance carrée R_{\square} , en fonction de la densité d'énergie du laser irradiant l'échantillon et du nombre de dopages successifs.

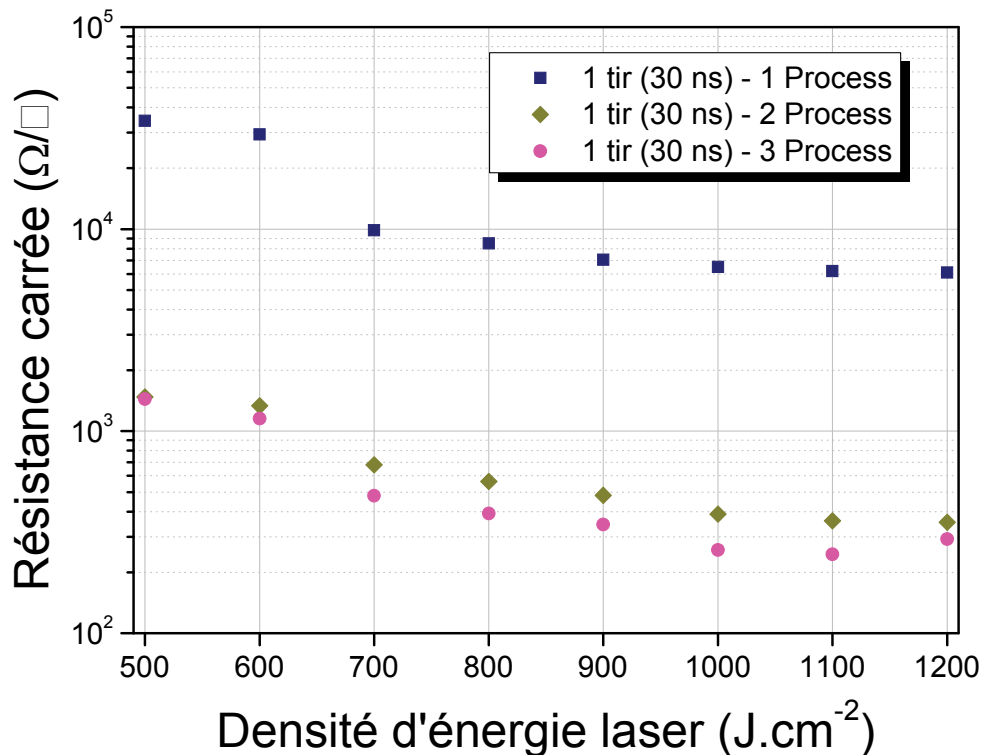


Fig. 118 : R_{\square} en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de process successifs pour nombre de tirs constant - Laser KrF ($\lambda=248$ nm et $\tau_{imp}=30$ ns).

On constate sur cette figure, sans surprise, une diminution de la résistance carrée avec l'augmentation du nombre de process. Les résistances carrées relevées sont là très intéressantes, bien qu'un peu moins faibles, avec un minimum atteignant environ $250 \Omega/\square$.

IV) Comparaison des résultats expérimentaux avec les simulations numériques.

Au regard de tous ces résultats expérimentaux, nous pouvons établir le tableau suivant (**Tableau 18**) qui nous renseigne sur la fidélité de notre modèle de simulation. Les points de comparaison sont : la densité d'énergie nécessaire à l'obtention du seuil de fusion, la durée de fusion, et la profondeur fondue.

Conditions expérimentales	Valeur simulée	Valeur mesurée	Ecart
Densité d'énergie nécessaire à l'obtention du seuil de fusion du silicium cristallin avec le laser XeCl 308 nm – 200 ns	1623 mJ.cm ⁻²	~ 1300 mJ.cm ⁻² , mais franche à partir de 1500 mJ.cm ⁻²	~ 8 à 20 %
Temps de fusion à 1700 mJ.cm ⁻² (XeCl 308 nm – 200 ns)	80 ns	~110 ns	~ 30 %
Profondeur fondue à 1700 mJ.cm ⁻² (XeCl 308 nm – 200 ns)	10 nm	~ 4 à 20 nm, selon les types de SOG et leur épaisseur, avec une valeur moy. à 9 nm.	Jusqu'à 50%, mais avec une valeur moyenne à 10%

Tableau 18 : Comparaison des valeurs simulées des seuils de fusion, durées de fusion, et profondeurs fondues, avec les résultats expérimentaux.

De ce tableau, nous pouvons retenir que les écarts, même si ils peuvent être relativement marqués dans les extremums, sont somme toute assez satisfaisants dans la moyenne. Notons, à la décharge de ces écarts, que la précision des instruments de mesure dont nous avons fait usage, tel que la sonde pyrométrique pour la mesure de la densité d'énergie du laser, la photodiode pour le temps de fusion, ainsi que l'analyseur SIMS pour la profondeur, est toute relative. Ajoutons à cela quelques incertitudes sur les conditions de mesure, et nous pouvons alors, à notre avis, expliquer en partie le delta (somme toute très raisonnable) que nous avons pu constater entre les simulations du phénomène d'interaction laser-silicium et les résultats expérimentaux.

V) Réalisation de diodes à jonction PN

Afin de caractériser électriquement les jonctions que nous avons obtenu nous avons sélectionné les échantillons montrant les profils les plus minces, les plus abrupts et les plus dopés, et les avons utilisé pour concevoir des diodes à jonction P-N.

A) Principe et mise en œuvre

1) Réalisation des dispositifs

Pour réaliser une diode à partir de nos échantillons, il nous faut simplement déposer des contacts côté P et côté N, soit, à l'avant et à l'arrière, et faire un « méso ». L'ensemble du procédé est représenté sur la figure (Fig. 119) suivante.

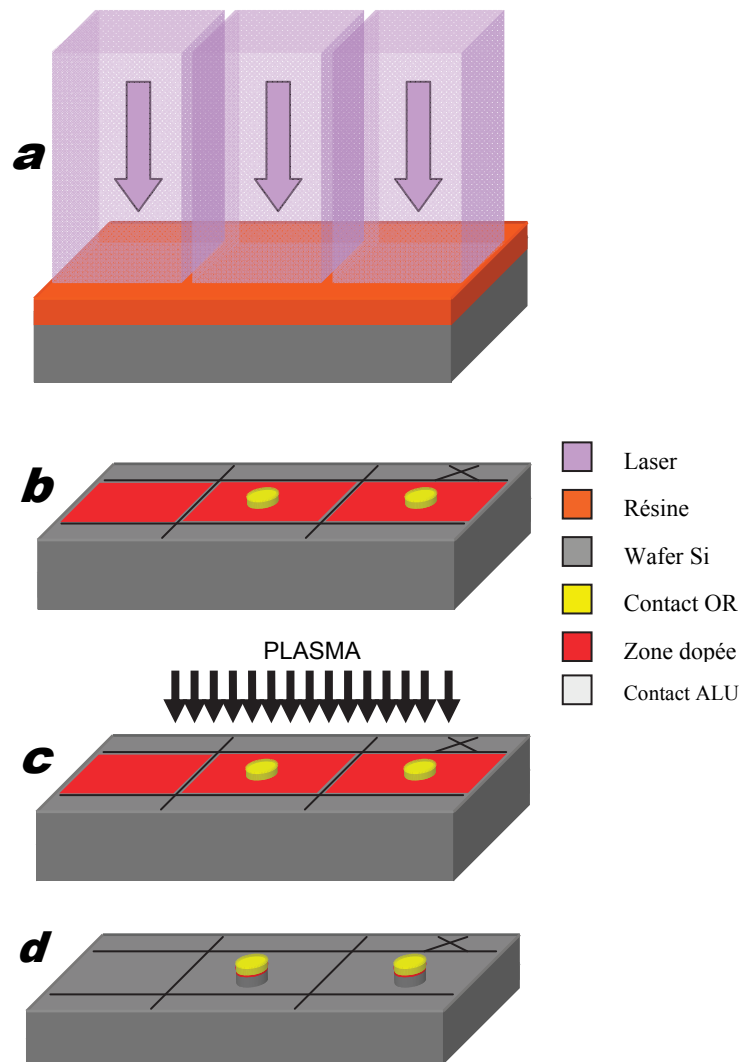


Fig. 119 : Process d'élaboration des diodes.

Nous avons donc déposé en guise de contact arrière, 500 Å d'aluminium sur la face arrière de l'échantillon (*substrat N*) par le biais d'une évaporation sous vide. Grâce à une autre évaporation sous vide nous avons déposé sur la face avant (*dopé P*) des contacts en or de 500 Å d'épaisseur en plaçant un masque contre l'échantillon. Le masque que nous avons utilisé se présente sous la forme d'une grille percée de trous circulaires de 1,2 mm de diamètre (diamètre final des diodes), si bien, que nous avons obtenu au final une matrice de 9 diodes.

L'étape suivante est la gravure « mésa », visible sur la figure ci-dessous (*Fig. 120*) et qui a pour utilité d'éviter les courants de fuite latéraux et de donner en quelque sorte un sens de prédilection à la circulation du courant, à savoir, transversalement à la jonction. C'est la méthode la plus triviale pour réaliser une diode. Idéalement, on a plutôt recours à une oxydation localisée

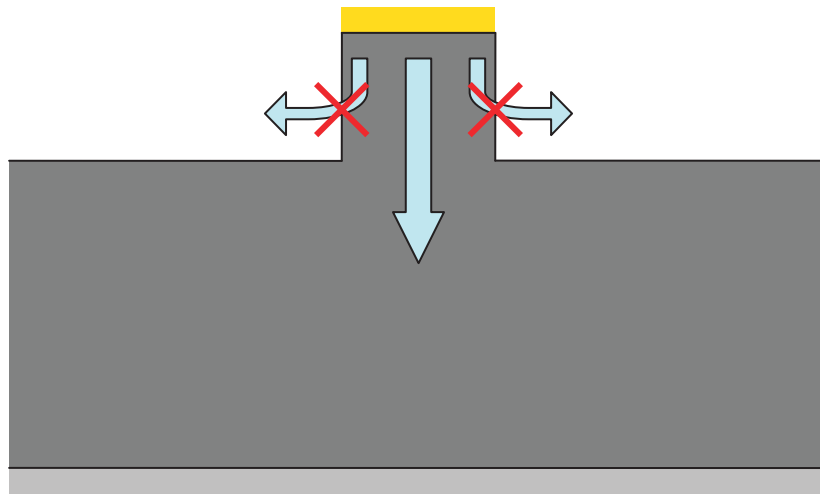


Fig. 120 : Principe du Mésa.

Pour réaliser ce Mésa, nous avons eu recours à la méthode dite de « RIE » (*de l'anglais Reactive Ion Etching*) qui a consisté en l'exposition de l'échantillon à un plasma de SF_6 pendant 30 secondes, le contact d'or servant de masque. La vitesse de gravure de cette méthode est de l'ordre de 3 $\mu m/min$. Nous avons pris la précaution de procéder préalablement à un essai afin de vérifier que le contact d'or ne subissait pas de dommage lors de la RIE. Rappelons aussi que la méthode de RIE est réputée pour son excellente anisotropie. Cette étape terminée, les diodes sont fin prêtes pour les mesures électriques.

2) Mesure de la géométrie des diodes

Les diodes terminées, il est intéressant d'en connaître la géométrie. Le diamètre du contact OR est bien connu, puisqu'il est celui du trou du masque (1,2 mm). Reste une inconnue, c'est la hauteur du mésa et la raideur des flancs de ce dernier. Nous avons donc procédé à deux mesures. Une de profilométrie mécanique et l'autre, de microscopie interférométrique tridimensionnelle en lumière blanche.

a) Mesures au profilomètre

La figure suivante (**Fig. 121**), correspond au résultat de la mesure que nous avons obtenu avec le profilomètre mécanique dont nous disposons. Malheureusement la résolution de ce dernier n'est que de $1\mu\text{m}$. Cette limitation de la résolution est évidemment contraignante puisque nous devrions trouver, compte tenu de la vitesse de gravure par RIE, une épaisseur du méso de l'ordre de $1,5\mu\text{m}$.

L'épaisseur que l'on obtient à l'aide de ce dispositif inadapté à une mesure précise n'est donc qu'un ordre de grandeur. La mesure effectuée est de $2\mu\text{m}$.

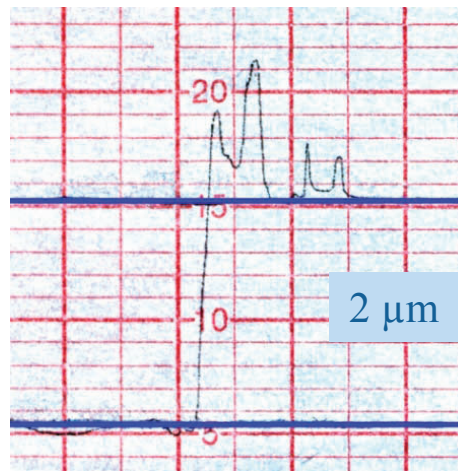


Fig. 121 : Mesure de l'épaisseur du méso à profilomètre.

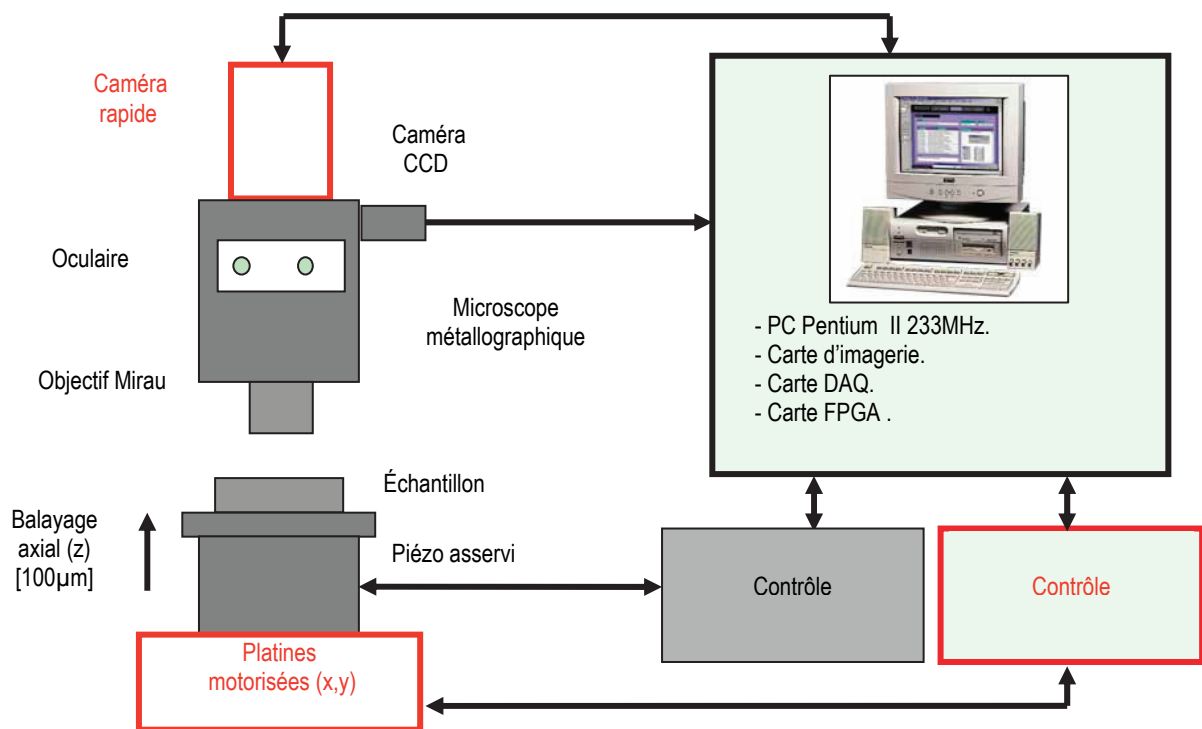
b) Mesure par microscopie interférométrique 3D

La microscopie interférométrique en lumière blanche est bien adaptée pour la mesure des structures de quelques microns de hauteur (des sillons, des marches étroites et profondes,...), avec une résolution axiale nanométrique.

La méthode est basée sur le confinement d'une enveloppe de franges d'interférences, généralement en limitant la cohérence temporelle par l'utilisation de la lumière d'une bande de spectre large (entre λ_1 et λ_2). L'intensité des franges d'interférences, $I_b(x,y)$, à un pixel donné, est la somme des interférences à chaque longueur d'onde dans le spectre tel que :

$$I_b(x,y) = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda)[1 + \gamma \cos(\Phi(x,y))] d\lambda \quad (\text{Eq. 132})$$

La figure visible sur la page suivante (**Fig. 122 p.153**) montre le dispositif expérimental de microscopie interférométrique 3D en lumière blanche.



Source Abdou BENATMANE

Fig. 122 : Schéma de la disposition du système de la microscopie interférométrique.

Les trois figures suivantes (*Fig. 123*, *Fig. 124* et *Fig. 125*), montrent respectivement, la vue en 2D, le profil 3D, et le profil 2D du méso.



Fig. 123 : Vue 2D d'une partie du méso.

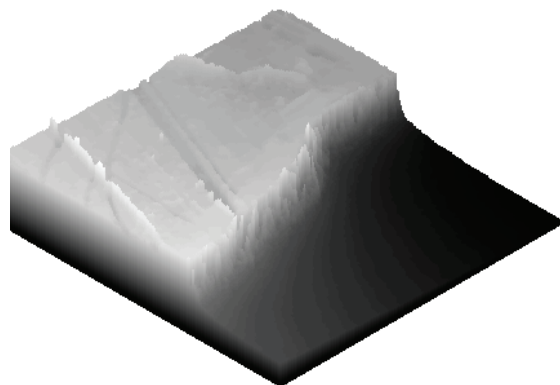


Fig. 124 : Profil 3D du méso

On peut remarquer sur ces figures, que la profondeur du méso est de l'ordre de $1,35 \mu\text{m}$, ce qui est plus en adéquation avec notre estimation. On y remarque aussi une bonne raideur des flancs, ce qui confirme la bonne anisotropie de la RIE.

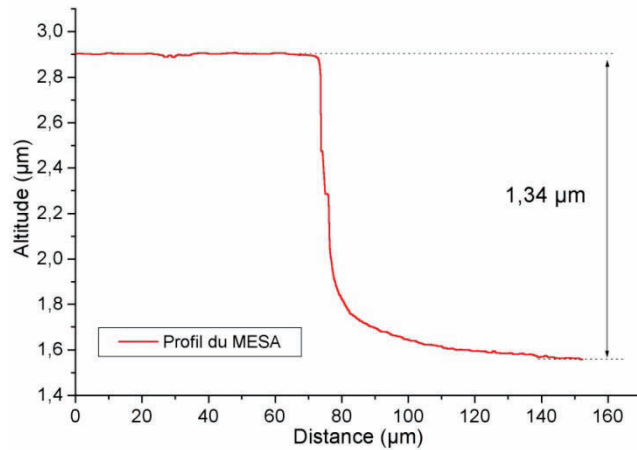


Fig. 125 : Profil 2D du méssa.

B) Caractérisation électrique des diodes

Les deux méthodes de mesures électriques, que nous avons choisi d'utiliser pour caractériser les diodes sont les méthodes dites I(V) et C(V). Elles nous permettent d'obtenir des informations sur certaines propriétés physiques.

La caractérisation courant - tension, est la plus simple que l'on puisse envisager, elle permet cependant d'obtenir des informations intéressantes tel que :

- Propriétés de redressement,
- Facteur d'idéalité de la diode
- Valeur de la résistance série

Pratiquement, pour la mesure I(V), nous n'avons utilisé qu'un générateur de tension, un microampèremètre et une boîte de mesure avec contact à pinces, permettant de plonger l'échantillon dans l'obscurité, et avons procédé aux mesures point par point. Pour éviter la destruction des diodes le générateur de tension est pourvu d'un système de limitation de courant.

La caractérisation Capacité – Tension, peut nous renseigner sur :

- l'extension de la zone de charge d'espace,
- la tension de désertion totale,
- le potentiel de diffusion,
- la concentration de porteurs

Rappelons que la capacité d'une jonction p-n à la tension V est donnée par l'équation :

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{w} = S \cdot \sqrt{\frac{\epsilon \cdot q \cdot |N_d - N_a|}{2(V_0 + V)}} \quad (\text{Eq. 133})$$

Pratiquement, pour la mesure $C(V)$, nous n'avons utilisé qu'un système de mesure automatisé, piloté par un programme réalisé avec HP-VEE. L'échantillon étant ici aussi plongé dans l'obscurité grâce à l'utilisation de la boîte de mesure à contact à pinces.

1) Résultats des mesures $I(V)$

La figure suivante (**Fig. 126**) représente les caractéristiques $I(V)$ en directe et en inverse de trois diodes à 300K. La première constatation que l'on peut faire au regard de ces données, c'est que l'allure des courbes reflète bien un comportement de diodes.

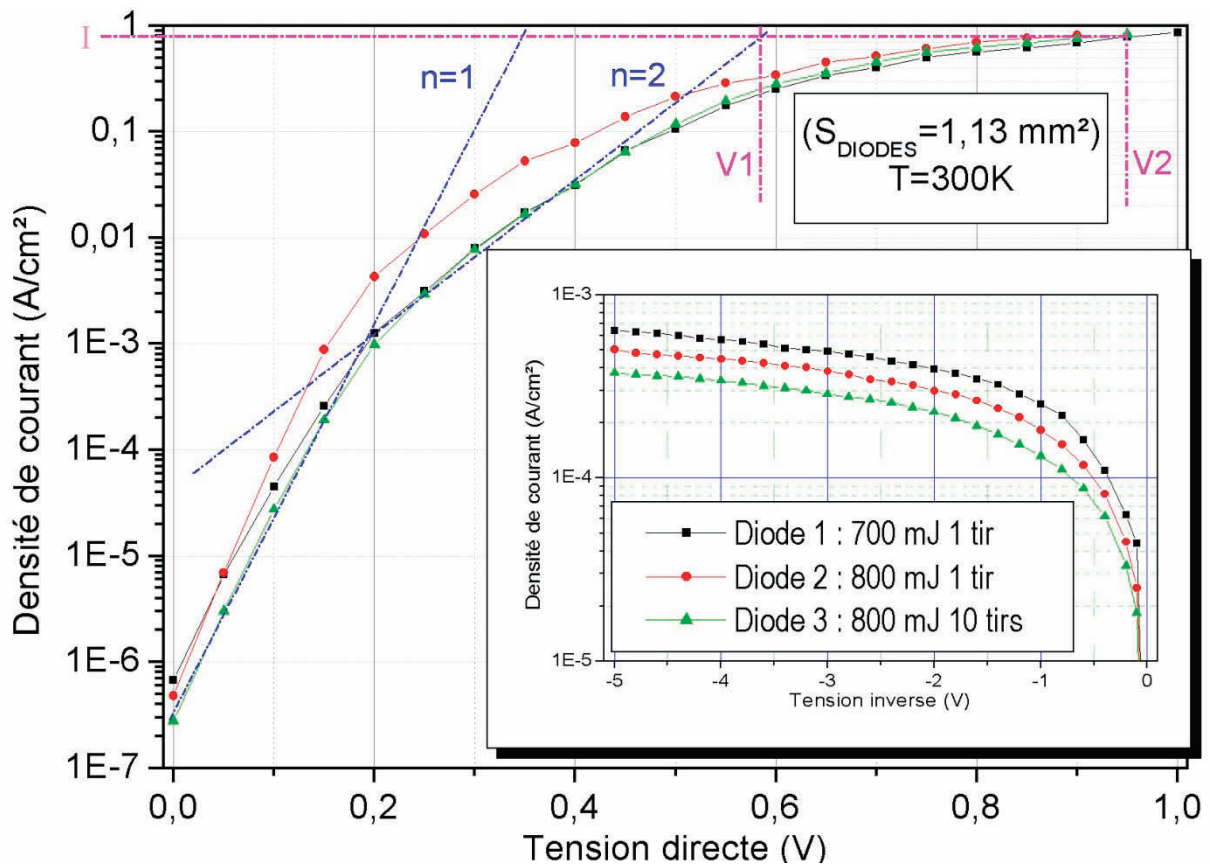


Fig. 126 : caractéristiques $I(V)$ en directe et en inverse des 3 diodes

Il nous est possible à partir de ces caractéristiques de déterminer le coefficient d'idéalité des diodes, ainsi que la résistance série. Notons que :

$$I \approx \exp\left(\frac{q \cdot V}{n \cdot k \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 134})$$

Avec :

$$n = \frac{1}{\ln(10) \cdot S \cdot \left(\frac{k \cdot T}{q}\right)} \quad (\text{Eq. 135})$$

Avec :

S : Pente de la courbe dans un graphique en échelle logarithmique,

k : Constante de Boltzmann : $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$,

q : Charge de l'électron : $-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Si nous avons choisi de faire figurer dans ce mémoire les caractéristiques de ces trois diodes, ce n'est pas parce qu'elles correspondent aux meilleurs résultats obtenus, mais parce qu'elles sont le fruit d'un dopage laser aux densités d'énergie les plus proches du seuil de fusion. C'est donc en quelque sorte la limite inférieure des possibilités offertes par ce procédé qui est rendu visible par ces figures. D'autres diodes nous ont offert de meilleures caractéristiques. Les résultats sont compilés en page 159.

Les diodes 1 et 3 correspondent respectivement aux échantillons 700 mJ.cm^{-2} - 1 tir et 800 mJ.cm^{-2} - 10 tirs. Elles ont leurs caractéristiques I(V) directes quasiment confondues. Pour chacune de ces deux diodes, il nous est possible de déterminer clairement deux zones linéaires, dont les pentes, nous permettent de calculer deux coefficients d'idéalité : $n=1$ et $n=2$.

- $n=1$ correspond à un mécanisme purement diffusionnel,
- $n=2$ correspond à un mécanisme de Génération – Recombinaison.

Concernant la diode 2, qui correspond au recuit 800 mJ.cm^{-2} - 1 tir, les deux zones linéaires, sont moins marquées.

Pour déterminer la valeur de R_S , nous avons procédé, en utilisant le fait que :

$$R_S \cong \frac{\Delta V}{I} \frac{V_2 - V_1}{I} \quad (\text{Eq. 136})$$

On trouve alors que :

Diode 1 (courbe noire)	$R_S \cong 40 \Omega$
Diode 2 (courbe rouge)	$R_S \cong 41 \Omega$
Diode 3 (courbe verte)	$R_S \cong 74 \Omega$

Tableau 19 : Résistance série des diodes conclues dans les conditions de recuit proche du seuil de fusion.

Ces valeurs correspondent à l'ordre de grandeur de ce que l'on obtient pour des diodes commerciales.

Rappelons que le phénomène de résistance série est dû au fait que lorsque la polarisation directe devient importante, la barrière de potentiel devient négligeable et la résistance propre de la jonction n'est plus très forte devant les résistances séries des régions N et P . De ce fait, une partie non négligeable de la différence de potentiel appliquée à la diode se répartie en chute ohmique aux bornes de R_S .

2) Résultats des mesures $C(V)$

Pour procéder aux mesures, il nous a fallu entrer quelques données notamment la surface de la diode qui correspond à la surface du contact en OR , à savoir $S=1,13\text{mm}^2$. Sur les graphiques (Fig. 127) et (Fig. 128 p.158) sont représentées respectivement les courbes $C(V)$ et $I/C^2(V)$ correspondants à la diode n°1.

Rappelons que les effets que l'on mesure sont ceux dans le substrat. En effet, la jonction étant fortement dissymétrique ($p+/n$ donc $N_a \gg N_d$), la ZCE (*zone de charge espace*) s'étend essentiellement du côté de la zone la moins dopée !

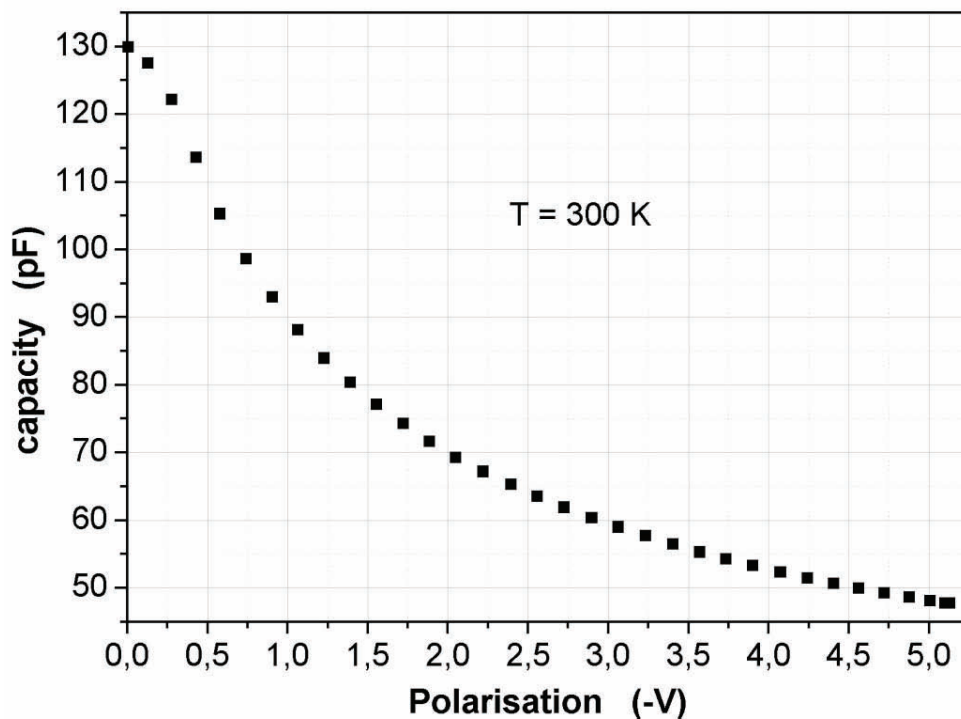


Fig. 127 : Caractéristique $C(V)$ de la diode n°1.

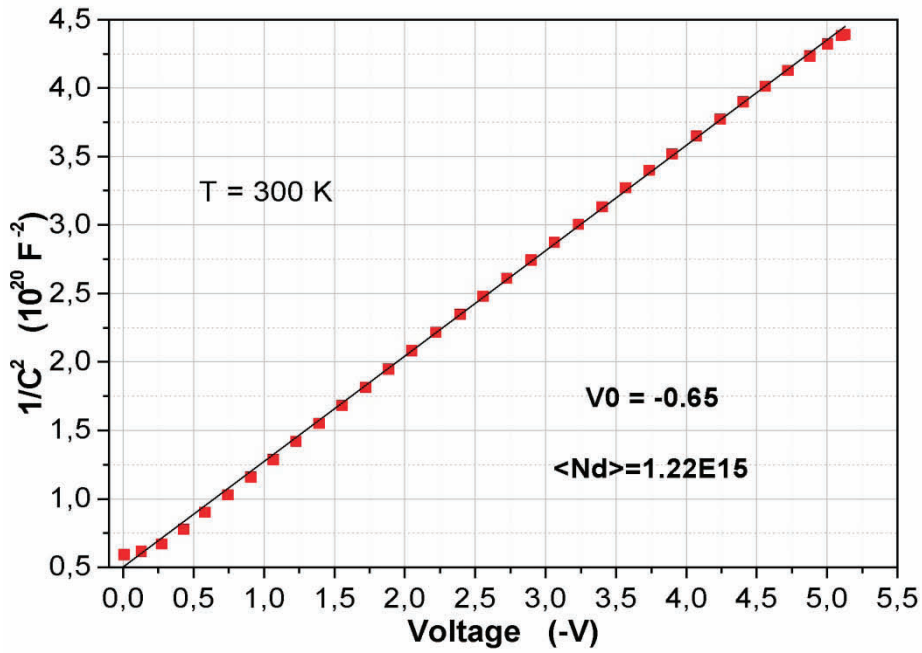


Fig. 128 : Caractéristique $1/C^2(V)$ de la diode n^o1.

On remarque que la courbe $1/C^2(V)$ est linéaire, on peut donc en déduire que le dopage est uniforme. Compte tenu de l'équation (Eq. 133 p.155) on peut établir que :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \cdot q} \cdot \frac{1}{N_d} (V_0 + V) = C \cdot (V_0 + V) \quad (\text{Eq. 137})$$

Avec :

$$C = \frac{2}{\epsilon \cdot q} \cdot \frac{1}{N_d} \quad , \text{ la pente de la droite} \quad (\text{Eq. 138})$$

On peut donc déduire le dopage « net » du substrat : $\langle N_d \rangle = 1,22 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ce résultat correspond à ce que nous avons déterminé pour nos échantillons en corroborant analyse SIMS et R_{\square} . On peut aussi déterminer la tension de seuil V_0 , puisqu'elle correspond à l'ordonnée à l'origine, on trouve $V_0 = 0,65 \text{ V}$.

Connaissant $\langle N_d \rangle$ et V_0 , on peut déduire le dopage N_a puisque :

$$V_0 = \frac{k \cdot T}{q} \ln \left(\frac{N_d \cdot N_a}{n_i^2} \right) \quad (\text{Eq. 139})$$

Soit :

$$N_a = \frac{n_i^2}{N_d} \exp \left(V_0 \cdot \frac{q}{k \cdot T} \right) \quad (\text{Eq. 140})$$

On trouve alors avec $n_{i \text{ Si}}^2 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$: $\langle N_a \rangle = 6,75 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

3) Compilation des résultats $I(V)$ et $C(V)$

On peut noter sur la figure suivante (**Fig. 129**), que la résistance série a une nette tendance à diminuer avec l'augmentation de la densité d'énergie laser ou de l'épaisseur du film mince d'oxyde dopé. Les raisons de cette augmentation sont vraisemblablement l'incorporation et l'activation en plus grand nombre, des espèces dopantes.

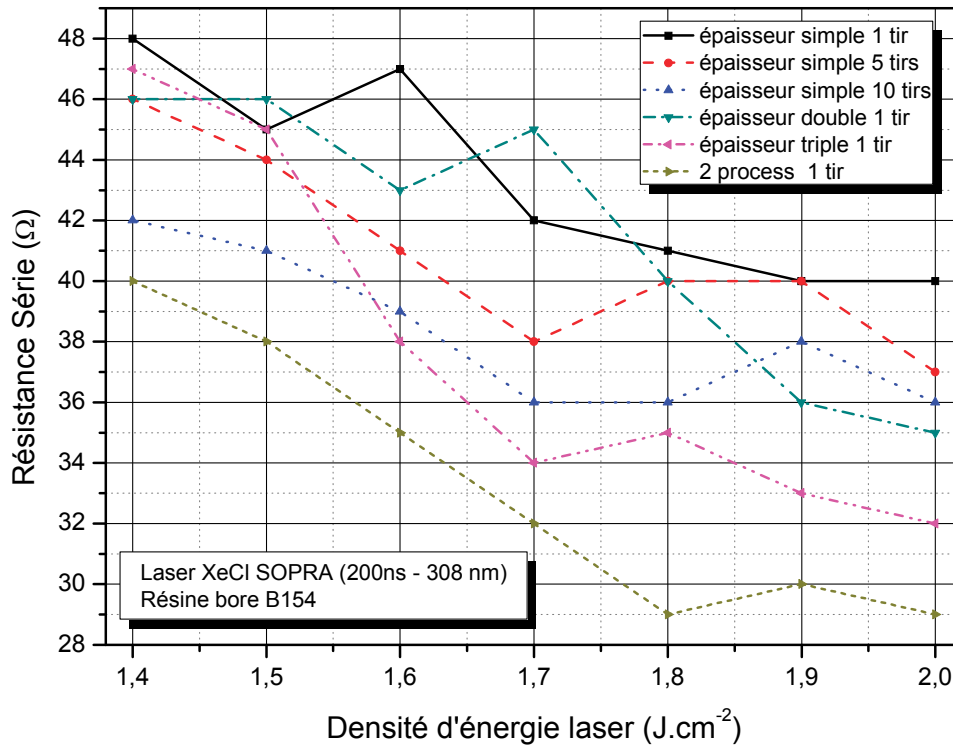


Fig. 129 : Evolution de la résistance série en fonction des paramètres de dopage.

Le tableau ci-dessous est une compilation des meilleurs résultats que nous avons obtenu.

Dopage laser	R_S	Tension de seuil
1,1 $J.cm^{-2}$ – 30 ns 4 proc – D024 _b -1.1	$R_S \cong 39 \Omega$	$V_0 = 0,76V$
1,0 $J.cm^{-2}$ – 30 ns 1 tirs – B011 _a -1.0	$R_S \cong 34 \Omega$	$V_0 = 0,70V$
1,1 $J.cm^{-2}$ – 30 ns 10 tirs – A013 _b -1.1	$R_S \cong 32 \Omega$	$V_0 = 0,56V$
1,8 $J.cm^{-2}$ – 200 ns 2 proc – D102 _a -1.8	$R_S \cong 29 \Omega$	$V_0 = 0,71V$
1,6 $J.cm^{-2}$ – 200 ns 5 tirs – C102 _b -1.6	$R_S \cong 31 \Omega$	$V_0 = 0,69V$
2,0 $J.cm^{-2}$ – 200 ns 10 tirs – C203 _b -2.0	$R_S \cong 33 \Omega$	$V_0 = 0,91V$ (Divergent)

Tableau 20 : Compilation des résultats des caractérisations $I(V)$ et $C(V)$

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Actuellement, alternativement aux procédés standards de dopage du silicium, des voies de recherches sont ouvertes sur tous les fronts pour apporter une solution aux verrous technologiques liés à la réalisation de dispositifs à haute résolution. Ces investigations concernent entre autres :

- L'implantation ionique à faible énergie,
- le recuit thermique rapide (RTA),
- le recuit rapide à l'aide de lampes flash (FLA),
- le recuit rapide assisté par laser excimère (ELA),
- Et le dopage laser en général.

L'abaissement de l'énergie d'implantation ionique s'avère de plus en plus difficile et la conception de fours à lampes de grandes dimensions avec des lampes de plus en plus puissantes, est un autre défi technologique ! De plus, nous avons vu que les techniques mettant en œuvre le procédé laser l'emportent souvent largement en termes de finesse et de qualité. Le GILD, par exemple, permet la formation de jonctions très fines fortement dopées, et ce, en une seule étape avec en plus un bon contrôle du profil ! De surcroît, l'opportunité offerte par le procédé laser de doper le substrat au delà de la solubilité limite du silicium est un avantage sérieux dans la course effrénée aux performances !

Le dopage laser est finalement un bon exemple d'un procédé qui a fait l'objet de recherches fondamentales il y a plus de vingt ans, et qui a été rattrapé par les exigences technologiques liées au développement de la performance des sources lasers qui étaient un facteur limitant. De plus, on peut spéculer que dans les années à venir, l'évolution des sources lasers aura été telle qu'elle facilitera grandement l'usage du procédé de dopage laser en milieu industriel qui, rappelons-le, est le but ultime puisque sans la possibilité de production de masse, l'intérêt de tel ou tel processus de fabrication est très largement compromis !

Mieux que toutes autres méthodes, celle issue du travail faisant l'objet de cette thèse : « *Étude du dopage laser en phases solide et liquide : application à la formation de jonctions ultra-minces dans le silicium* », permet l'obtention de jonctions ultra-minces, fortement dopées et aux profils abruptes, répondant ainsi aux exigences technologiques à venir.

Une très grande partie de ce travail a été consacrée au développement d'un modèle de simulation numérique du recuit laser basé sur la résolution de l'équation de la chaleur. Afin d'en améliorer la fiabilité et surtout la fidélité, nous avons choisi d'intégrer à ce modèle les variations thermiques des paramètres optiques et thermodynamiques du silicium. Les résultats que nous avons obtenu sont très encourageants. Nous avons pu vérifier expérimentalement que ces résultats de simulations sont donnés avec un pourcentage d'erreur très respectable.

Ces calculs numériques ont, en outre, mis en évidence les mécanismes fondamentaux du recuit laser qui conditionnent et caractérisent le profil de jonction qui est obtenu par le procédé de dopage laser. En effet, il ressort de ces simulations que le recuit laser est à l'origine de rampes de température très élevées de l'ordre de 1700 K en environ 25 à 260 ns selon la durée du pulse laser. Nous retiendrons aussi que l'élévation de la température reste confinée à de très faibles profondeurs. L'optimisation du couplage laser-silicium obtenu par simulation, a permis de mettre en évidence le fait que les lasers à impulsion longue, tel que le VEL SOPRA, permettent le dopage en phase solide.

Du point de vue expérimental, nous avons étudié, en plus de la nature du film dopant, l'influence de la densité d'énergie laser, de la durée de l'impulsion, de la longueur d'onde et du nombre de tirs, ainsi que de la nature cristalline du substrat, sur les caractéristiques finales de l'échantillon. Pour cela, ont été menées des caractérisations chimiques (SIMS, RBS), optiques (Spectroscopie micro-raman, réflectivité in situ, interférométrie 3D), électriques (Résistivité 4 pointes, $I(V)$, $C(V)$), et autres...

Il ressort de ces investigations que nous avons aussi obtenu des résultats très encourageants [12], puisque des jonctions ultra-minces, fortement dopées et aux profils abrupts ont été réalisées. C'est ainsi que nous pouvons annoncer les résultats suivants :

- Concentration élevée de dopants : $[B] \cong 2.10^{22}\text{ cm}^{-3}$,
- Profondeur de jonction très fine : x_j de 8 à 20 nm à 1.10^{18} cm^{-3} ,
- Profils très abrupts : environ 2 à 20 nm/décade ,
- Résistance surfacique (carrée) : $200\ \Omega/\square$,
- Concentration de dopants électriquement actifs : $[B_{\text{ACTIF}}] 1,2.10^{21}\text{ cm}^{-3}$.

Nous avons, pour finir, choisi de valider ce processus de conception de jonctions minces par recuit laser, en concevant des diodes bipolaires. Les caractéristiques $I(V)$ et $C(V)$ sont très intéressantes, de même que les résistances séries et la tenue en tension. Les investigations (non développées dans ce mémoire de thèse) que nous avons mené sur le recuit laser du carbure de silicium ont elles aussi donné des résultats concluants.

Concernant le silicium, nous avons obtenu des caractéristiques telles que :

- Résistance série : 30 à 75 Ω ,
- Tension de seuil : 0,65 V.

Ajoutons qu'au regard des résultats des simulations et des résultats expérimentaux, il ressort des différences en termes de largeur d'impulsion laser, que le recuit laser en régime nanoseconde avec une durée d'impulsion de 20 ns est idéal pour les traitements en phase liquide, ceci notamment pour les recuits de recristallisation d'échantillons pré-amorphisés et pour un dopage au-delà de la solubilité limite. En revanche, le traitement à pulse long (200 ns) s'impose comme le choix idéal pour le recuit en phase solide, grâce au régime d'activation de dopants sous le seuil de fusion qui est engendré par le recuit laser pulse long.

Finalement, les résultats obtenus lors de ce travail de recherche, nous permettent d'envisager de nouvelles expériences à mener. Il serait notamment intéressant d'étudier la dose d'impuretés introduites dans le substrat en fonction du coefficient d'absorption du film d'oxyde dopé. Nous pourrions alors imaginer en modifier les caractéristiques optiques pour optimiser la quantité de dopants pouvant diffuser dans la couche de silicium. De plus, l'amélioration du processus de dopage laser passe par une amélioration de l'outil : le LASER. Concevoir des lasers de puissances plus élevées permettra de traiter des surfaces étendues. Les lasers solides, tels que les lasers YAG triplés et quadruplés par exemple, fonctionnent aux longueurs d'ondes UV, et permettent de disposer de fortes puissances. Ils pourraient donc être une alternative intéressante aux lasers à excimères. C'est une voie à investiguer. Dans le futur, d'autres sources laser pourraient faire avantageusement leur apparition dans ce type de process : les diodes laser, par exemple, qui ont un faisceau peu cohérent et qui ont l'avantage d'une grande compacité. Des progrès sont faits tous les six mois pour augmenter la durée de vie de ces diodes laser en fonctionnement UV. Reste le problème de l'homogénéité. On peut, par ailleurs, spéculer que leur puissance va augmenter. N'oublions pas que de nombreuses recherches nous conduisent à penser que le traitement laser en phase solide (requérant bien moins de puissance) est très prometteur.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] <http://www.intel.com/pressroom/kits/quickrefyr.htm>
- [2] Semiconductor Industry Association, International Technology Roadmap for Semicond. (ITRS) : <http://www.itrs.net/Common/2005ITRS/Home2005.htm>
- [3] « Flash lamp annealing with millisecond pulses for ultra-shallow boron profiles in silicon » T. GEBEL, M. VOELSKOW, W. SKORUPA, G. MANNOMO, V. PRIVITERA, F. PRIOLO, E. NAPOLITANI, A. CARNERA, [BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS & ATOMS], B 186 (2002).
- [4] Powder diffraction. File 29-1127, JCPDS-ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA.
- [5] Powder diffraction. File 29-1129, JCPDS-ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA.
- [6] Powder diffraction. File 29-1131, JCPDS-ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA.
- [7] W. J. Choyke, L. A. Patrick, Physical Review, Vol. 105 (1957) p. 1721
- [8] W. Wesch, N.I.M. B116, (1996) pp. 305-321
- [9] P. Kackell, B. Wenzien, F. Bechstedt, Physical Review B 50 105, (1994) p. 10761
- [10] « MRS Proceeding » T. W. SIGMON 75, 619 (1987)
- [11] « Gas immersion Laser Doping (GILD) in silicon » F. FOULON , [Photochemical Processing of Electronics Materials], (1992).
- [12] S. Coutanson, E. Fogarassy, J. Venturini, Appl. Surf. Sci 252 (2006) pp. 4502-4505
- [13] M. SZE, “ Physics of semiconductors devices”, 3ème edition (Wiley)
- [14] C. Kittel, “Physique de l’état solide”, 7ème édition (Dunod)
- [15] « Physique des semi-conducteurs et des composants électronique (5^e ed.) » H. MATHIEU [ED. MASSON], (1998).
- [16] « Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs » A. VAPAILLE et R. CASTAGNÉ, [DUNOD] (1987).
- [17] http://iramis.cea.fr/spcsi/cbarreteau/physique_du_solide/pages/electrons.htm
- [18] M.L. COHEN, T.K. BERGSTRESSER – Phys. Rev. 142 (1966)789.
- [19] H.R. PHILIPP, E.A. TAFT – Phys. Rev. 20 (1960)37.
- [20] D.L. GREENAWAY, G. HARBEKE – “Optical Properties of Semiconductors”, (Pergamon, Oxford 1968).
- [21] M. TOULEMONDE, R. HEDDACHE, S. DE UNAMUNO : « Un modèle Thermodynamique pour le Recuit par Laser Pulsé », CRN/CPR 83-18, Strasbourg 1983.

- [22] R.F. WOOD, G.E. GILES – Phys. Rev. B23 (1981)2923.
- [23] « A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers » S. DE UNAMUNO, E. FOGARASSY, [Applied Surface Science], 36 (1989).
- [24] E. FOGARASSY, dans “Energy Beam Solid Interactions and Transient Thermal Processing” édité par V.T. NGUYEN et A.G. CULLIS (Les Editions de Physique 1985) p.153
- [25] P.S. PERCY, M.O. THOMPSON, dans “Energy Beam Solid Interactions and Transient Thermal processing” édité par D.K. BIEGELSEN, G.A. ROZGONYI, C.V. SHANK, MRS Symposia Proceeding, Vol. 35 (North Holland 1985) p. 53 et 169.
- [26] P. A. Walley – Thin solid Film 2 (1968) 327
- [27] M. H. Brodsky, R. S. Titli, K. Weiser, G. D. Petit – Phys. Rev. B1 (1970) 2632
- [28] S. C. Moss, J. F. Graczyk – Phys. Rev. Lett. 23 (1969)1167
- [29] « Spatial cooperativity in soft glassy flows », Julie Goyon, Annie Colin, Guillaume Ovarlez, Armand Ajdari & Lydéric Bocquet, Nature, vol : 454, Issue : 7200 ; pages : 84-87 (2008) ; DOI : 10.1038/nature07026
- [30] G.G. BENTINI, M. BIANCONI, C. SUMMONTE, Appl. Phys. A 45(1988)317.
- [31] T. PAPA, F. SCUDIERI, M. MARINELLI, U. ZAMMIT, G. CEMBALI, Journal de Physique C5, supp. au N° 10, 44(1983)73.
- [32] H.J. GOLDSMID, M.M. KAILA, G.L. PAUL, Phys. Stat.Sol. (a)76(1983)K31.
- [33] B.S.W. KUO, J.C.M. Li, A.W. SCHMID – Appl. Phys. A55 (1992)289
- [34] D.H. LOWNDES, R.F. WOOD – J. Luminescence 30 (1985)395
- [35] E.P. DONOVAN, F. SPAEPEN, D. TURNBULL, J.M. POATE, D.J. JACOBSON, Appl. Phys. Lett. 42 (1983)698.
- [36] G.E. JELLISON, F.A. MODINE, C.W. WHITE, R.F. WOOD, R.T. YOUNG - Phys. Rev. Lett. 46 (1981)1414.
- [37] A. SLAOUI, E. FOGARASSY, P. SIFFERT, dans « Laser Processing and diagnostic's » édité par P. BAUERLE (Springer Verlag Berlin Heidelberg 1984)p.54.
- [38] R.F. WOOD, G.E. JELLISON, Jr. dans « Pulsed Laser processing of Semiconductors » édité par R.F. WOOD, C.W. WHITE, R.T. YOUNG, Semiconductors and Semimetal Vol. 23 (Academic Press 1984)p.165.
- [39] « VLSI TECHNOLOGY » S. M. Sze
- [40] « Dopage et diffusion dans le silicium » D. MATHIOT, [COURS DEA]
- [41] « Advanced Semiconductor Fabrication Handbook », [INTEGRATED CIRCUIT ENGINEERING CORPORATION].
- [42] T. Heiser et al. Mater. Sci. Engin. B 58, 149 (1999)
- [43] D. Mathiot, Phys. Rev. B 40, 5867 (1989)
- [44] « Modelisation of extended defects to simulate the transient enhanced diffusion of boron » E. LAMPIN, V. SENEZ, A. CLAVERIE, [MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING B], B71 (2000).

- [45] « The point defect engineering approaches for ultra-shallow boron junction formation in silicon » W.-K. CHU, J.R. LIU, X. LU, L. SHAO, X. WANG, P. LING, [BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS & ATOMS], (2002).
- [46] A. CLAVERIE, L.F. GILES, M. OMRI, B. DE MAUDUIT, G. BEN ASSAYAG, and D. MATHIOT. Nucleation, growth and dissolution of extended defects in implanted si : impact on dopant diffusion. Nucl. Inst. Meth. In Phy. Res. B,147(1) : 1,1999.
- [47] « Issues on boron electrical activation in silicon : Experiments on boron clusters and shallow junctions formation » G. MANNIMO, V. PRIVITERA, S. SOLMI, Nicholas E. B. COWERN, [BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS & ATOMS], B186 (2002).
- [48] D.J. EAGLESHAM, P.A. STOLK, H.-J. GOSSMANN, and J.M. POATE. Implantation and transient b diffusion in si : The source of the interstitials. Appl. Phys. Lett., 65(18) : 2305, 1994.
- [49] « Critical issues in ion implantation of silicon below 5 keV : Defects and diffusion » A. AGARWAL, H.-J. GOSSMANN, D.J. EAGLESHAM, L. PELAZ, D.C. JACOBSON, J.M. POATE, T.E. HAYNES, [MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING A], A253 (1998).
- [50] « Silicon damage studies due to ultra-low-energy ion implantation with heavy species and rapid thermal annealing » S. MOFFATT, P.L.F. HEMMENT, S. WHELAN, D.G. ARMOUR, [MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING], (2000).
- [51] H.S. CHAO, P.B. GRIFFIN, J.D. PLUMMER, and C.S. RAFFERTY. The dose, energy, and time dependence of silicon self-implantation induced transient enhanced diffusion at 750°c. Appl. Phys. Lett., 69(14) : 2113, 1996.
- [52] J.K. LISTEBARGER, K.S. JONES, and J.A. SLINKMAN. Use of type ii (eor) damage as “detector” for quantifying interstitial fluxes in ion-implanted silicon. J. Appl. Phys., 73(10) : 4815, 1993.
- [53] A.T. FIORY, S.G. CHAWDA, S. MADISHETTY, V.R. MEHTA, N.M. RAVINDRA, S.P. Mc COY, M.E. LEFRANCOIS, K.K. BOURDELLE, J.M. McKINLEY, H.-J.L. GOSSMANN, and A. AGARWAL. Transient-enhanced diffusion in shallow junction formation. J. Elec. Materials, 31 (10) : 999, 2002.
- [54] Chong, Y.F., et al., *Control of transient enhanced diffusion of boron after laser thermal processing of preamorphized silicon*. 2002, AIP. p. 1344-1350.
- [55] Colombeau, B., et al., Time evolution of the depth profile of {113} defects during transient enhanced diffusion in silicon. 2003, AIP. p. 1953-1955.
- [56] Hamilton, J.J., et al., Diffusion and activation of ultrashallow B implants in silicon on insulator: End-of-range defect dissolution and the buried Si/SiO₂ interface. Applied Physics Letters, 2006. **89**(4): p. 042111-3.
- [57] Jain, S.C., et al., Transient enhanced diffusion of boron in Si. 2002, AIP. p. 8919-8941.
- [58] Lampin, E., et al., Prediction of boron transient enhanced diffusion through the atom-by-atom modeling of extended defects. 2003, AIP. p. 7520-7525.
- [59] Napolitani, E., et al., Complete suppression of the transient enhanced diffusion of B implanted in preamorphized Si by interstitial trapping in a spatially separated C-rich layer. 2001, AIP. p. 4145-4147.

- [60] Stiebel, D., P. Pichler, and N.E.B. Cowern, A reduced approach for modeling the influence of nanoclusters and {113} defects on transient enhanced diffusion. Applied Physics Letters, 2001. **79**(16): p. 2654-2656.
- [61] G. Mannimo, P. A. Stolk, N. E. B. Cowern, Appl. Phys. Lett., 78(7) : 889, 2001
- [62] « Les lasers » D. DANGOISSE, D. HENNEQUIN, V. ZEHNLE-DHAOUI, [DUNOD], (1998).
- [63] H.A. Kramers, La diffusion de la lumière par les atomes, Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como, vol. 2, p. 545-557 (1927)
- [64] R. de L. Kronig, *On the theory of the dispersion of X-rays*, J. Opt. Soc. Am., vol. **12**, p. 547-557 (1926).
- [65] « Ondes électromagnétiques en radioélectricité et en optique » - R. PETIT, MASSON, 1989.
- [66] « Laser Electronics » - J.T. VERDEYEN, Prentice-Hall, 1989. Voir également : C. VASSALO, "Electromagnétisme classique dans la matière", DUNOD, Paris (1980) .
- [67] K. AFFOLTER, W. LUTHY, M. WITTMER – Appl. Phys. Lett. 36(1980)559.
- [68] M. BORN, E.WOLF – « Principles of Optics », 3rd ed., (Pergamon, Oxford 1965).
- [69] J.A. STRATTON – "Electromagnetic Theory", (Mc Graw-Hill, New York 1941).
- [70] E. FOGARASSY – "Diffusion Induite d'Impuretés dans le Silicium par Laser Pulsé : une Nouvelle Méthode de Dopage Superficiel. Application à la Réalisation de Photopiles ». Thèse de Docteur Es-Sciences Physiques de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, N° d'ordre 1461 CRN/CPR 84-04.
- [71] R.F. WOOD, C.W. WHITE, R.T. YOUNG, Pulse Laser Processing of Semiconductor, Semiconductor and Semimetals vol. 23, Academic Press (1984).
- [72] M. VON ALLMEN – « Laser-Beam Interaction with Materials », Vol. 2 – Springer Serie in Materials Science (Spring-Verlag Berlin, Heidelberg 1987).
- [73] R. ROSENBERG, M. LAX, Phys. Rev. 112, (1958) p. 843
- [74] P.A. SCHUMANN, R.P. PHILLIPS, Solid-State Electron, n° 10 (1967) p. 943
- [75] Thèse de M. ELLIQ, soutenue en 1994, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Cristallisation et Dopage Laser du Silicium Amorphe. Application à la Fabrication de Transistors MOS en Couches Minces .
- [76] C. KITTEL, "Introduction to solid state physics", 5 th ed., Wiley New York (1976) p.228
- [77] E. YOFFA, Phys. Rev. B21, (1980) p. 2415
- [78] Burtsev, A., et al., Phase-field modelling of excimer laser lateral crystallization of silicon thin films. Thin Solid Films, 2003. **427**(1-2): p. 309-313.
- [79] H.V. JAGODZINSKI, Acta. Cryst., 2, (1949) p. 208
- [80] M.VON ALLMEN. Laser-Beam Interactions with Materials, Physical Principles and Applications, volume 2. edited by Springer Series in Materials Science, 1987.
- [81] A. ESSER, K. SEIBERT, H. KURZ – Phys. Rev. B41 (1990)2879.

- [82] J.A. VAN VECHTEN, dans “Laser and Electron Beam Processing of Materials”, Academic Press, New York (1980) p. 53.
- [83] J.A. VAN VECHTEN, R. TSU, F.W. SARIS, D. HOONHOUT – Phys. Lett 74A (1979)417.
- [84] J.A. VAN VECHTEN, R. TSU, F.W. SARIS – Phys. Lett 74A (1979)422.
- [85] R.F. WOOD, G.E. GILES, Phys. Rev. B23, n° 6 (1981) p. 2923
- [86] J.M. POATE, J.W.MEYER, Laser Annealing of Semiconductors, Academic press, (1982), ISBN 0-12-558820-8
- [87] L.D. LAUDE, Cohesive Properties of Semiconductors under Laser Irradiation, NATO ASI Series E : Applied Sciences, n°69, (1983), ISBN 90-247-2857-6
- [88] C.W. WITHE, « Laser and Electron Beam Processing of Materials », Academic press, New York (1980)
- [89] A.E. BELL – RCA Review 40 (1979)295.
- [90] A.T. FIORY. Recent developments in rapid thermal processing. J. Elec. Materials, 31 (10) : 981, 2002.
- [91] Kerrien, G., et al., Gas immersion laser doping (GILD) for ultra-shallow junction formation. Thin Solid Films, 2004. **453-454**: p. 106-109.
- [92] Carey, P.G. and T.W. Sigmon, *In-situ doping of silicon using the gas immersion laser doping (GILD) process*. Applied Surface Science, 1989. **43**(1-4): p. 325-332.
- [93] Kerrien, G., et al., *Optical characterization of laser processed ultra-shallow junctions*. Applied Surface Science, 2003. **208-209**: p. 277-284.
- [94] R. STUCK, E. FOGARASSY, J.C. MULLER, M. HODEAU, A. WATTIAUX, P. SIFFERT, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 715.
- [95] Song, I.-H. and M.-K. Han, *Low temperature poly-Si TFTs for display application*. Current Applied Physics, 2003. **3**(4): p. 363-366.
- [96] S. Coutanson, E. Fogarassy, J. Venturini. Fabrication of Ultrashallow Junction (USJ) in silicon by excimer laser doping from spin-on glass sources. *MRS conference, San Francisco, April 2004*.
- [97] C.W. WHITE, S.R. WILSON, B.R. APPLETON, F.W. YOUNG, Jr., J. Appl. Phys. 51 (1980)738
- [98] E. FOGARASSY, R. STUCK, J.J. GROB, A. GROB, P. SIFFERT, Journal de Physique 41 (1980)C4-41.
- [99] P. BAERI, J.M. POATE, S.U. CAMPISANO, G. FOTI, E. RIMINI, A.G. CULLIS, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 912.
- [100] R.F. WOOD, Phys. Rev. B25 (1982) 2786
- [101] Sharp, J.A., et al., Deactivation of ultrashallow boron implants in preamorphized silicon after nonmelt laser annealing with multiple scans. Applied Physics Letters, 2006. **89**(19): p. 192105-3.
- [102] Venturini, J., et al., Excimer laser thermal processing of ultra-shallow junction: laser pulse duration. Thin Solid Films, 2004. **453-454**: p. 145-149.

- [103] Poon, C.H., et al., Electrical evaluation of laser annealed junctions by Hall measurements. *Thin Solid Films*, 2004. **462-463**: p. 72-75.
- [104] Nakazawa, H., et al., Thermal effects on structural properties of diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2004. **467**(1-2): p. 98-103.
- [105] Marques, L.A., et al., *The laser annealing induced phase transition in silicon: a molecular dynamics study*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **216**: p. 57-61.
- [106] Loreti, S., et al., In situ excimer laser annealing of low-temperature low-pressure chemical vapour deposition grown polycrystalline silicon: influence of metal diffusion on the film morphology and on the growth rate. *Thin Solid Films*, 2004. **458**(1-2): p. 1-8.
- [107] Kerrien, G., et al., Gas immersion laser doping (GILD) for ultra-shallow junction formation. *Thin Solid Films*, 2004. **453-454**: p. 106-109.
- [108] Fortunato, G., et al., Electrical activation phenomena induced by excimer laser annealing in B-implanted silicon. *Applied Physics Letters*, 2004. **85**(12): p. 2268-2270.
- [109] Coscia, U., et al., Laser annealing of hydrogenated amorphous silicon-carbon films. *Thin Solid Films*, 2004. **453-454**: p. 7-12.
- [110] Booth, H.J., Recent applications of pulsed lasers in advanced materials processing. *Thin Solid Films*, 2004. **453-454**: p. 450-457.
- [111] Yogoro, Y., A. Masuda, and H. Matsumura, Crystallization by excimer laser annealing for a-Si:H films with low hydrogen content prepared by Cat-CVD. *Thin Solid Films*, 2003. **430**(1-2): p. 296-299.
- [112] Tanaka, Y., H. Tanoue, and K. Arai, *Electrical activation of the ion-implanted phosphorus in 4H-SiC by excimer laser annealing*. *Journal of Applied Physics*, 2003. **93**(10): p. 5934-5936.
- [113] Rech, B., et al., *Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells*. *Thin Solid Films*, 2003. **427**(1-2): p. 157-165.
- [114] Pecora, A., et al., Lateral growth control by thickness spatial modulation of amorphous silicon film. *Thin Solid Films*, 2003. **427**(1-2): p. 314-318.
- [115] Pecora, A., et al., Observation of super lateral growth in long pulse (170 ns) excimer laser crystallization of a-Si films. *Thin Solid Films*, 2003. **427**(1-2): p. 319-323.
- [116] Mizunami, T. and N. Toyama, ArF-excimer-laser annealing of 3C-SiC films--diode characteristics and numerical simulation. *Optics & Laser Technology*, 2003. **35**(6): p. 451-456.
- [117] Mariucci, L., et al., Crystallization mechanisms in laser irradiated thin amorphous silicon films. *Thin Solid Films*, 2003. **427**(1-2): p. 91-95.
- [118] Lopez, E., et al., ArF-excimer laser induced chemical vapour deposition of amorphous hydrogenated SiGeC films. *Applied Surface Science*, 2003. **208-209**: p. 682-687.
- [119] Ishihara, R., et al., Advanced excimer-laser crystallization process for single-crystalline thin film transistors. *Thin Solid Films*, 2003. **427**(1-2): p. 77-85.

- [120] Hernandez, M., et al., Laser thermal processing for ultra shallow junction formation: numerical simulation and comparison with experiments. *Applied Surface Science*, 2003. **208-209**: p. 345-351.
- [121] Eisele, C., et al., Laser-crystallized microcrystalline SiGe alloys for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2003. **427(1-2)**: p. 176-180.
- [122] R.F. Wood , *Phys. Rev. B*, 25 : 2786, 1982
- [123] H. BRACHT, E.E. HALLER, and R. CLARK-PHELPS. Silicon self-diffusion in isotope heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 81 (2) : 393, 1998.
- [124] R.F. WOOD and G.A. GEIST. Modeling of nonequilibrium melting and solidification in laser-irradiated materials. *Phys. Rev. B*, 34 : 2606, 1986.
- [125] R.EL FARHANE, C. LAVIRON, F. CRISTIANO, N. CHERKASHIN, P. MORIN, M. JUHEL, P. STOLK, F. ARNAUD, A. POUYDEBASQUE, F. WACQUANT, D. LENOBLE, and A. HALIMAOU. Solid phase epitaxy process integration on 50-nm pmos devices : Effects of defects on chemical and electrical characteristics of ultra shallow junctions. *Mat. Res. Soc.*, 810 : C1.4.1, 2004.
- [126] G.L. OLSON, J.A. ROTH – *Mat. Sci. rep* 3 (1988)1.
- [127] R.B. GOLD, J.F. GIBBONS, T .J. MAGEE, J. PENG, R. ORMOND, V.R. DELINE, C.A. EVANS, JR. – *Réf.* (111), p. 221.
- [128] J.F. GIBBONS – « CW Beam Processing of Silicon and Other Semiconductors », *Semiconductor and Semimetal Vol. 17*, (Academic Press, Orlando 1984).
- [129] B.J. PAWLAK, R. LINDSAY, R. SURDEANU, B. DIEU, L. GEENEN, I. HOFLIJK, O. RICHARD, R. DUFFY, T. CLARYSSE, B. BRIJS, W. VANDERVORST, and C. J.J. DACHS. Chemical and electrical dopants profile evolution during solid phase epitaxial regrowth. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22 (1) : 297, 2004.
- [130] D. BENSACHEL, G. AUVERT, A. PERIO, J.C. PFISTER , A. IZRAEL, P. HENOC – *J. Appl. Phys.* 54 (1983)3485.
- [131] R. LINDSAY, B.J. PAWLAK, P. STOLK, and K. MAEX. Optimisation of junctions formed by solid phase epitaxial regrowth for sub-70nm cmos. *Mat. Res. sOC; sYMP;? È&è* : C2.1.1, 2002.
- [132] Lallement, F., et al., Fabrication of N+/P ultra-shallow junctions by plasma doping for 65 nm CMOS technology. *Surface and Coatings Technology*, 2004. **186(1-2)**: p. 17-20.
- [133] Y. TAKAMURA, *J. App. Phys.* 92, n°1 (2002) p. 230
- [134] Thèse de F. ANTONI, soutenue en 1995, Université Louis Pasteur de Strasbourg. Etude de l'Ablation Laser à Excimères de Cibles Constituées d'Eléments de la colonne IV.
- [135] R.F. WOOD, J.R. KIRKPATRICK, G.E. GILES – *Phys. Rev.* B23(1981)5555.
- [136] R.F. WOOD – *Phys. Rev.* B25(1982)2786.
- [137] M.O. THOMPSON, G.J. GALVIN, J.W. MAYER, P.S. PEERCY, J.M. POATE, D.C. JACOBSON, A.G. CULLIS, N.G. CHEW – *Phys. Rev. Lett.* 52(1984)2360.
- [138] S.S. COHEN, P.W. WYATT, G.H. CHAPMAN, J.M. CANTER – *J. Appl. Phys.* 67(1990)6694.
- [139] P. BAERI – *Réf.* (230)p.151.

- [140] R.F. WOOD, J.C. WANG – Réf. (227), p.37.
- [141] E.P. DONOVAN, F. SPAEPEN, D. TURNBULL, J.M. POATE, D.C. JACOBSON – Appl. Phys. Lett 42 (1983)698.
- [142] J.S. WILLIAMS, H.B. HARRISON, Laser and Electron-Beam Interactions and Materials Processing. Ed. J.F. GIBBONS, I.W. SIGMON, North-Holland Publ. Co., (1981), p.209
- [143] F. VEGA et AL., J. Appl. Phys. 88, n° 11, (2000), pp. 6321- 6326
- [144] S. Kato, H. Saeki, J. Wada,, S. Matsumoto, J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology 135 (1988)1030.



PUBLICATIONS & CONFÉRENCES

S. Coutanson, E. Fogarassy, J. Venturini. Mechanisms and application of the excimer laser doping from spin-on glass sources for usj fabrication. *Applied Surface Science* 252, 2006, pp. 4502-4505.

S. Coutanson, E. Fogarassy, J. Venturini. Fabrication of Ultrashallow Junction (USJ) in silicon by excimer laser doping from spin-on glass sources. *MRS conference, San Francisco, April 2004.*

G. Boutaud, W. Cranton, C. Thomas, R. Ranson, S. Wilson, S. Wagland, S. Coutanson, E. M. Mastio, Developing a thermal model for the laser processing of inkjet printed transparent conducting thin films for use in display. *SID conference, June 2005.*

∞ FIN ∞

RÉSUMÉ / SUMMARY

Dans ce travail de thèse a été étudié une méthode de dopage laser simple utilisant des films d'oxyde dopé comme sources de dopant (jusqu'à $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$), déposés sur la surface du silicium par centrifugation. Des pulses laser excimer, courts (20 ns) et longs (200 ns), ont servi à déposer une grande quantité d'énergie en peu de temps dans la région proche de la surface. Dans des conditions appropriées, l'irradiation entraîne la fonte de surface et l'incorporation du dopant par diffusion en phase liquide. Dans d'autres conditions, nécessitant une quantité moindre d'énergie déposée à la surface, la diffusion des dopants est opérée en phase solide.

Dans un premier chapitre de ce mémoire de thèse, sont développés les fondamentaux théoriques permettant la compréhension du sujet (cristallographie et propriétés optiques et thermiques du silicium, mécanismes de dopage et de diffusion dans le silicium, physique des lasers, interaction laser – matière). Le deuxième chapitre traite du dopage laser, le choix du procédé y est motivé, faisant suite à une revue bibliographique des principales méthodes de dopage et de diffusion. La voie du troisième chapitre est alors ouverte et est l'occasion de présenter les simulations numériques 1D et 2D, le modèle thermique utilisé et les résultats des simulations numériques de l'interaction laser-matière. Dans le quatrième et dernier chapitre, est proposée, en plus de la présentation des dispositifs expérimentaux (implanteur ionique, sources laser et homogénéiseur...), une analyse des résultats (SIMS, RBS, spectroscopie micro-Raman, 4 pointes, I(V), C(V)...). Finalement, des perspectives d'amélioration du procédé sont discutées avant de conclure.



In this work was investigated a simple laser doping method employing doped oxide glass films as dopant source (up to $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$). These doped oxide are deposited onto silicon by spin coating technique. Both short (20 ns) and long (200 ns) pulse duration excimer laser beams were used to deposit a large amount of energy in a short time into the near-surface region. Under suitable conditions, the irradiation leads to surface melting and dopant incorporation by liquid phase diffusion from the surface. Under other conditions, requiring a smaller quantity of energy deposited on the surface, the dopant is incorporated by solid phase diffusion.

In the first chapter of this thesis, the basic theories are developed to the understanding of the topic (crystallography and optical and thermal properties in silicon, doping and diffusion mechanisms of silicon, laser physics, and laser–material interaction). The second chapter presents the laser doping method, and the choice for this process is motivated following a literature review of the main doping and diffusion methods. The way of the third chapter is opened and is the opportunity to present 1D and 2D numerical simulations, the thermal model, and the results of numerical simulations of laser-matter interaction. In the fourth and final chapter, is proposed, in addition to the presentation of the experimental devices (ion-implanter, laser sources and homogenizer...), an analysis of the experimental results (SIMS, RBS, micro-Raman spectroscopy, 4 points, I(V) , C(V)...). Finally, prospects for improving the process are discussed before concluding.