Elaboration et caractérisations de silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe

Zabardjade Said-Bacar

▶ **To cite this version:**

Zabardjade Said-Bacar. Elaboration et caractérisations de silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112020 . tel-00680303

HAL Id: tel-00680303

https://theses.hal.science/tel-00680303

Submitted on 19 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies, Géosciences et Environnement – MIPEGE

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 13/02/2012

par

Zabardjade SAID-BACAR

Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe

Directeur de thèse :	M.	Abdelilah SLAOUI, Directeur de recherche, InESS, Strasbourg
Co-directeur de thèse :	M.	Éric FOGARASSY, Directeur de recherche, InESS, Strasbourg
Composition du jury :		
Président :	M.	Dominique DEBARRE, Directeur de recherche, IEF, Orsay
Rapporteurs externes :	M.	Éric MILLON, Professeur, GREMI, Orléans
	M.	Jacques PERRIERE, Directeur de recherche, INSP, Paris
Examinateur :	M.	Joël FONTAINE, Professeur, INSA, Strasbourg
Membre invité :	M.	Yann LEROY, Maître de conférences, InESS, Strasbourg

Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes, InESS – UMR 7163
23 Rue du Loess BP 20 CR 67037 Strasbourg Cedex 2

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut d'Électronique des Solides et des Systèmes – InESS. Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur Daniel MATHIOT, directeur de l'InESS de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Abdelilah SLAOUI, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet ce sans quoi, je n'aurai jamais écrit ces quelques lignes. Je le remercie pour toute la confiance qu'il m'a accordée. Je remercie Monsieur Éric FOGARASSY, mon co-directeur de thèse, pour toute son expérience et son soutien.

Je remercie chaleureusement Yann LEROY pour m'avoir assistée dans la modélisation numérique. Je le remercie également pour toute sa disponibilité ainsi que sa qualité humaine qui m'a beaucoup réconfortée dans les moments les plus difficiles.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Eric MILLON et Monsieur Jacques PERRIÈRE pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que Monsieur Joël FONTAINE et Monsieur Dominique DEBARRE pour avoir pris le temps d'examiner ce travail.

Un grand merci à Monsieur Jean-Paul GAUFILLET, directeur d'IREPA Laser pour m'avoir donné accès aux lasers qui ont permis de mener à bien ce travail. Merci à Frédéric MERMET pour son efficacité et son aide précieuse. Je souhaite également remercier les étudiants RETALI Geoffrey Wecker, Adrien MERLEN et Adrien LANG et Armel Bahouka pour leur dynamisme et leur bonne humeur.

Ma participation au projet européen HIGH-EF m'a permis de rencontrer Monsieur Fritz FALK, chef du département des systèmes photovoltaïques à l'Institut de Technologie Photonique – IPHT Jena. Je le remercie pour toutes les discussions scientifiques échangées aussi intéressantes que fructueuses.

Je remercie Cyril CAYRON du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux – LITEN CEA pour les analyses EBSD et pour sa contribution.

Je remercie Stéphane ROCQUES pour sa serviabilité, sa disponibilité et son aide précieuse, notamment sur la découpe des substrats de verre. Un grand merci à Dominique MULLER et Yann LEGALL pour les analyses ERDA et RBS et pour leur sympathie.

J’ai une pensée pour les anciens du labo Marianne AMANN-LIESS, Marie-Anne JUNG, Jacques MOREL et Pathi PRATHAP. Je leur remercie pour leur soutien, leur gentillesse et pour tout ce qu’ils m’ont apporté.

Un grand merci à Frédéric ANTONI et à tout le personnel de l’InESS, permanent et temporaire.

Merci à mes parents pour leur soutien, leur encouragement et de me permettre de réaliser toutes mes motivations. Merci à mes sœurs qui m’ont beaucoup soutenue et qui ont ramené leur rayon de soleil dans les moments difficiles.

Table des matières

Introduction
Contexte et motivations.....1

Chapitre I
Le silicium polycristallin : Élaboration et propriétés 3

I.1. Les différents états du silicium 4
I.1.1. Les couches massives 4
I.1.2. Les couches minces à base de silicium 6
I.2. Propriétés optoélectroniques du silicium cristallin 7
I.2.1. Le silicium monocristallin 7
I.2.2. Le silicium polycristallin 9
a) Les défauts cristallographiques 10
b) Les défauts chimiques 11
c) Propriétés de transport des porteurs dans le silicium polycristallin 12
I.3. Méthodes d'élaboration de couches minces de Si polycristallin 13
I.3.1. Poly-Si par voie directe 14
I.3.2. Poly-Si par voie indirecte 14
a) Cristallisation en phase solide par recuit thermique conventionnel (SPC) 14
b) Recuit thermique rapide (RTA) 15
c) Cristallisation par épitaxie en phase solide 15
d) Cristallisation assistée par un métal 16
e) Cristallisation induite par laser 16
I.4. Résumé.....22

Chapitre II
Modélisation de la cristallisation du Si amorphe induite par laser continu.....23

II.1. Rappel du mécanisme thermodynamique de la cristallisation 23
II.1.1. Différence d'énergie libre de Gibbs pour différents cas de cristallisation 24
a) Cristallisation en phase solide (ou Passage de l'état amorphe à l'état cristallin) 24
b) Cristallisation en phase liquide (ou Passage de l'état liquide à l'état cristallin) 26
II.1.2. Étapes de la cristallisation 26

a) Durée d'incubation 26
b) Nucléation de cristallites 28
c) Croissance des cristaux 30
d) Fraction cristalline 31
II.1.3. Les différentes dynamiques de cristallisation du silicium amorphe 32
II.2. Modélisation du processus de cristallisation du Si amorphe.....33
II.2.1. Structure à modéliser 33
II.2.2. Propriétés thermo-optiques du silicium dans ses différentes phases 34
a) Propriétés thermiques 35
b) Propriétés optiques 38
II.2.3. Propriétés physico-chimiques du substrat 41
II.2.4. Propriétés du laser 42
II.3. Modélisation sous Comsol Multiphysics 45
III.3.1. Mise en place du modèle 45
a) Définition des géométries 45
b) Maillage de la structure à modéliser 46
c) Modélisation du flux de chaleur 47
d) Conditions initiales et aux limites 48
e) Équation stationnaire 49
f) Changements de phase 51
g) Choix du solveur pour la modélisation de l'interaction laser-silicium 52
II.4. Simulation des différentes dynamiques de cristallisation 53
II.5. Résumé.....57

Chapitre III
Résultats et discussions des simulations.....59

III.1. Résultats de simulation de l'interaction laser-silicium 59
III.1.1. Influence des paramètres opératoires 59
a) Effet de l'épaisseur du Si amorphe 60
b) Vitesse de balayage 62
c) Largeur du faisceau laser 68
d) Configuration multicouche.....69
III.2. Densité de puissance seuil de cristallisation en fonction des différentes dynamiques de cristallisation 75

III.2.1. Conditions de simulation 76

III.2.2. Densité de puissance seuil de cristallisation en fonction de l'épaisseur et de la vitesse de balayage.....76

III.2.3. Comparaison avec les données expérimentales 78

a) Interprétation en fonction des étapes de la cristallisation 78

b) Interprétation en fonction de la littérature 79

III.3. Résumé.....81

Chapitre IV
Fabrication de films de silicium polycristallin par recuit laser continu.....83

IV.1. Élaboration et caractérisation du silicium amorphe, précurseur de la cristallisation en phase liquide 83

IV.1.1. Généralités sur les méthodes de dépôt et de caractérisation physiques et chimiques des films de silicium amorphe avant et après irradiation 83

a) Méthodes de dépôt physique 83

b) Méthodes de dépôt chimique (CVD) 84

c) Méthodes de caractérisation chimique 85

d) Méthodes de caractérisation physique 87

IV.1.2. Préparation des films a-Si:H 89

IV.1.3. Pré-recuit des films a-Si:H 97

IV.2. Irradiation du silicium amorphe 103

IV.2.1. Description du dispositif de recuit laser 103

IV.2.2. Analyse des couches de a-Si irradiées par laser continu 808 nm 104

IV.2.3. Influence des paramètres opératoires 117

a) Température du substrat 117

b) Épaisseur du silicium amorphe et vitesse de balayage 118

IV.2.4. Cristallisation et dopage simultanés par laser 123

Conclusion générale et perspectives 125

Bibliographie.....129

Communications de l'auteur.....145

Introduction
Contexte et motivations

Le silicium polycristallin (poly-Si) en couche mince (<3 µm d'épaisseur) est utilisé pour ses propriétés optoélectroniques dans l'industrie des semi-conducteurs pour des applications telles que la micro-électronique et le photovoltaïque. Malgré l'avancée actuelle de ses applications, le poly-Si a encore une place dans le domaine de la recherche en vue d'améliorer en particulier ses performances électriques. En effet, suivant le procédé de fabrication adopté, le poly-Si résultant diffère par la densité de défauts présents qui altère ses propriétés optoélectroniques. Les défauts de structure tels que les joints de grains constituent des sites de recombinaison des porteurs de charge majoritaires et minoritaires, entraînant une diminution de leur longueur de diffusion et par conséquent de leur durée de vie dans le matériau. La densité de ces pièges à porteurs de charge est fortement liée à la taille des grains. Les techniques de cristallisation du Si amorphe par recuit thermique en phase solide permettent d'obtenir des couches de poly-Si dont la taille des grains n'excède pas quelques microns et contenant une forte densité de défauts structuraux. A contrario, la cristallisation du Si amorphe induite par recuit laser continu conduit à la formation de grains de l'ordre de quelques dizaines de microns de large sur plusieurs centaines de microns de long. Cet accroissement de la taille des cristaux est favorisé par une méthode dite de gradient thermique, généré d'une part par le profil énergétique du faisceau laser et d'autre part par le balayage laser [Fan 1982]. Elle entraîne une croissance latérale des cristaux dans une structure en chevrons, accompagnée d'une expansion du front de cristallisation dans le sens du balayage et conduisant à une élongation des grains dans cette direction. Par ailleurs, le choix du laser comme source thermique permet une réduction des coûts thermiques et l'utilisation de substrats basse température et moins coûteux tels que le verre. Plusieurs études ont été menées sur cette technique de cristallisation à partir de couches minces de silicium amorphe déposées sur substrat de verre pour la fabrication de cellules solaires ou de transistors à couches minces [Fan 1982, Fan 1982a, Michaud 2004, Falk 2006].

En dépit de plusieurs expériences utilisant le laser continu en proche infrarouge (NIR) pour la cristallisation du silicium amorphe, peu de travaux ont concerné la modélisation de l'interaction de ces lasers avec le Si, et encore moins de décrire précisément les mécanismes régissant la cristallisation. C'est en grande partie l'objet de ce travail de thèse. Il est complété par une étude expérimentale permettant de valider le modèle et in fine, de produire le silicium polycristallin présentant de grandes tailles de grains et peu de défauts intragranulaires.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du traitement de couches fines de silicium amorphe par laser continu à semi-conducteurs sous deux approches : une approche

numérique par modélisation de l'interaction laser-matière sous le logiciel Comsol Multiphysics et une approche expérimentale en considérant deux variétés de précurseur amorphe obtenues par voie physique et chimique. L'objectif est, par les simulations, de définir l'influence des différents paramètres opératoires sur ce procédé de cristallisation et d'identifier les différentes phases adoptées par le matériau au cours du recuit laser jusqu'à l'état final polycristallin. Elles permettent ainsi d'optimiser les paramètres opératoires pour obtenir la structure cristalline souhaitée.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré au silicium polycristallin. Nous reporterons ses propriétés optoélectroniques à travers une étude bibliographique. Quelques méthodes d'élaboration seront passées en revue. Elles peuvent être ou bien directes ou alors indirectes faisant intervenir dans ce dernier cas la phase amorphe du silicium. Nous aborderons également le principe de cristallisation par recuit laser continu, sujet de notre travail.

Dans le second chapitre, nous rappellerons le mécanisme thermodynamique de la cristallisation à travers la théorie classique de la nucléation et de la croissance. Nous présenterons notre modèle thermique de l'interaction laser-matière réalisé sous le logiciel Comsol Multiphysics. Les différentes étapes et hypothèses considérées pour créer notre modèle seront précisées. Par ailleurs, les propriétés physiques des différents matériaux utilisés pour les simulations seront mentionnées ainsi que la modélisation et les simulations de quelques dynamiques de cristallisation possibles du silicium amorphe.

Le troisième chapitre portera sur les résultats de simulation numérique de l'interaction laser-silicium. Nous montrerons en particulier l'influence des paramètres opératoires sur l'évolution de la température et sur les densités de puissance seuils de changement d'état du silicium. Les résultats de simulation des différentes dynamiques de cristallisation seront également reportés et comparés aux résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre est dédié à l'aspect expérimental de notre étude, c'est-à-dire la cristallisation par laser continu de couches de silicium amorphe présentant préalablement différentes propriétés. Les méthodes d'élaboration et les paramètres de dépôt adoptés seront d'abord spécifiés. Nous indiquerons dans cette partie l'effet des impuretés sur la cristallisation par laser continu. À travers des observations optiques et des analyses de structure par spectroscopie Raman, par diffraction des électrons rétrodiffusés et par microscopie électronique en transmission, la taille des grains obtenus et la qualité cristalline seront déterminées et commentées.

Nous finirons ce manuscrit par une conclusion et des perspectives.

Chapitre I
Le silicium polycristallin : Élaboration et propriétés

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication de dispositifs micro-électroniques ainsi que des cellules photovoltaïques. La figure I.1 montre des schémas de l'utilisation du Si polycristallin en couche mince dans différentes technologies. Il se présente sous différentes structures selon la méthode utilisée pour sa production, les états extrêmes étant l'état amorphe et l'état cristallin. Ses propriétés physiques et électriques dépendent de la structure du matériau et des défauts structuraux et/ou chimiques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous passerons en revue les différents états du silicium et rappellerons les performances exigées pour une conversion photovoltaïque efficace en fonction de des différents états.

Dans une seconde partie, nous rappellerons les propriétés optoélectroniques du silicium monocristallin et polycristallin. Ce dernier a des propriétés entre l'état parfaitement cristallin du silicium et l'état amorphe où la disposition des atomes est aléatoire et présente certaines particularités.

Dans la troisième partie, nous citerons quelques méthodes d'élaboration du silicium polycristallin en couche mince. Nous insisterons essentiellement sur la cristallisation induite par laser continu, sujet de ce travail de thèse.

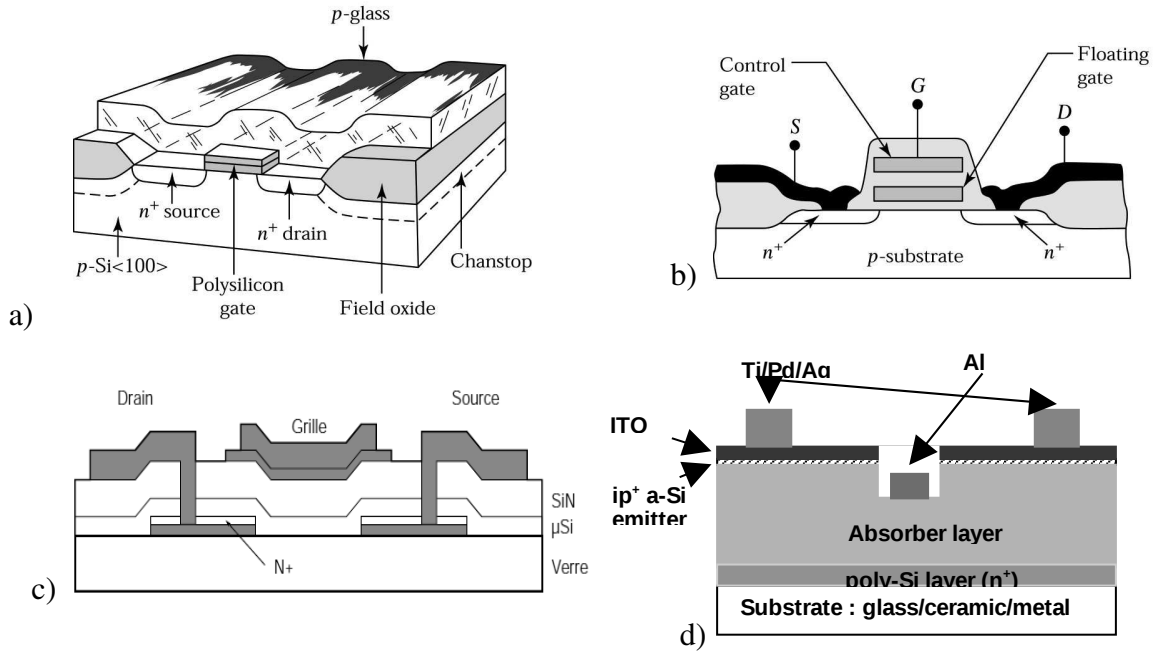


Fig. I.1 : Schémas de structure de différentes technologies employant le Si polycristallin : a) Coupe d'un transistor MOSFET à canal N, b) Composants à Mémoire non-volatile (NVMD), c) Coupe d'un transistor TFT et d) Schéma d'une cellule solaire.

I.1. Les différents états du silicium

Le silicium existe sous différentes formes :

- sous forme multicristalline et monocristalline pour les couches massives,
- sous forme amorphe et polycristalline pour les couches minces.

Ces différentes formes se distinguent par l'épaisseur de la couche mais aussi par la taille des grains. Nous allons décrire brièvement leur mode de production et indiquer leur efficacité dans la conversion photovoltaïque en particulier.

I.1.1. Les couches massives

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain. Il est élaboré à partir du procédé Czochralski ou par la purification par fusion de zone. Ces procédés sont réalisés à très haute température, en phase liquide. À la fin du procédé, le produit se présente sous forme de lingots de silicium pur monocristallin. Ces lingots sont ensuite découpés en plaquettes (wafer) de 300 µm d'épaisseur. Cette épaisseur est nécessaire pour assurer une stabilité mécanique. L'étape de découpage entraîne une perte importante de matériau, jusqu'à 50 %. En plus de la méthode d'élaboration, ces pertes rendent le matériau très coûteux.

Le silicium multicristallin est fabriqué à partir des résidus provenant de la fabrication du silicium monocristallin. Le procédé de cristallisation consiste en la refonte de ces résidus suivie d'une resolidification unidirectionnelle sous forme de structure colonnaire multicristalline à gros grains, dont la taille est comprise entre 1 mm et 10 cm. Il se présente aussi sous forme de lingot qui nécessite une étape de découpe en fines plaquettes. Malgré sa pureté moindre par rapport au silicium monocristallin, ce matériau est le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque grâce à son coût avantageux et son efficacité qui n'est pas des moindres (jusqu'à 15-16 % de rendement pour un module à base de silicium multicristallin contre 19-20 % pour un module de silicium monocristallin [EPIA 2010]). La figure I.2 montre la part de marché des différentes technologies dans l'industrie photovoltaïque. Nous pouvons remarquer que le silicium multicristallin occupe à lui seul 43.4 % des parts. Il est suivi de près par le silicium monocristallin avec 42.4 % des parts.

La technique du silicium en ruban est une autre technologie qui consiste en la production de fines plaquettes de silicium multicristallin (<200 µm) à partir d'un ruban souple de carbone passant dans un bain de silicium fondu. Le silicium cristallise le long du ruban de carbone par adhérence. Le carbone situé entre les plaquettes de silicium cristallisé est éliminé par brûlage sous oxygène [Schmidt 2002, Kalejs 2003]. Cette technique permet de s'affranchir de la fabrication des lingots et

Technology	Thin films					Crystalline Silicon		Concentration PV[1]
	a-Si	CdTe	CI(G)S	a-Si/µc-Si	Dye solar cells	Mono	Multi	III-V Multi-junction
Cell efficiency	4-8 %	10-11 %	7-12 %	7-9%	2-4%	16-22 %	14-18 %	30-38 %
Module efficiency						13-19 %	11-15 %	~25 %
Area needed per KW (for modules)	~15 m^2	~10 m^2	~10 m^2	~12 m^2		~7 m^2	~8 m^2	

Tab. I.1 : Efficacité des modules solaires commercialisés [EPIA 2010]. Les mesures de rendement sont basées sur des conditions standard.

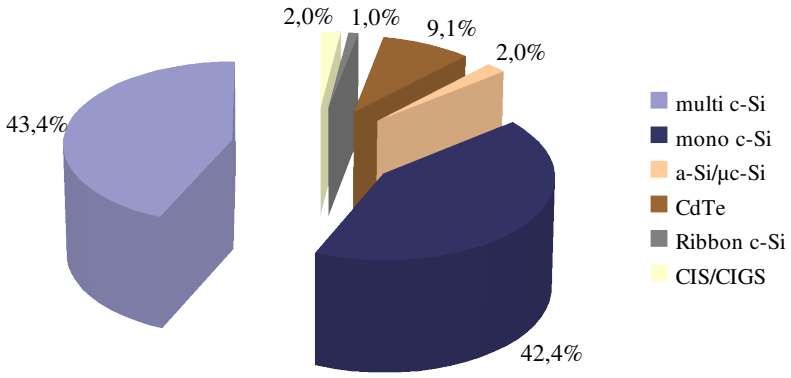


Fig. I.2 : Part des différentes technologies dans le marché photovoltaïque en 2010 [Photon International Mars 2011]

de l'étape de découpe qui conduit à une grande perte de matière. Cependant, elle ne représente que 1 % de production à cause d'une faible pureté, d'une qualité cristalline moindre, et d'une faible vitesse de production. Néanmoins, le rendement de conversion optimum est compris entre 15-16 % [Hahn 2004].

Par souci de réduction des coûts de production du silicium, diverses solutions ont été proposées et étudiées telles que la diminution de l'épaisseur des couches de silicium. En effet, dans la technologie des cellules solaires en couche massive (monocristallin, mulicristallin et ruban en silicium), la moitié du coût de production est due à la fabrication des lingots et à la découpe en

1 Les cellules solaires à concentration (CPV) sont des cellules pour lesquelles un système optique à concentration est utilisé pour capturer la lumière du soleil telles que les cellules multi-jonctions.

plaquettes. Cependant, une épaisseur minimale de 200 µm est nécessaire pour éviter une fragilisation pouvant conduire à des fissures. Par ailleurs, la réduction de l'épaisseur du silicium n'est pas sans conséquence sur la conversion photovoltaïque puisque le coefficient d'absorption du silicium est extrêmement faible comme nous le verrons dans la suite. De grandes épaisseurs sont donc nécessaires pour une absorption totale du spectre lumineux, y compris dans l'infrarouge. Une réduction de l'épaisseur du silicium monocristallin ou multicristallin est limitée d'où l'alternative des couches minces de silicium amorphe et polycristallin sur substrat.

I.1.2. Les couches minces à base de silicium

Le concept des couches minces consiste à déposer des films très minces de silicium (de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) par voie chimique ou physique sur un substrat approprié. Cette technologie présente quelques avantages considérables tels que la réduction jusqu'à 100 fois de la matière première utilisée, l'utilisation de substrat bon marché de grandes surfaces (verre, métal, plastique), autorisée par les procédés d'élaboration des matériaux. En effet, la possibilité de déposer sur de très grandes surfaces (>1 m^2) rend cette technologie très intéressante pour la fabrication des écrans plats et dans le photovoltaïque. Pour ce dernier en particulier, la réduction de l'épaisseur est censée limiter les recombinaisons volumiques des porteurs de charge, pour des valeurs d'épaisseur comparables à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Les films minces de silicium déposés peuvent être de structure amorphe ou polycristalline.

Le silicium amorphe, de structure désordonnée, est obtenu soit par voie physique par pulvérisation ou par évaporation d'une cible ou par voie chimique (CVD) à partir de précurseurs gazeux. Nous détaillerons plus ces deux types de dépôt dans le chapitre IV. Nous précisons, dans le cadre de ce chapitre, la différence de structure entre les deux types de dépôt qui réside sur la présence d'atomes d'hydrogène dans le cas du silicium CVD, passivant les nombreux défauts de la phase amorphe tels que les liaisons pendantes. Il a été montré, il y a 30 ans de cela, que le silicium amorphe hydrogéné présente des propriétés optiques plus intéressantes que le silicium monocristallin. En effet, le silicium amorphe hydrogéné absorbe la lumière visible 50 fois plus que le silicium monocristallin ce qui favorise la réduction de son épaisseur à quelques microns pour les applications solaires [Bobin 2001]. Sa production est restreinte à moins de 5 % des parts du marché mondial de modules solaires malgré son coût nettement plus bas que les technologies cristallines. Son faible rendement de conversion, de 4 à 8 %, constitue en effet sa principale limitation. Cette limitation est due à une très faible mobilité électronique (<1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et à la difficulté de réaliser un dopage efficace du fait de sa structure désordonnée.
Pour améliorer les rendements des cellules solaires, l'alternative a été de réaliser des couches minces de silicium polycristallin avec un rendement de conversion (propriétés électriques du point de vue générale) meilleur que le silicium amorphe hydrogéné. L'élaboration de couches minces de silicium polycristallin peut être réalisée soit directement lors du dépôt chimique à haute température

(HT-CVD), soit par cristallisation d'une fine couche de Si amorphe. Il existe différents procédés permettant la cristallisation du silicium amorphe sur substrat étranger qui feront l'objet de la troisième section de ce chapitre.
Les grains dans le silicium polycristallin sont séparés entre eux par les joints de grains. Ils correspondent aux principaux défauts dans l'efficacité des semi-conducteurs pour le photovoltaïque par exemple [Fan 1982a]. Plus les grains sont petits, plus la densité des joints de grains est importante et plus la probabilité de recombinaison des porteurs est grande. Ainsi, l'obtention de rendement de conversion convenable (~10 %) sur des cellules solaires en couche mince de silicium polycristallin (<3 µm d'épaisseur) est conditionnée par l'état cristallin du silicium utilisé.

I.2. Propriétés optoélectroniques du silicium cristallin

Dans cette deuxième partie, nous présentons les généralités sur les propriétés optoélectroniques du silicium monocristallin puis celles du silicium polycristallin ; l'objectif est de rappeler les conséquences de la présence de défauts cristallographiques (joints de grains, macles, dislocations) et chimiques (hydrogène, oxygène) sur les propriétés électriques du silicium cristallin.

I.2.1. Le silicium monocristallin

La structure cristallographique du silicium monocristallin (Fig. I.3) est une structure cubique diamant dans laquelle deux réseaux cubiques à faces centrées s'interpénètrent. Chaque atome d'un des réseaux est entouré par 4 proches voisins équidistants de l'autre réseau formant un tétraèdre [Gerl 1997]. Les liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance interatomique de 2.35 Å et un paramètre de maille a=5.43 Å [Sze 2007]. La bande interdite (gap), séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à Eg=1.12 eV à température ambiante. Il correspond à un gap indirect puisque le minimum de la bande de conduction est repéré en un point autre que le maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin. La figure I.4 représente la répartition des niveaux d'énergie du silicium monocristallin et illustre le gap indirect.

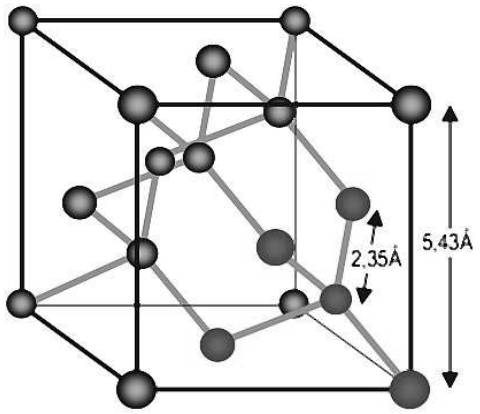


Fig. I.3 : Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant) [Sze 2007].

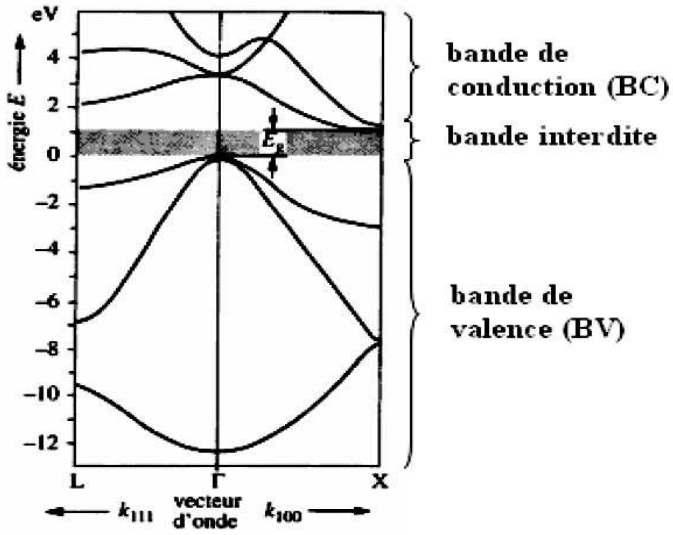


Fig. I.4 : Structure de bandes du silicium monocristallin [Lévy 1995].

La figure I.5 montre la variation des propriétés optiques du silicium monocristallin, à savoir le coefficient de réflexion R et le coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde, mesurés à température ambiante [Von Allmen 1995]. Le spectre du coefficient de réflexion révèle 2 pics localisés autour de λ=275 nm et λ=365 nm, caractéristiques du silicium monocristallin. Ces pics sont associés respectivement à l'ordre à longue distance et à courte distance dans la structure cristalline. Le coefficient d'absorption est faible dans l'infrarouge à cause des faibles énergies d'excitation. La longueur d'absorption pour laquelle 63 % du faisceau lumineux est absorbé dans le matériau est de 100 µm pour des photons de longueur d'onde λ=2 µm. Elle prend cependant des valeurs très faibles aux faibles longueurs d'onde, jusqu'à 10 nm dans l'ultra-violet. En particulier, on peut noter qu'à la longueur d'onde 808 nm, le coefficient de réflexion du Si monocristallin est de 0.35 et le coefficient d'absorption est environ égal à $7x10^3$ cm^{-1}.

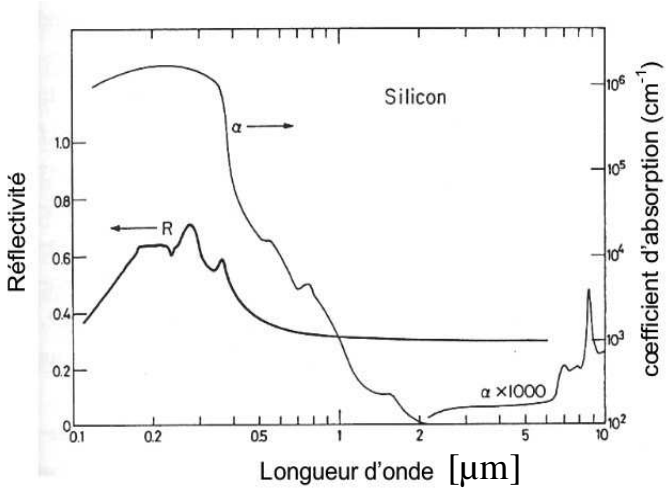


Fig. I.5 : Coefficient de réflexion R et d'absorption α du silicium monocristallin en fonction de la longueur d'onde [Von Allmen 1995].

I.2.2. Le silicium polycristallin

La structure du silicium polycristallin se situe entre celle du silicium monocristallin et celle du silicium amorphe. Elle est constituée de grains dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration, séparés entre eux par des joints de grains. Les joints de grains délimitant des grains d'orientations différentes constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe. La figure I.6 représente la densité d'états dans la bande interdite du silicium polycristallin, similaire à celle du silicium amorphe.

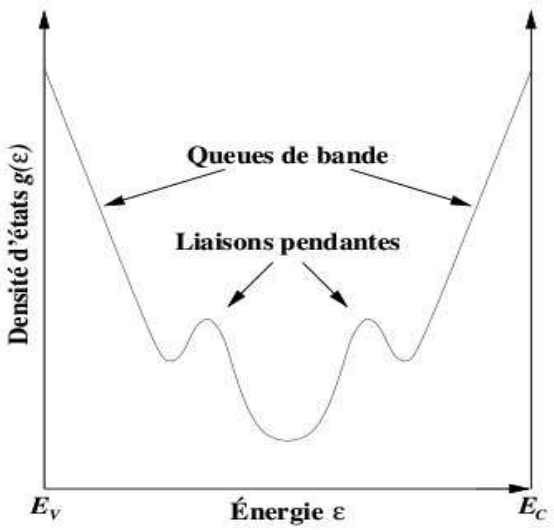


Fig. I.6 : Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium polycristallin en présence de défauts (EV : bande de valence, EC : bande de conduction) [Münster 2001].

Le désordre induit par les joints de grains et la distorsion des liaisons entre les atomes de silicium provoquent une distribution des états électroniques. Cela se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite au niveau des bandes de conduction et de valence sous forme de queues de bande. Les liaisons pendantes (liaisons non satisfaites) introduisent quant à elles deux états électroniques au milieu du gap.

Les grains peuvent être de différentes tailles. Leur qualité cristalline est fonction de la densité des défauts intragranulaires parmi lesquels les dislocations, les sous-joints et les joints de macle. En présence de ces défauts, la structure de bande du silicium peut être modifiée.

D'autre part, les couches de silicium polycristallin ont un niveau de pureté moins élevé par rapport au silicium monocristallin. La présence d'impuretés telles que l'oxygène, le carbone et les métaux de transition, pouvant être incorporées dans la couche lors de la fabrication du silicium polycristallin, limite la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les applications telles que le photovoltaïque. D'autres impuretés peuvent être introduites intentionnellement dans la couche pour le dopage ou la passivation des défauts.

En fonction de la densité des défauts dans la couche, la densité d'états peut prendre différents aspects, cependant elle sera toujours proche de celle présentée sur la figure I.6, les joints de grains étant inévitables dans le silicium polycristallin.

a) Les défauts cristallographiques

- Les joints de grains

Les joints de grains délimitent des grains d'orientations différentes. Ils constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe. Comme ce dernier, les joints de grains contiennent une forte densité de liaisons pendantes. Ces défauts introduisent des niveaux localisés dans la bande interdite qui ont pour effet de piéger les porteurs de charges minoritaires. En effet, les liaisons pendantes attirent les porteurs majoritaires. Il s'ensuit une zone de charge d'espace qui agit comme un puits de potentiel à l'égard des porteurs minoritaires. Ils constituent donc des centres de recombinaison. Cela entraîne une atténuation de la densité des porteurs minoritaires, conduisant à une dégradation des propriétés électriques du semi-conducteur polycristallin dans sa globalité. Les joints de grains sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand par rapport rayon atomique du silicium ou lorsque la densité en éléments dopants augmente.

- Les défauts intragranulaires

Parmi les défauts intragranulaires du silicium, nous distinguons les dislocations, les sous-joints et les joints de macle.

– Les dislocations sont des défauts linéaires, créées à partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport à d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline. Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés. Ces défauts sont électriquement actifs. Ils augmentent la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires ce qui provoque la réduction de leur longueur de diffusion. De plus, elles induisent des liaisons pendantes, zones de ségrégation des impuretés. Cela entraîne un affaiblissement des propriétés électriques du silicium polycristallin [Ghitani 1993]. Une forte densité de dislocations entraîne l'apparition de sous-joints.

– Les sous-joints séparent à l'intérieur d'un cristal des zones d'orientation proche. En général, l'angle de désorientation est inférieur à 15°. Ces joints sont actifs électriquement à cause de la présence de dislocations.

Le réseau de coïncidence (CSL : Coïncidence Site Lattice) correspond aux sites atomiques communs entre deux grains. Il est possible d'attribuer aux joints de grains un indice de coïncidence

Σ en fonction de la désorientation [Randle 2006]. Plus cet indice est bas, plus le nombre de nœuds communs est grand. Il est calculé à partir de l'expression :

$$\Sigma = \text{Volume de la maille de coïncidence / Volume de la maille du réseau} \qquad \text{Eq. I.1}$$

Les sous-joints ont un indice de coïncidence Σ=1.

– Les joints de macle ont un indice de coïncidence de type $\Sigma 3^n$ et correspondent à l'interface séparant une association de cristaux en croissance simultanée. Ils divisent donc un grain en plusieurs cristallites d'orientation cristallographique proche. Les joints de macle Σ3 sont cohérents et sont associés aux plans (111). La désorientation entre les deux grains formant la macle est de 60°. Ces joints de macle ne présentent pas de défauts intrinsèques tels que les dislocations. Par conséquent, ils ne sont pas ségrégatifs. Par ailleurs, Valassiades *et al.* et Maurice [Valassiades 1983, Maurice 1990] ont montré que ce type de joints de grains n'est pas actif électriquement. Les joints de macle d'ordre supérieur (Σ9 et Σ27) sont quant à eux incohérents et sont formés à partir des joints de macle de premier ordre si ces derniers se terminent dans les grains [Haji 1994]. Dans le cas contraire, ils n'induisent pas de défauts électriquement actifs dans le grain mais peuvent diviser le grain en plusieurs cristallites. Les joints de macle Σ9 {112} et Σ27 ({110} ou {210}) sont formés respectivement par la rencontre entre deux joints de macle Σ3 et par la rencontre entre les joints Σ3 et Σ9 [Norbygaard 2002]. Ces joints de macle d'ordre supérieur provoquent l'apparition de dislocations et donc de liaisons pendantes, fortement ségrégatives et recombinantes [Bourret 1982, Maurice 1990, Stemmer 1991].

Notons qu'un recuit par irradiation laser permet de réduire les défauts intragranulaires sans modifier la taille des grains formés [Seifert 1993].

Les propriétés électriques du silicium polycristallin sont fonction des défauts intergranulaires mais aussi de ceux contenus dans les grains. Nous allons voir dans le prochain paragraphe l'effet de la présence d'impuretés dans la couche.

b) <u>Les défauts chimiques</u>

Par défauts chimiques, nous entendons les impuretés incorporées dans le silicium polycristallin soit dans la chambre du dépôt, soit lors du processus de cristallisation, ou alors intentionnellement pour la passivation des défauts ou pour le dopage de la couche. Dans cette section, nous n'abordons pas les impuretés servant pour le dopage de la couche.

- <u>L'hydrogène</u>

Comme nous venons de le voir, Les joints de grains et les dislocations constituent des centres de recombinaison des porteurs de charges. Ils sont électriquement actifs et tendent à limiter les performances du silicium polycristallin. La réduction de leur densité est une condition nécessaire au bon fonctionnement du composant. L'incorporation d'atomes d'hydrogène pendant ou après l'élaboration du matériau permet de passiver les défauts. Le procédé consiste à former des liaisons

entre les atomes d'hydrogène et les défauts structuraux contenus dans le silicium (liaisons pendantes). Les barrières de potentiel créées dans les joints de grains se trouvent réduites ainsi que la densité d'états électroniques dans la bande interdite. La mobilité des porteurs de charge se trouve activée et leur longueur de diffusion augmentée.
La passivation à l'hydrogène se trouve ralentie lorsqu'une forte ségrégation d'éléments se produit au niveau des joints de grains où ils s'accumulent, ce qui empêche la pénétration de l'hydrogène [Seager 1978, Seager 1982]. L'hydrogène passive les défauts contenus dans les joints de grains mais aussi ceux contenus dans les grains. L'hydrogénation des couches polycristallines (et amorphes) permet de passiver les liaisons pendantes générées par les dislocations. Elle permet donc de réduire la densité des défauts électriquement actifs comme l'ont reporté Ditizio *et al.* et Jousse *et al.* [Ditizio 1990, Jousse 1991].

- L'oxygène

L'oxygène est l'impureté la plus courante dans le silicium polycristallin en raison de sa forte affinité pour le silicium. Il provient essentiellement de l'atmosphère et occupe généralement des sites interstitiels. En forte concentration, il précipite sous forme de SiO_x qui affecte la génération et la durée de vie des porteurs minoritaires [Jinggang 2003]. En effet, sa présence conduit à un piégeage des impuretés dans la couche et à une dégradation de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires [Degoulange 2008].

c) Propriétés de transport des porteurs dans le silicium polycristallin

La concentration en porteurs libres (trous et électrons) dans le silicium polycristallin est inférieure à celle dans le silicium monocristallin. La figure I.7 montre la variation de la résistivité du silicium polycristallin en fonction de la concentration du dopage pour différentes tailles de grains par rapport au silicium monocristallin. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que la résistivité du silicium polycristallin est supérieure à celle du silicium monocristallin sauf pour les fortes concentrations en éléments dopants ($\sim 10^{18}$ cm^{-3}) pour lesquelles les résistivités deviennent identiques. Plus les grains sont larges, plus la résistivité du Si polycristallin se rapproche de celle du monocristallin pour les faibles concentrations de dopage. Il existe une certaine concentration d'éléments dopants dite critique pour laquelle la résistivité décroît brusquement pour se rapprocher de celle du silicium monocristallin. L'origine de cette décroissance brutale a été expliquée par deux modèles : le modèle de ségrégation des éléments dopants et le modèle de piégeage des porteurs aux joints de grains.
Le modèle de ségrégation des éléments dopants [Cowher 1972] suppose que les atomes d'impuretés et notamment les dopants diffusent prioritairement vers les joints de grains où ils deviennent électriquement inactifs. Les éléments dopants s'accumulent aux joints de grains jusqu'à saturation des sites de ségrégation puis diffusent vers les grains provoquant alors la réduction de la résistivité et l'augmentation de la densité des porteurs libres.

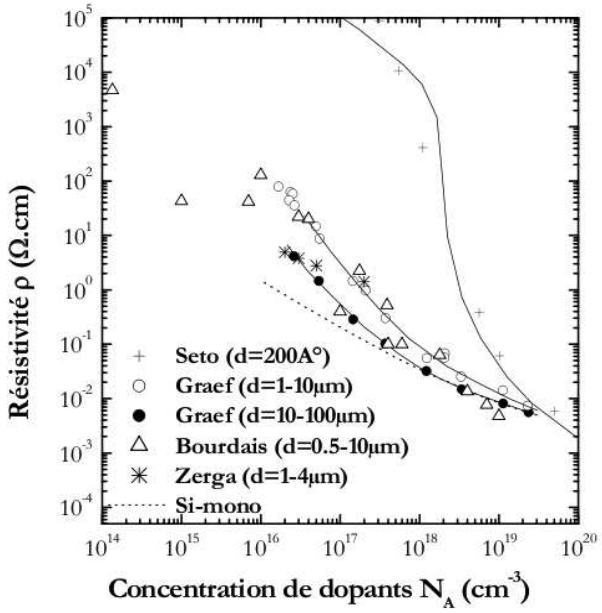


Fig. I.7 : Variation de la résistivité du silicium monocristallin et polycristallin (avec différentes tailles de grains d) en fonction du dopage : Seto [Seto 1975], Graef [Graef 1977, Graef 1979], Bourdais [Bourdais 1999], Zerga [Zerga 2005], [Pihan 2005].

Le modèle de piégeage des porteurs [Kamins 1971] considère la présence d'états pièges dans les joints de grains qui attirent les porteurs majoritaires. Ils deviennent chargés et créent des barrières de potentiel qui s'opposent au déplacement des porteurs de charge. Lorsque le dopage est élevé et atteint la concentration critique, tous les pièges se retrouvent saturés et la hauteur de la barrière est à son maximum. Une augmentation du dopage provoque alors une diffusion des porteurs dans le grain et la diminution de la barrière de potentiel. La mobilité des porteurs de charge augmente, provoquant une décroissance brutale de la résistivité.
En conséquence, pour atteindre une résistivité proche du silicium monocristallin, il est nécessaire que les cristallites composant le silicium polycristallin soit très larges.

I.3. Méthodes d'élaboration de couches minces de Si polycristallin

Dans cette partie, nous listons de manière non exhaustive quelques procédés d'élaboration du silicium polycristallin en couche mince. Nous différencions entre les voies directes où l'état cristallin est créé lors du dépôt et les voies indirectes nécessitant le dépôt préalable du silicium amorphe et sa cristallisation postérieurement.

Nous rappelons que le silicium polycristallin (poly-Si) est défini comme constitué de grains dont la taille moyenne est comprise entre quelques microns et jusqu'à plusieurs centaines de microns.

I.3.1. Poly-Si par voie directe

Le dépôt direct du Si polycristallin et la taille des grains résultant dépend de la méthode et des conditions opératoires. Pour les dépôts chimiques en phase vapeur, la réaction déterminant l'état du film de silicium déposé est la diffusion des espèces chimiques à la surface du substrat [Matsuda 1983, Subramanian 1998, Matsuda 1999]. Cette action permet une organisation des espèces chimiques adsorbées avant leur collage pendant lequel ces espèces adsorbées sont chimisorbées et forment des liaisons chimiques fortes. Elles contribuent ainsi à la croissance de la couche. La diffusion surfacique des espèces adsorbées dépend de leur libre parcours moyen et de la distance entre les sites d'adsorption. Si la distance de diffusion surfacique est inférieure à la distance entre les sites d'adsorption, très peu d'organisation se produit à la surface avant le collage et le film résultant est amorphe. Dans le cas contraire, le film est polycristallin.
Le libre parcours moyen correspond à la distance que peut parcourir les espèces chimiques sans collision. Il dépend de la pression, de la température et de la dilution des gaz précurseurs (silane, disilane, …). Les faibles pressions conduisent à une augmentation des libres parcours moyens. Les espèces chimiques subissent moins de collisions et sont de ce fait plus énergétiques. Leur diffusion à la surface est possible et permet une organisation avant leur collage ; le film devient plus ordonné. À l'inverse, les faibles températures réduisent la diffusion surfacique et le film résultant est amorphe. L'hydrogène, utilisé comme gaz porteur, permet également de contrôler la structure de la couche de silicium déposé [Matsuda 1983, Street 1991]. Une concentration importante en hydrogène dans le plasma favorise la croissance polycristalline.
Dans cette méthode de fabrication, la taille des grains n'excède en général pas la centaine de nanomètre. De plus, les travaux de Harbeke *et al.* [Harbeke 1984], Brotherton *et al.* [Brotherton 1989] et Sarret *et al.* [Sarret 1994] ont montré que le silicium polycristallin obtenu par dépôt a des propriétés structurales et électriques de mauvaise qualité par rapport au silicium déposé amorphe puis cristallisé.

I.3.2. Poly-Si par voie indirecte

a) Cristallisation en phase solide par recuit thermique conventionnel (SPC)

Cette méthode de cristallisation nécessite un dépôt préalable du Si amorphe sur substrat de verre par voie chimique ou physique. Le substrat est ensuite placé dans un tube en quartz puis chauffé à des températures proches de 600 °C. Les faibles températures de recuit permettent d'éviter un ramollissement du substrat de verre. Les durées de recuit sont cependant très longues, jusqu'à 24 h pour une couche amorphe déposée par CVD à basse pression (LPCVD) à partir du disilane (Si_2H_6) comme gaz précurseur [Kouvatsos 1999]. La taille des grains dépend des conditions d'élaboration du silicium amorphe. Il a été montré que le silicium amorphe déposé par LPCVD à partir de

disilane conduit à des grains plus larges, pouvant atteindre quelques microns alors que dans le cas du silicium déposé à partir du silane (SiH_4), la taille des grains ne dépasse pas le micron [Hatalis 1988, Nakazawa 1990, Voutsas 1995, Kouvatsos 1999]. Cela est dû à la faible énergie de liaison du disilane qui se décompose plus facilement à basse température (500 °C). Cependant, la structure cristalline résultante contient une importante densité de joints de grains, vu la taille des cristallites formés et de nombreux défauts intragranulaires (Fig. I.8).

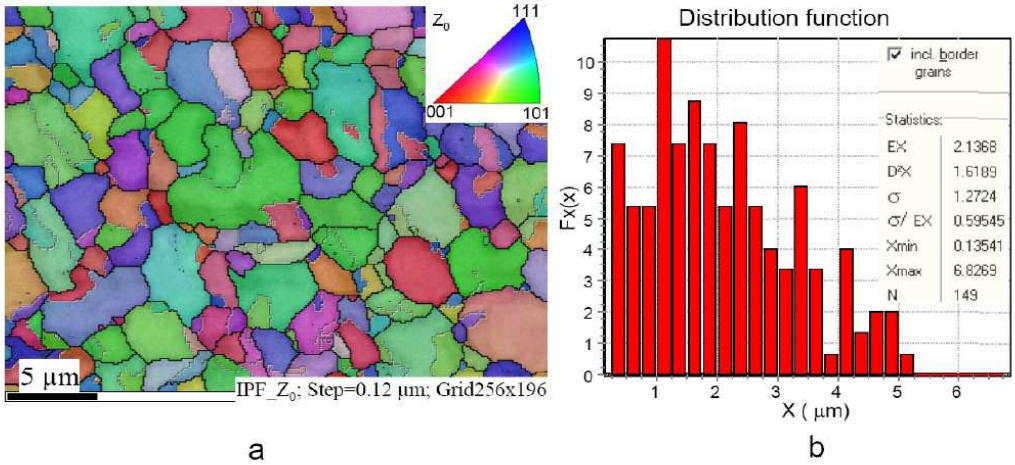


Fig. I.8 : a) Cartographie EBSD indiquant la taille des grains, leur orientation, les joints de grains (en noir) et les joints de macle Σ3 (en blanc) d'une couche de Si amorphe cristallisée par SPC. b) Distribution des grains en fonction de leur taille [Liu 2009].

b) Recuit thermique rapide (RTA)

Le recuit thermique rapide, comme son nom l'indique, permet une cristallisation en phase solide pendant des durées plus courtes comparées au cas SPC. Le chauffage est assuré par des lampes halogènes et la température est limitée à 700 °C à cause de l'utilisation du substrat de verre. Les durées de recuit n'excèdent pas quelques minutes. La cristallisation est explosive ; une densité importante de nucléus est formée conduisant à des grains de taille réduite. La structure cristallisée contient une densité de défauts moindre par rapport au cas SPC. La technique RTA est également utilisée postérieurement au procédé SPC pour guérir les défauts de la structure polycristalline obtenue [Girginoudi 1995, Subramanian 1997].

c) Cristallisation par épitaxie en phase solide

Cette méthode de cristallisation est similaire à la cristallisation par SPC à la seule différence qu'il existe une interface amorphe-cristalline dans le matériau (souvent à l'interface entre le film de silicium amorphe et un substrat cristallin). La cristallisation de la phase amorphe procède donc par épitaxie et les grains résultant ont la même orientation que la structure cristalline du substrat-germe.

D'une manière générale, la croissance, qu'elle se produise après nucléation ou qu'elle soit épitaxiale, est décrite par une loi de type Arrhénius :

$$v = v_0 \exp(-E_a/kT) \qquad \text{Eq. I.2}$$

où v_0 est un préfacteur dépendant de l'orientation cristalline et E_a=2.35 eV [Csepregi 1978] est l'énergie d'activation de la croissance. Pour une croissance suivant l'orientation <100> le préfacteur est v_0= 3.22 x 10^{14} Å/s. Aux températures T=873 K et T=1073 K, les vitesses de croissance sont respectivement de 8.9x10^{-4} µm/s et 0.3 µm/s. Les durées nécessaires pour cristalliser 500 nm de silicium amorphe à ces vitesses sont respectivement de ~9 min et ~2 s [Gibbons 1984]. Nous pouvons remarquer que ces durées sont ultra-courtes par rapport aux durées de cristallisation en phase solide (cf. paragraphe SPC) puisque dans les croissances épitaxiales, les durées d'incubation (très longues à basse température) sont supprimées.

d) Cristallisation assistée par un métal

La cristallisation induite par métal est une méthode de cristallisation en phase solide dans laquelle la température de recuit peut être réduite par la mise en contact de la couche de silicium amorphe avec certains métaux tels que l'aluminium, le nickel, l'argent, le cuivre, l'or, le palladium, ... [Lee1996, Yoon1997]. Le principe consiste à déposer à la surface du silicium amorphe une couche très fine de métal (50 nm). Lors du recuit thermique, le métal diffuse dans la couche de silicium. L'interaction des électrons libres du métal avec les liaisons covalentes du silicium à l'interface des deux matériaux provoque une cristallisation en larges grains (quelques dizaines de µm). L'utilisation de l'aluminium ou l'or comme métal catalyseur réduit les températures de cristallisation jusqu'à moins de 150 °C. En présence de ces métaux, la vitesse de croissance est améliorée d'un facteur 50 pour l'or et 66 pour l'aluminium. C'est pour ces raisons que l'aluminium est le métal le plus utilisé pour induire la cristallisation, l'or étant par ailleurs plus cher. De plus, lors du recuit thermique, la migration des atomes d'aluminium dans le silicium contribue à un dopage de type p de la couche. Cependant, la présence de certains métaux peut réduire les performances électriques du silicium cristallisé.

e) Cristallisation induite par laser

- Cas de la cristallisation induite par laser à excimère

Les lasers à excimères sont des lasers émettant dans l'ultra-violet. Lors de l'irradiation de la couche de silicium amorphe par un laser à excimère, il s'ensuit une interaction photons-électrons se traduisant par une absorption des photons suivie d'une transformation quasi-instantanée en chaleur.

Le principe de la cristallisation du silicium amorphe par laser à excimère se distingue en 3 régimes différents selon l'énergie laser utilisée [Im 1993, Nickel 1997, Mariuccia 2003, Yuan 2009] :

– Le régime de fusion partielle dans lequel la densité d'énergie du laser permet une fusion partielle de la couche. Le silicium fondu cristallise en très petits grains entourés de phase amorphe. Ce type de cristallisation est qualifié d'explosif.

– Le régime seuil de fusion ou Super Lateral Growth (SLG) [Im 1993] pour lequel, au seuil de fusion du silicium amorphe, toute la phase amorphe du film fond. Seuls subsistent les cristallites créés lors du chauffage et servent de germes pour une croissance épitaxiale de la matière fondue. Les grains résultants sont micrométriques et correspondent aux grains les plus larges pouvant être formés par cristallisation induite par laser à excimère. La fenêtre d'énergie laser permettant d'atteindre cette zone est très étroite (Fig. I.9). Une augmentation de la température du substrat permet d'accroître la taille des grains comme nous pouvons le constater sur la figure I.9.

– Le régime de fusion totale correspond au régime de forte densité d'énergie. Toute la matière est fondue y compris les quelques germes cristallins. Il en résulte une nucléation homogène suivie d'une cristallisation en très petits grains.

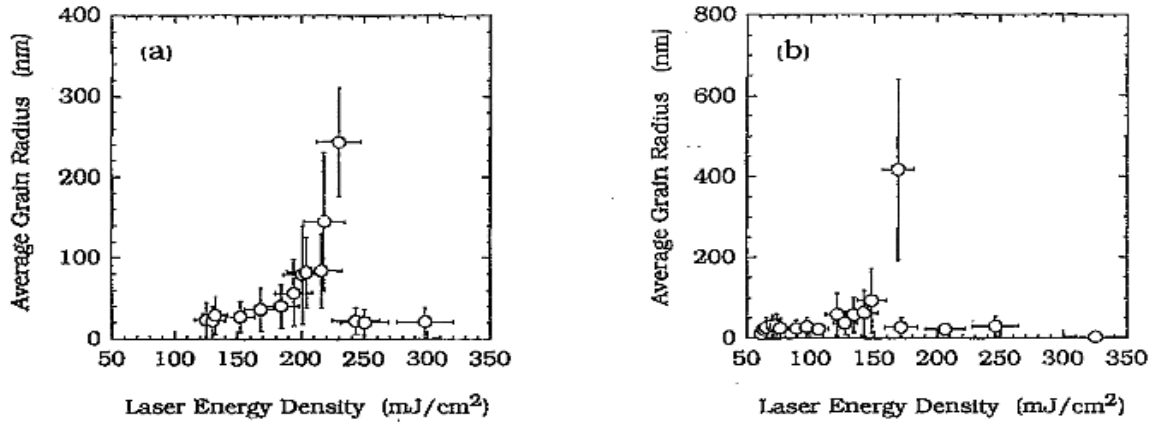


Fig. I.9 : Taille moyenne des grains en fonction de la densité d'énergie du laser a) pour un substrat à température ambiante et b) pour une température de substrat égale à 550 °C [Im 1993].

Les lasers à excimères présentent un intérêt majeur dû à la forte absorption du silicium amorphe aux longueurs d'onde d'émission, ce qui permet de réduire les puissances laser pour la cristallisation et l'utilisation de substrats fragiles thermiquement tels que les polymères et les verres. Les durées très courtes d'irradiation permettent d'éviter un chauffage intensif de ces substrats pouvant conduire à leur détérioration. Cependant les grains formés sont très petits (quelques µm) à cause des vitesses rapides de refroidissement. La densité des joints de grains est par conséquent importante dans ces matériaux. De plus, les faibles dimensions du faisceau laser nécessitent un balayage pour la cristallisation de grande surface de substrat.

L'interaction laser à excimère-silicium a très largement été étudiée au sein du laboratoire InESS depuis plusieurs années. Cela a consisté en la modélisation du phénomène de fusion/solidification (Unamuno 1989, Fogarassy 2000), aussi bien qu'à la cristallisation du silicium amorphe (Fogarassy 2006) pour obtenir des films Si polycristallin. L'extension de cette expertise dans le domaine du laser continu a justifié les motivations de ces travaux de thèse car les phénomènes physiques sont différents, comme nous le verrons ci-dessous.

- Cas de la cristallisation induite par laser continu

La cristallisation par laser continu s'opère par la « méthode gradient » [Gat 1978, Lee 1979, Stultz 1981, Fan 1982, Celler 1983, Gibbons 1984, Ishikawa 1998, Lengsfeld 2003, Falk 2006]. Elle consiste en la création d'un gradient thermique suite à l'irradiation laser et qui a pour conséquence l'élargissement des grains. En effet, les lasers continus opérant dans le mode TEM_{00} ont un profil énergétique gaussien et permettent, lors de l'irradiation du matériau, un chauffage différent au bord et au centre de la zone irradiée, induisant ainsi le gradient thermique. Lors du recuit laser, la nucléation est restreinte dans les zones où les températures sont les plus faibles, à savoir aux bords des régions irradiées. Les germes créés progressent par croissance latérale, par épitaxie en phase liquide, vers les zones de haute température, à l'intérieur de la région irradiée. Cette méthode combinée au balayage du faisceau conduit à une élongation des grains par tirage du front de cristallisation dans la direction de balayage [Fan 2006]. Elle permet également d'éviter un chauffage intensif du substrat. La figure I.10 présente une image de microscopie optique en transmission d'une zone cristallisée par laser continu avec balayage et illustrant le procédé de cristallisation par méthode gradient.

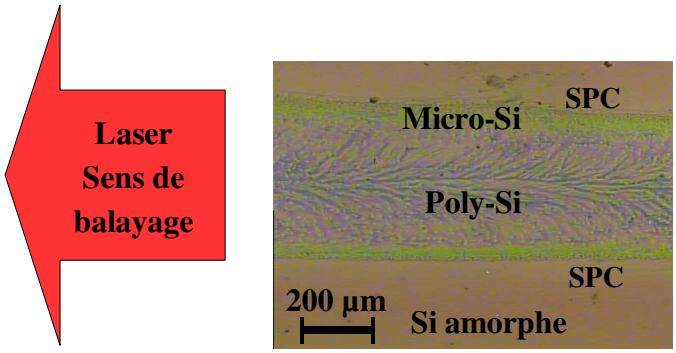


Fig. I.10 : Image micrographique d'une couche de silicium cristallisée par laser continu et illustrant le procédé de cristallisation par la méthode gradient. Au bord de la zone irradiée, il y a formation de petits cristallites servant de germes pour la croissance vers l'intérieur de la région irradiée. Image obtenue par microscopie optique en transmission.

Sur cette figure, trois zones de cristallisation se distinguent, caractérisées par différents « motifs » au microscope optique par rapport à la phase amorphe : une zone cristallisée en phase solide (SPC), une zone cristallisée en grains très fins (Si microcristallin) vers les régions périphériques de la zone irradiée et bordant la troisième région au centre à très larges grains, de plusieurs centaines de µm de

long, dans une structure en chevrons. Sur cette figure, nous pouvons remarquer également que les grains croissent des bords vers l'intérieur et suivant la direction de balayage laser. Pour augmenter la taille des grains, il suffirait donc d'augmenter la largeur de la région haute température pour accroître le front de cristallisation latéral [Celler 1983]. Néanmoins, il existe d'autres méthodes permettant d'élargir la taille des grains.

La restructuration de la surface de l'échantillon à travers l'utilisation localisée de couches anti-reflets permet de créer artificiellement un gradient de propriétés optiques qui pourrait à son tour induire le gradient thermique [Stultz 1981, Biegelsen 1982, Colinge 1982, Park 2006]. Cette méthode permet de contrôler l'absorption du faisceau laser entre le motif créé et la région l'entourant. Après l'irradiation laser, le nucléus est formé à l'extrémité du motif et croît dans la direction de balayage comme illustré sur la figure I.11. Cela peut conduire à la formation d'un monocristal de dimensions, celles des motifs créés à condition que le faisceau laser soit plus large que les régions couvertes par le film anti-reflet pour éviter une éventuelle compétition entre croissance latérale depuis les bords et croissance dans la direction de balayage.

Cette technique permet de localiser les joints de grains dans les régions où leur présence ne risque pas de compromettre le fonctionnement du semi-conducteur, telles que dans la région d'effet de champ pour le cas du silicium sur isolant dans les circuits intégrés [Colinge 1982].

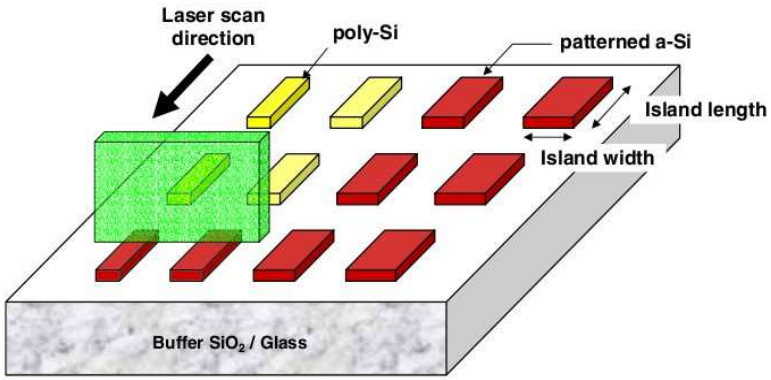


Fig. I.11 : Schéma de la cristallisation par laser continu avec création de motifs à l'aide d'un revêtement anti-reflet [Park 2006].

La mise en forme du faisceau laser permet d'améliorer la structure cristalline en contrôlant la taille des grains, leur orientation et les joints de grains. Le profil gaussien correspond au profil conventionnel des lasers continus TEM_{00} et permet une croissance latérale des bords vers la région centrale. L'inversion du gradient thermique par transformation du profil gaussien en profil « fer de cheval » permet une croissance de l'intérieur vers l'extérieur de la région irradiée [Biegelsen 1981]. Cette croissance permet de supprimer la forte nucléation aux bords de la région irradiée qui conduit à plusieurs grains de taille réduite. Les grains formés sont par conséquent plus larges et parallèles à la direction de balayage. Kawamura *et al.* [Kawamura 1981] ont utilisé un faisceau laser continu ayant la forme d'un anneau (« doughnut ») pour supprimer la nucléation aux bords et créer un grain

monocristallin comme indiqué sur la figure I.12. Stultz et Gibbons [Stultz 1981] ont montré qu'une configuration demi-lune du faisceau laser permet une texturation <100> de la couche polycristalline.

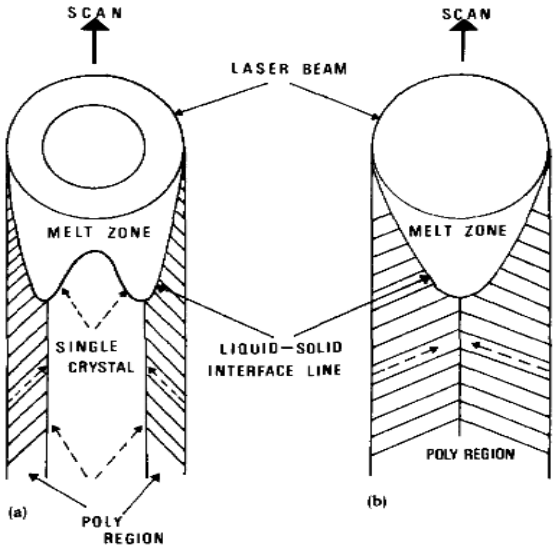


Fig. I.12 : Illustration de la cristallisation induite par laser continu en phase liquide a) dans le cas d'un faisceau en forme d'anneau (« Doughnut ») aux bords concaves et b) dans le cas d'un faisceau gaussien aux bords convexes. Les lignes en pointillé indiquent la direction de croissance [Kawamura 1981].

Un autre paramètre important de l'irradiation par laser continu est le balayage du faisceau sur la matière car il permet de contrôler le déplacement du front de cristallisation. La vitesse doit être choisie de façon à assurer la continuité du front de cristallisation pour la croissance en larges grains. Les vitesses élevées de balayage provoquent un refroidissement très rapide et la rupture du front de cristallisation. Cela engendre des petits grains comme dans le cas des lasers à excimères. En effet, les principales différences entre la cristallisation induite par laser à excimère et par laser continu résident sur les durées d'irradiation et les longueurs d'absorption. Alors que les durées d'irradiation sont de l'ordre de quelques dizaines de ns pour les lasers à excimères, elles sont plus longues dans le cas des lasers continus (quelques millisecondes). Dans ce dernier cas, les vitesses de chauffage et par conséquent celles de refroidissement sont alors plus lentes, permettant la croissance en larges grains [Sameshima 1993]. Néanmoins, des vitesses trop faibles provoquent un retard du front de cristallisation par rapport au balayage, ce qui empêche le tirage du front de cristallisation comme nous avons pu le constater dans notre étude.

D'un point de vue applicatif sur les grandes surfaces, la méthode de cristallisation induite par laser souffre des faibles dimensions du faisceau, de quelques centaines de µm à quelques mm. Pour cristalliser de larges zones, il est ainsi nécessaire de procéder un recouvrement des lignes laser. Une solution plus aisée et rapide, proposée et testée dans le projet européen HIGH-EF est la mise en place de barrettes de plusieurs diodes émettant dans le proche infrarouge pour former un laser à semi-conducteurs de haute puissance permettant, moyennant une optique adaptée, d'obtenir un faisceau ligne jusqu'à 10 cm de long sur 100-300 µm de large, comme illustré sur la figure I.13.

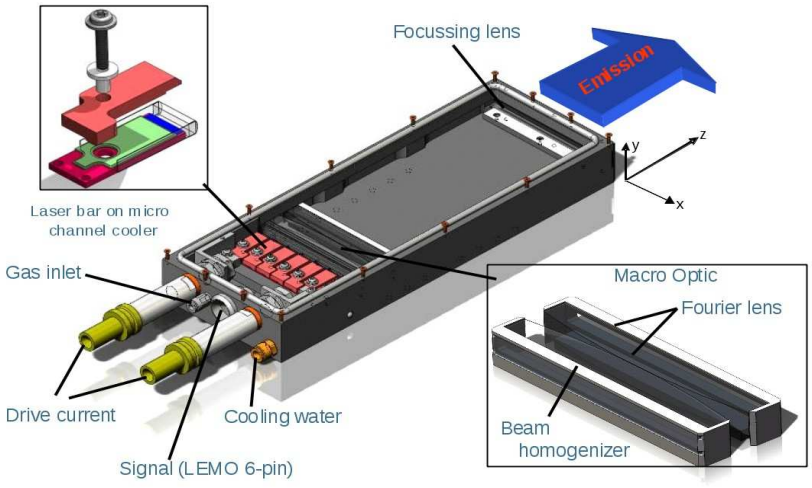


Fig. I.13 : Schéma de structure d'une ligne laser [HIGH-EF].

Les objectifs de ce projet étaient de fabriquer des couches de silicium polycristallin à très larges grains et dépourvues de défauts structuraux permettant, dans le cas d'application en photovoltaïque, un rendement important des cellules solaires (>10 %) avec des coûts de production compétitifs. Le procédé de fabrication est basé sur un procédé innovant, combinant une cristallisation de couche germe très fine (~100 nm) par recuit laser continu et l'épaississement de cette couche par croissance épitaxiale induite soit par recuit laser ou par un simple chauffage thermique. La couche germe définissant la structure cristalline finale des cellules, il est donc important que cette couche soit constituée de très larges grains. La figure I.14 montre une image observée au microscope optique d'une région de silicium amorphe de 400 nm d'épaisseur, cristallisée par un laser continu à semi-conducteurs émettant à 808 nm et dont les dimensions du faisceau sont 12 mmx0.1 mm. Les conditions de cristallisation sont telles que la vitesse de balayage est de 3.3 cm/s et la densité de puissance laser est égale à 10 kW/cm^2, à température ambiante.

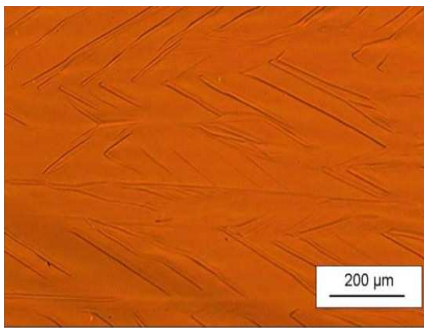


Fig. I.14 : Image observée au microscope optique d'une région cristallisée par balayage d'une ligne laser à semi-conducteurs de dimensions 12 mm0.1 mm. Les conditions de cristallisation sont v=3.3 cm/s et D_0=10 kW/cm^2 [Andrä 2008].

Les grains formés sont très allongés, jusqu'à plusieurs centaines µm de long sur plusieurs dizaines de µm de large.
De nombreux travaux ont par ailleurs montré des tailles de grains similaires, obtenus avec le même procédé de cristallisation par recuit laser continu [Michaud 2004, Falk 2006, Park 2006].

I.4. Résumé

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les propriétés structurales et électriques du silicium monocristallin et polycristallin. Pour ce dernier, les défauts de type cristallographique (joints de grains, dislocations, joints de macle) et chimiques (oxygène) introduisent des états localisés dans la bande interdite limitant ainsi la diffusivité des porteurs minoritaires et par conséquent les performances des composants tels que les cellules solaires. Cependant, certains de ces défauts peuvent être passivés par l'introduction d'atomes d'hydrogène et permettent alors d'améliorer les performances.
Nous avons également rappelé quelques méthodes d'élaboration du silicium polycristallin, par voie directe ou indirecte ; l'objectif étant d'obtenir des films polysilicium avec les plus grandes tailles de grains possibles. Parmi les méthodes indirectes, il y a la cristallisation en phase liquide de films en silicium amorphe au moyen d'un laser continu émettant dans l'infrarouge. L'irradiation laser permet de chauffer le matériau jusqu'à sa fusion. Cette cristallisation par laser continu permet une croissance en larges grains par la méthode gradient. La cristallisation procède des régions périphériques à faible température où se produit la nucléation vers l'intérieur de la zone par croissance latérale. Le balayage laser permet de tirer le front de cristallisation dans la direction de balayage d'où une élongation des grains.
En dépit de plusieurs expériences utilisant le laser continu en proche infrarouge (NIR) pour la cristallisation du silicium amorphe, peu de travaux ont concerné la modélisation de l'interaction de ces lasers avec le Si, et encore moins de décrire précisément les mécanismes régissant la cristallisation. C'est en grande partie l'objet de ce travail de thèse. Il est complété par une étude expérimentale permettant de valider le modèle, et in fine de produire le silicium polycristallin présentant de grandes tailles de grains et peu de défauts intragranulaires.

Chapitre II
Modélisation de la cristallisation du Si amorphe induite par laser continu

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé les propriétés optoélectroniques du silicium polycristallin qui dépendent du type de défauts présents dans la structure dont les joints de grains et les défauts intragranulaires. En effet, les joints de grains ont des conséquences importantes sur le transport des porteurs majoritaires et minoritaires dont les grandeurs caractéristiques (conduction, mobilité, durée de vie) dépendent de la taille des grains du Si polycristallin. Nous avons également rappelé quelques méthodes d'élaboration du silicium polycristallin qui se distinguent par le procédé (physique ou chimique), le budget thermique (rapport température-temps) nécessaire et également la facilité opérationnelle. Tout cela a des conséquences sur la structure cristalline du film de silicium résultant. Dans ce travail, nous nous intéressons au cas particulier de la cristallisation de film mince de silicium amorphe sur substrat de verre par laser continu avec balayage du faisceau.
Dans la première partie de ce chapitre, nous introduirons le mécanisme thermodynamique de cristallisation en l'appuyant avec la théorie classique de la nucléation et de la croissance.
Dans la deuxième partie, nous rappellerons les propriétés thermo-optiques du silicium et du substrat de verre et présenterons les caractéristiques du laser utilisé. Ces paramètres nous serviront pour la modélisation de l'aspect thermique du procédé de cristallisation par laser continu, l'objectif étant d'identifier l'influence des différents paramètres opératoires et les phénomènes se produisant au cours de l'irradiation laser.
Dans la troisième partie, nous exposerons les différentes étapes de la modélisation de l'interaction laser-silicium sous le logiciel Comsol Multiphysics pour la résolution de l'équation de la chaleur.
Enfin, dans la quatrième partie, nous présenterons les méthodes de simulation de quelques dynamiques de cristallisation possibles du silicium amorphe avant d'atteindre la structure polycristalline finale du silicium.

II.1. Rappel du mécanisme thermodynamique de la cristallisation

Les états amorphe et liquide du silicium sont métastables et possèdent des énergies de Gibbs supérieures à 0. Ils tendent à adopter un état de faible énergie dès qu'une température suffisamment élevée leur est appliquée. La figure II.1 montre la différence d'énergie libre de Gibbs ΔG des phases amorphe et liquide du silicium en fonction de la température, relative au silicium cristallin [Donovan 1983, Götz 1986, Grimaldi 1992, Spinella 1999]. Cette différence d'énergie

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad \text{(Eq. II.1)}$$

est exprimée en fonction de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS. Elle correspond à la différence d'énergie libre entre l'état métastable (amorphe, liquide) et l'état cristallin en équilibre thermodynamique.

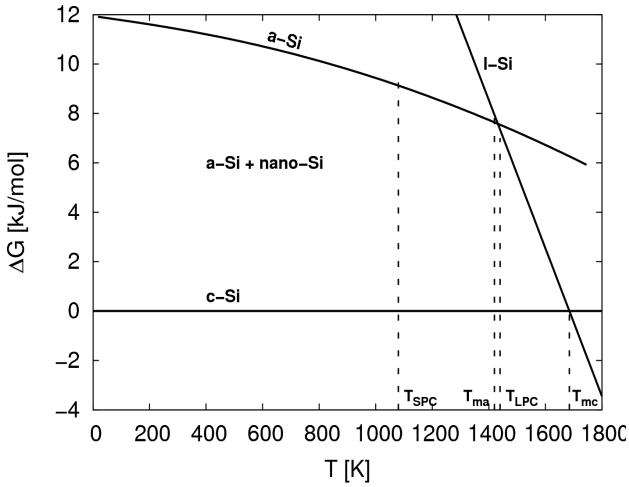


Fig. II.1 : Énergie libre de Gibbs isobare des différentes phases du silicium (amorphe, liquide, cristalline) en fonction de la température. T_{ma} et T_{mc} correspondent respectivement à la température de fusion du silicium amorphe et du silicium cristallin. T_{SPC} et T_{LPC} sont les températures de nucléation spontanée en phase solide et en phase liquide [Donovan 1983, Götz 1986, Grimaldi 1992, Spinella 1998].

Le diagramme de phase de la figure II.1 représente les différents états du silicium en fonction de la température, à pression constante. En effet, les réactions considérées dans notre étude étant réalisées à la pression atmosphérique, nous supposons une invariabilité de ce paramètre. Les changements d'états sont donc provoqués uniquement par une variation de la température. Par ailleurs, la figure révèle que le silicium amorphe et le silicium liquide sont sujets à des transitions de phase de premier ordre[2] pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique défini par une différence d'énergie libre de Gibbs ΔG nulle. Ces transitions peuvent être soit directes soit indirectes, faisant intervenir des étapes intermédiaires.

II.1.1. Différence d'énergie libre de Gibbs pour différents cas de cristallisation

a) Cristallisation en phase solide (ou Passage de l'état amorphe à l'état cristallin)

La cristallisation du silicium amorphe en phase solide conduit soit à un matériau cristallin stable, soit à une formation de multiples cristaux de taille nanométrique dans la matrice amorphe. Cette composition est fonction de la durée de recuit et de la température, et possède une différence d'énergie libre moindre par rapport au silicium amorphe. Pour les recuits thermiques conventionnels ou rapides, des durées très longues de plusieurs heures (pouvant atteindre 36 heures) ou de plusieurs

2 Un changement de phase de premier ordre est une transition qui s'accompagne d'un échange de chaleur latente.

secondes respectivement, sont nécessaires pour atteindre un matériau stable [Haji 1994, Kouvatsos 1999]. Cependant les cristaux formés sont très petits, de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de large.

La différence d'énergie libre de Gibbs (Eq. II.1) est exprimée en fonction de l'enthalpie d'expression [Donovan 1983] :

$$\Delta H_{ac}(T) = \Delta H_{ac} + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp_{ac}\, dT \qquad \text{(Eq. II.2)}$$

et de l'entropie

$$\Delta S_{ac}(T) = \Delta S_{ac} + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta Cp_{ac}}{T}\, dT \qquad \text{(Eq. II.3)}$$

Dans les équations II.2 et II.3, ΔCp_{ac} correspond à la différence entre la chaleur spécifique du silicium amorphe et celle du silicium cristallin. Il existe autant d'expression de ΔCp_{ac} que de silicium amorphe en fonction des conditions d'élaboration provoquant différents types de défauts et de leur densité [Sinke 1988, Sinke 1988a, Spinella 1998]. On distingue donc un silicium amorphe non relaxé d'un silicium amorphe relaxé. Le premier correspond au silicium amorphe comportant divers défauts tels que des liaisons pendantes, des contraintes au niveau des liaisons Si, une porosité, etc. C'est d'ailleurs ces défauts qui sont à l'origine de la « mauvaise » qualité électronique du matériau. Le silicium relaxé est obtenu à partir d'un recuit thermique conduisant à un réarrangement du réseau de silicium amorphe ou encore par certaines méthodes de dépôt. En effet, au cours d'un recuit thermique, la matrice amorphe tend à se réarranger et certains défauts sont neutralisés. Un ordre local se produit, conduisant à une réduction de son énergie libre, mais le matériau reste cependant amorphe [Donovan 1985, Grimaldi 1992]. Par conséquent, les propriétés thermo-optiques des deux types de silicium sont différentes. Ainsi, Donovan *et al.* et Grimaldi *et al.* [Donovan 1983, Grimaldi 1992] ont montré que pour le silicium amorphe non relaxé, la variation de chaleur spécifique ΔCp_{ac} est nulle, la température de fusion du a-Si est T_{ma}=1295 K (intersection entre $\Delta G_{ac}(T)$ et $\Delta G_{lc}(T)$) et la chaleur latente de fusion est ΔH_{ma}=1338.9 J/g (37.49 kJ/mol). Par contre, pour le silicium amorphe relaxé, la différence de chaleur spécifique a pour expression $\Delta Cp_{ac} = -0.224 + 4.8\frac{T}{T_{mc}}$ [J/mol.K] [Donovan 1983, Unamuno 1989], l'intersection conduit à une température de fusion du silicium amorphe T_{ma}=1420 K et la chaleur latente de fusion est ΔH_{ma}=1322 J/g (37 kJ/mol). Dans notre étude et nos simulations, nous avons opté pour la seconde expression de ΔCp_{ac} et supposons que le silicium amorphe avant l'irradiation laser est relaxé, un recuit thermique préalable étant effectué pour déshydrogénation comme nous le verrons dans le chapitre IV. Par ailleurs, au cours du recuit laser, il y a relaxation du silicium amorphe avant d'atteindre le point de fusion. La différence d'énergie libre de Gibbs entre la phase amorphe et la phase cristalline a alors pour expression :

$$\Delta G_{ac}(T) = -1.424\times10^{-6}T^2 - 1.665\times10^{-3}T + 10.85 + 0.224\times10^{-3}T\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \text{[kJ/mol] (Eq. II.4)}$$

où T_0=77 K. Des mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), lors du chauffage d'une couche de silicium amorphe formée par implantation ionique, ont montré une cristallisation en phase solide à une température T_{SPC}=960 K avec libération de chaleur latente ΔH_{ac}=425 J/g (11.9 kJ/ mol) [Donovan 1983]. D'autres auteurs ont indiqué une transition cristalline à T_{SPC}=1080 K avec ΔH_{ac}=353 J/g (9.9 kJ/mol) pour un film de silicium amorphe obtenu par pulvérisation sur substrat de SiO_2 [Fan 1981]. Pour nos besoins, nous utiliserons ces dernières données puisque notre silicium amorphe, tout comme dans le cas de Fan *et al.* est obtenu par dépôt.

b) Cristallisation en phase liquide (ou Passage de l'état liquide à l'état cristallin)

Comme dans le cas de la cristallisation en phase solide, les changements d'état en phase liquide, provenant de la fusion du silicium amorphe, peuvent aussi conduire à un état cristallin en équilibre thermodynamique ou à un mélange de matière solide stable et métastable. Cette dernière configuration peut être provoquée par la surfusion du silicium fondu par rapport à la température de fusion du silicium monocristallin. En effet, la température de fusion du silicium amorphe T_{ma} étant inférieure de 265 K par rapport à celle du silicium monocristallin T_{mc}, autour de T_{ma} le matériau fondu est en surfusion. Une nucléation spontanée peut survenir et peut être suivie de la croissance des nucléus [Stiffler 1988, Roorda 1989, Im 1993]. Plus le liquide est en surfusion, plus la probabilité de nucléation augmente.
La différence d'énergie libre de Gibbs entre le silicium fondu et l'état cristallin a pour équation [Zellama 1979, Falk 2006a] :

$$\Delta G = \Delta H_{mc}\left(1-\frac{T}{T_{mc}}\right) \qquad \text{(Eq. II.5)}$$

avec T_{mc}=1685 K la température de cristallisation et ΔH_{mc} la chaleur latente de cristallisation en phase liquide, ΔH_{mc}= 1780 J/g (50.6 kJ/mol). La différence d'énergie libre de Gibbs lors d'une cristallisation en phase liquide est donc fonction de la chaleur latente, de la température de changement de phase, mais aussi du degré de surfusion.

II.1.2. Étapes de la cristallisation

Dans cette partie, nous présentons les différentes étapes de la cristallisation en fonction de la température. Nous distinguerons la cristallisation en phase solide de celle en phase liquide qui diffèrent par les températures de transition de phase, les énergies d'activation et l'énergie de Gibbs.

a) Durée d'incubation

Comme nous l'avons expliqué dans la partie introductive de cette section, pour qu'il y ait cristallisation, il faut que le matériau soit porté à haute température. En réalité, la nucléation peut avoir lieu même à faible température mais les durées requises pour former les nucléus sont très

longues. En effet, le processus de nucléation n'est pas instantané [Köster 1978, Iverson 1987]. L'apparition du premier nucléus nécessite un certain temps qu'on appelle durée d'incubation notée τ_c. Cette durée dépend essentiellement de la température. Elle peut être estimée à partir de l'équation de Frenkel [Kashchiev 1966, Falk 2006a] :

$$\tau_c = \frac{16}{\pi^2} \frac{kTV_m^{2/3}}{\nu} \frac{\sigma}{\Delta G^2} \exp\left(\frac{g}{kT}\right) \qquad \text{(Eq. II.6)}$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, V_m le volume atomique, ν la fréquence de vibration de Debye, σ la tension d'interface entre les deux phases, ΔG la différence d'énergie libre de Gibbs dépendant de la température, et g l'énergie d'activation atomique.

Les figures II.2a et II.2b montrent l'évolution de la durée d'incubation τ_c en fonction de la température pour les cas de traitement en phase solide et en phase liquide, respectivement. Les valeurs des paramètres utilisés sont regroupées dans le tableau II.1. Pour un recuit à 600 K, la durée d'incubation théorique est d'environ 27 heures, durée pendant laquelle la germination est dite transitoire. Expérimentalement, cette durée dépend de plusieurs facteurs dont les conditions de dépôt des couches et la présence d'impuretés telles que l'hydrogène [Pécz 2005, Mahan 2010]. Chiang *et al.* et Anderson [Chiang 1990, Anderson 2008] ont montré pour leur part qu'une dizaine d'heures d'incubation est nécessaire avant le début de nucléation d'une couche de silicium amorphe pure. Elle est réduite à quelques millisecondes lors de recuit à très haute température.

En phase liquide, la durée d'incubation de la nucléation est quant à elle très faible, de l'ordre de la nanoseconde, à cause de la forte mobilité des atomes dans le liquide [Andrä 2008]. Cela signifie que la nucléation est quasi-spontanée pour une cristallisation après passage du matériau en phase liquide.

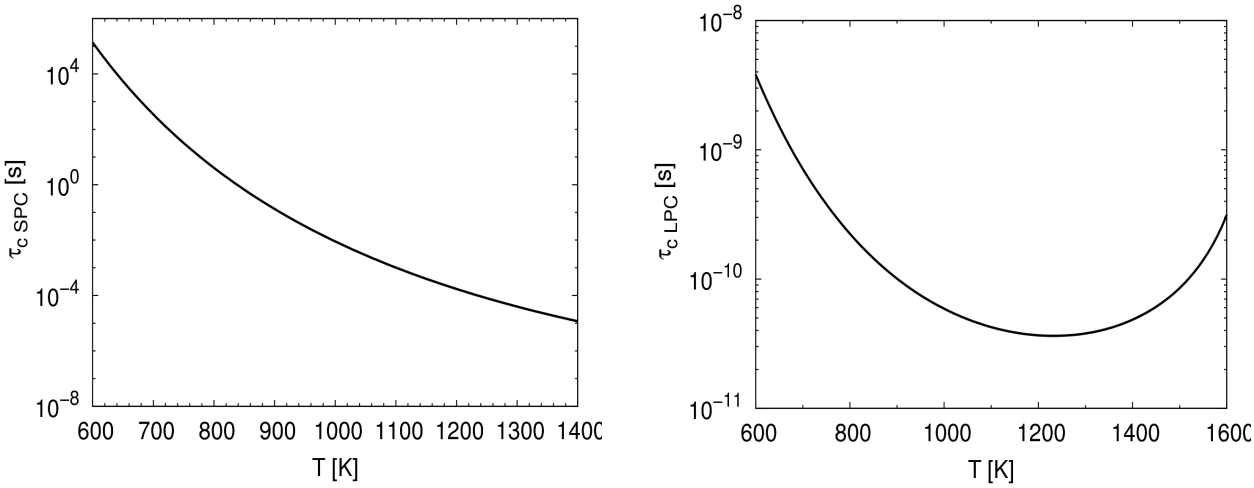


Fig. II.2 : Durée d'incubation τ_c en fonction de la température a) pour une cristallisation en phase solide et b) pour une cristallisation en phase liquide [Falk 2006a, Andrä 2008].

	V_m [cm^3/mol]	T_c [K]	ν [1/s]	σ [J/m^2]	ΔH_c [kJ/mol]	g [kJ/mol]
Phase solide	12	1080	10^{13}	0.31	9.9	216
Phase liquide		1685		$0.0434 + 2.49 \times 10^{-4}$ T	50.6	75

Tab. II.1 : Paramètres utilisés pour le tracé de la durée d'incubation, la vitesse de nucléation, la croissance cristalline et la fraction cristalline en phase solide et en phase liquide [Donovan 1983, Ujihara 2001, Falk 2006a]. T_c est la température de cristallisation (T_{SPC} pour la phase solide et T_{mc} pour la phase liquide), et ΔH_c l'enthalpie de changement de phase (ΔH_{ac} pour la phase solide ΔH_{mc} et pour la phase liquide).

b) Nucléation de cristallites

Pendant la durée d'incubation, la nucléation des cristallites est de type transitoire. Les germes cristallins formés pendant cette période sont infiniment petits et non-détectables [Sinke 1989, Spinella 1998, Pécz 2005]. La vitesse de nucléation stationnaire est définie lorsque les nucléus formés ont atteint une certaine taille critique. Elle est exprimée en [$s^{-1}.cm^{-3}$] et correspond à la densité volumique de nucléus apparus par unité de temps. Deux types de nucléation sont possibles : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La première est provoquée par une variation de température dans le matériau et la seconde par la présence d'impuretés ou de germes cristallins sur lesquels les atomes de la matière s'accrochent pour les faire croître. Dans cette dernière approche, la nucléation ne procède pas à partir d'une période d'incubation ce qui réduit la durée du processus de cristallisation. C'est le cas par exemple des croissances épitaxiales [Csepregi 1975, Roth 1977].
La vitesse de nucléation stationnaire a pour expression [Kelton 1983, Spinella 1998, Falk 2006a, Andrä 2008] :

$$J = (36\pi)^{1/3} \nu \frac{i^{x2/3}}{V_m} \sqrt{\left(\frac{\Delta G^x}{3 j_c^2 \pi k T} \right)} \exp\left((-\Delta G^x + g)/kT \right) \qquad \text{(Eq. II.7)}$$

où

$$i^x = \frac{32\pi}{3} V_m^2 \frac{\sigma^3}{(-\Delta G)^3} \qquad \text{(Eq. II.8)}$$

est le nombre d'atomes dans le nucléus ayant atteint la taille critique dans le régime stationnaire et

$$\Delta G^x = \frac{16\pi}{9} V_m^2 \frac{\sigma^3}{\Delta G^2} \qquad \text{(Eq. II.9)}$$

est l'énergie libre requise pour sa formation. Les figures II.3a et II.3b montrent la variation de la vitesse de nucléation stationnaire J en fonction de la température pour une nucléation en phase solide et en phase liquide, respectivement.

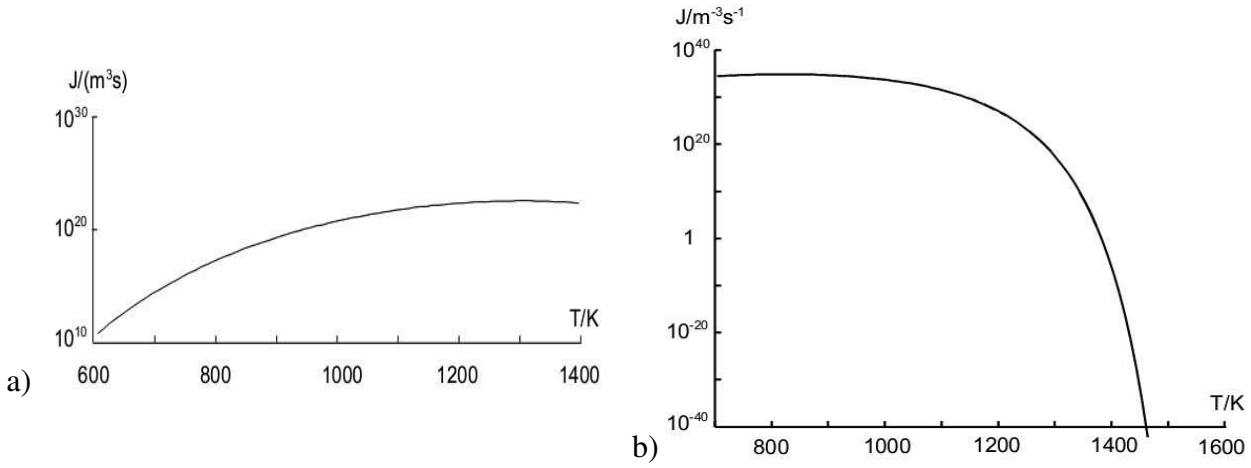


Fig. II.3 : Vitesse de nucléation stationnaire J en fonction de la température a) en phase solide et b) en phase liquide [Falk 2006a, Andrä 2008].

Sur la figure II.3a, nous pouvons remarquer que la nucléation en phase solide augmente avec la température. La nucléation en phase liquide (Fig. II.3b) quant à elle, débute à ~200 K en dessous de la température de fusion du silicium monocristallin T_{mc} soit, à T=1480 K. Elle augmente considérablement avec la réduction de la température pour se stabiliser à ~10^{35} $m^{-3}.s^{-1}$.

Par ailleurs, la vitesse de nucléation surfacique est définie par le produit de la vitesse de nucléation volumique et l'épaisseur de la couche.

La taille critique d'un nucléus est définie par le nombre d'atomes i^x (Eq. II.8) contenus dans le cristallite et permettant sa stabilité. Les nucléus ayant un nombre d'atomes inférieur à i^x se désintègrent par détachement des atomes alors que ceux avec un nombre d'atomes supérieur à i^x croissent par fixation d'atomes, ce qui permet la réduction de l'énergie libre de Gibbs ΔG_i. Cette dernière est calculée à partir de l'expression :

$$\Delta G_i = -\Delta g_v i + \sigma_{ca} O_i \qquad \text{Eq. II.10}$$

avec Δg_v l'énergie libre de Gibbs d'un atome, i le nombre d'atomes dans le nucléus, σ_{ca} l'énergie libre d'interface de chaque atome à l'interface entre la phase amorphe et la phase cristalline, et $O_i = 4\pi\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} i^{2/3}$ le nombre d'atomes à la surface du nucléus. Les valeurs des paramètres thermodynamiques utilisées pour le tracé de la figure II.4 sont Δg_v=0.1 eV/atome et σ_{ca}=0.105 eV/atome [Spinella 1998].

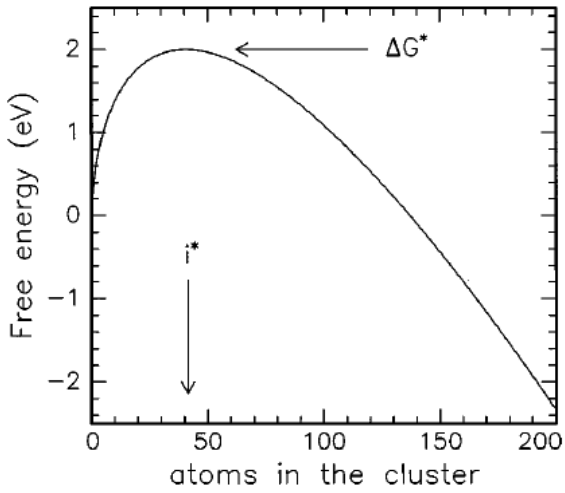


Fig. II.4 : Énergie libre ΔG_i d'un cristallite en fonction du nombre d'atomes i dans le cristallite [Spinella 1998].

c) Croissance des cristaux

La croissance des nucléus dépend de la température et suit une loi de type Arrhenius [Köster 1978, Kokorowski 1981, Iverson 1987]. Cependant, dans les processus de cristallisation provoqués par irradiation laser et considérés hors équilibre thermodynamique notamment en phase liquide où le silicium fondu est en surfusion [Andrä 1982, Thompson 1984, Geiler 1986, Černý 1998, Grigoropoulos 2006], la vitesse de croissance v_c définie à partir des théories de Jackson-Chelmers [Jackson 1956, Jackson 1985] et de Frenkel-Wilson a pour expression :

$$v_c = v_0 \exp\left(\frac{-g}{kT}\right)\left(1-\exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)\right) \qquad \text{(Eq. II.11)}$$

v_0 étant un préfacteur, et g l'énergie d'activation de la croissance des cristaux qui a la même valeur quelle que soit l'orientation cristalline ce qui n'est pas le cas pour v_0, pour une croissance en phase solide. Les valeurs d'énergie d'activation de la croissance en phase solide trouvées dans la littérature sont comprises entre 2.35 eV et 4.9 eV. Le tableau II.2 reporte ces valeurs pour différents auteurs.

g [eV]	2.35	2.7	2.4-4.9	2.9	3.3
Références	[Csepregi 1978]	[Olson 1988]	[Zellama 1979]	[Köster 1978]	[Iverson 1987]

Tab. II.2 : Valeur de l'énergie d'activation de la croissance cristalline, g, selon différents auteurs.

Pour la croissance en phase liquide, l'énergie d'activation est comprise entre 0.78 et 1.08 eV. Pour ce qui est du facteur v_0, il varie entre 1.8×10^4 et 1.8×10^5 m/s en fonction de la diffusivité thermique du silicium liquide [Stolk 1993].

Le préfacteur v_0 en phase solide dépend quant à lui de l'orientation cristalline. L'orientation <100> a la vitesse de croissance la plus élevée avec v_0= 3.7x10^{14} Å/s [Csepregi 1978]. Les orientations <110> et <111> ont respectivement une vitesse de croissance 2.5x et 25x plus petite que celle de l'orientation <100>.

Il a été également montré que la présence d'impuretés dans la couche affecte la vitesse de croissance cristalline. Les éléments dopants tels que le bore, le phosphore et l'arsenic favorisent la croissance cristalline [Csepregi 1977, Olson 1988] alors que le carbone, l'oxygène, le fluor et les gaz rares la ralentissent [Olson 1988]. Par ailleurs, la présence d'éléments dopants de type p et de type n dans la couche provoque un effet de compensation ; aucun effet n'est alors produit.

La croissance par épitaxie ne nécessite pas d'étape d'incubation. Le mécanisme de cristallisation se limite à la croissance qui procède de la même manière que dans le cas d'une cristallisation classique, avec des énergies d'activation similaires.

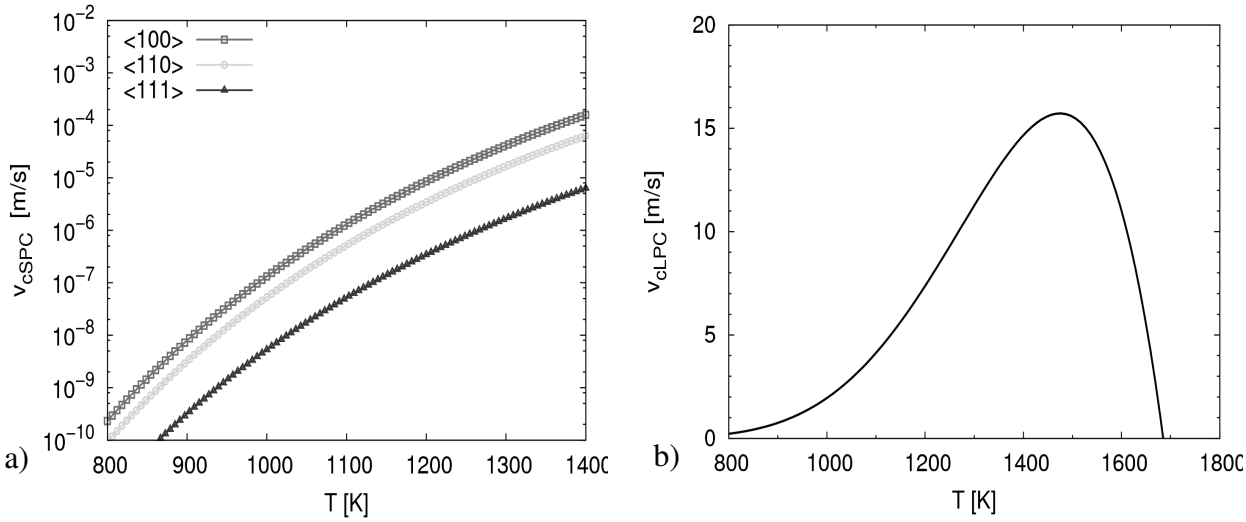


Fig. II.5 : Vitesse de croissance v_c en phase solide (a) et en phase liquide (b) en fonction de la température [Falk 2006a, Andrä 2008].

La croissance des grains est limitée par les défauts présents dans la couche mais essentiellement par la jonction entre deux grains en croissance.

d) Fraction cristalline

La loi d'Avrami-Johnson-Mehl [Avrami 1939, Avrami 1940, Avrami 1941] permet de définir le taux de phase transformée en cristaux en fonction du temps, à une température donnée. Cette fraction cristalline est exprimée par la relation :

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t-\tau_c}{t_c}\right)^3\right) \qquad \text{(Eq. II.12)}$$

Elle croît exponentiellement avec le temps et dépend de la durée d'incubation τ_c (donnée par l'éq. II.6) et du temps caractéristique t_c qui exprime le temps nécessaire pour cristalliser 63 % de la couche à partir de l'instant où la nucléation a débuté. t_c a pour expression :

$$t_c = \left(\frac{\pi}{3} v^2 J \times d \right)^{-1/3} \qquad \text{(Eq. II.13)}$$

où d est l'épaisseur, J la vitesse de nucléation par unité de volume, et v la croissance cristalline.

II.1.3. Les différentes dynamiques de cristallisation du silicium amorphe

Maintenant que nous avons défini les différentes grandeurs et termes concernant la cristallisation, concentrons-nous sur les différentes dynamiques régissant la cristallisation d'un film en silicium amorphe pour former une couche de silicium polycristallin.

Ainsi, parmi les transitions de phase possibles à partir de la phase amorphe du silicium nous pouvons mentionner [Götz 1986] :

- La nucléation et la croissance en phase solide à une température proche de T_{SPC}=1080 K [Fan 1981], précédée par une étape de relaxation structurale du silicium amorphe. La structure cristalline résultante peut être soit stable (a-Si → c-Si), soit métastable (a-Si → n-Si) caractérisée par des grains très fins. La composition finale dépend de la durée pendant laquelle le matériau est exposé à la température de transition. Comme nous venons de le rappeler, la vitesse de nucléation augmente avec la durée de recuit et celle de croissance dépend de la température et de l'orientation cristallographique, dans le cas d'une cristallisation en phase solide [Köster 1978].
- La fusion de la matière amorphe à T_{ma}=1420 K (a-Si → l-Si).
- La fusion de la matière amorphe à T_{ma}=1420 K suivie d'une cristallisation explosive en phase liquide (a-Si → l-Si → n-Si), provoquée par la surfusion du silicium fondu.

Le silicium fondu solidifie en silicium polycristallin si les conditions de température et de déplacement du front de cristallisation sont remplies [Peercy 1988].

Dans la section suivante, nous présenterons notre méthode de simulation de ces différentes dynamiques de cristallisation. Ensuite, nous comparerons les densités de puissance de cristallisation déduites de ces simulations avec des valeurs expérimentales, l'objectif étant d'indiquer laquelle de ces approches s'applique à la cristallisation par laser continu et sous quelles conditions.

II.2. Modélisation du processus de cristallisation du Si amorphe

II.2.1. Structure à modéliser

Le processus à modéliser est la cristallisation en phase liquide d'un film de silicium amorphe, induite par laser à semi-conducteurs émettant dans le proche infrarouge (λ=808 nm). Le principe consiste à balayer, à une vitesse v, la surface du film par un laser continu. La configuration comprenant le silicium amorphe, le substrat et le laser est schématisée sur la figure Fig. II.6. Les épaisseurs de silicium amorphe à irradier sont de l'ordre de quelques centaines de nm. Le choix a été guidé par les applications employant le silicium polycristallin telles que pour les transistors en couche mince et les cellules solaires. Dans ce dernier cas, l'application exige des couches minces afin de réduire la probabilité de recombinaison des porteurs de charge minoritaires en limitant leur longueur de diffusion. La couche à cristalliser étant la région « émetteur » de la structure solaire finale, elle devrait avoir une épaisseur ultramince (quelques dizaines de nm) pour éviter l'absorption de la radiation solaire dedans. Cependant l'absorption par le silicium amorphe de la radiation infrarouge émise par le laser est très faible, comme nous le verrons dans la suite, ce qui nécessite des couches plus épaisses, d'où les quelques centaines de nm.

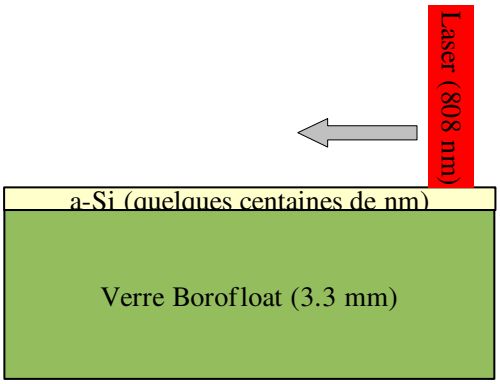


Fig. II.6 : Structure du dispositif de recuit laser

Le principe de la cristallisation des couches de silicium amorphe par laser consiste à irradier le film à l'aide d'un faisceau laser. Au contact de la surface, une partie du faisceau est réfléchie et l'autre transmise dans le matériau. Cette dernière est absorbée sur une profondeur qui dépend de la longueur d'onde du laser utilisé. Les phénomènes découlant de l'absorption dépendent de l'énergie des photons. Si cette énergie est supérieure au gap du silicium amorphe (~1.6 eV), l'interaction des photons avec les électrons de la matière conduit à une formation de paires électrons-trous. Dans ce cas, le phénomène est thermique s'il y a émission de phonons en un temps inférieur à la durée d'impulsion du laser [Von Allmen 1980, Fogarassy 1983], la durée de vie des phonons étant de l'ordre de 10^{-11} s. Il est athermique dans le cas contraire. En ce qui concerne notre propre cas,

l'énergie des photons (1.54 eV) est inférieur au gap du silicium amorphe. Elle est absorbée par les électrons de la matière et cédée au réseau sous forme de phonons optiques, provoquant le changement en température du matériau.
L'évolution de la température, en réponse à l'excitation thermique induite par le laser, est régie par l'équation de la chaleur :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p v \nabla T - \nabla (k \nabla T) = Q \qquad \text{(Eq. II.14)}$$

où T est la température, ρ la densité du matériau, Cp la chaleur spécifique, v la vitesse de balayage, et Q la source thermique.
Le procédé de recuit laser est donc une technique couplant des phénomènes optiques avec l'absorption du faisceau laser à des phénomènes thermiques (changement de température). Les propriétés thermo-optiques des matériaux et les caractéristiques du faisceau sont donc indispensables pour l'étude de l'interaction laser-matière en vue de la cristallisation du silicium amorphe.
Le flux de chaleur généré par l'interaction laser-Si amorphe subit une diffusion imposée par le balayage laser. Cela implique un mode de fonctionnement en dynamique. Le balayage permet d'éviter un chauffage intensif de la couche de silicium pouvant altérer le substrat de verre. Il a été montré également que ce mode de fonctionnement permet une élongation des grains dans la direction de balayage, pouvant conduire à des grains de plusieurs centaines de μm de long [Lee 1979, Stultz 1981, Fan 1982, Gibbons 1984].

II.2.2. Propriétés thermo-optiques du silicium dans ses différentes phases

Lors du recuit laser continu du silicium amorphe, le cycle thermique consiste en un chauffage du matériau avec passage par l'état liquide si la puissance fournie en est suffisante. La cristallisation a lieu lors du refroidissement. Dans notre modélisation, le matériau silicium initial est considéré complètement amorphe. Les phases liquide et cristalline du silicium sont générées au cours du processus d'irradiation et sont fonction de la puissance laser appliquée. Les différents états du silicium diffèrent par leur agencement cristallographique entraînant des disparités sur leurs propriétés thermo-optiques.
Après traitement laser, le matériau formé est soit du silicium polycristallin soit du silicium microcristallin. Comme il existe plusieurs variétés de silicium polycristallin et microcristallin, les propriétés thermo-optiques de ces matériaux ne sont pas connues d'une manière précise et systématique. Pour notre étude sur l'irradiation de couches minces de a-Si par laser continu, nous les supposerons être les mêmes que celles du silicium monocristallin.

a) Propriétés thermiques

- Conductivité thermique

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Cette grandeur est plus élevée dans les matériaux avec une structure ordonnée. En effet, dans un transfert thermique par conduction, la chaleur est transférée par vibration atomique (phonons). Plus le matériau a des liaisons régulières, meilleur est le transfert énergétique. La conductivité thermique diminue avec la température pour les matériaux cristallins et croît avec celle-ci pour les matériaux non cristallins. La conductivité thermique des différentes phases du silicium est [Unamuno 1989]:

$$k_{a-Si} = \begin{cases} 1.8\times10^{-2} & T \le T_{ma} \\ 0.5 + 2.92\times10^{-4}(T - T_{ma}) - 2.92\times10^{-4}(T_{mc} - T_{ma}) & T > T_{ma} \end{cases} \quad \text{[W/cm.K]} \qquad \text{(Eq. II.15)}$$

pour le silicium amorphe, et

$$k_{c-Si} = \begin{cases} k_{c-Si}(T) & T \le T_{mc} \\ 0.5 + 2.92\times10^{-4}(T - T_{mc}) & T > T_{mc} \end{cases} \quad \text{[W/cm.K]} \qquad \text{(Eq. II.16)}$$

pour le silicium monocristallin où $k_{c\text{-}Si}(T)$ est donné dans le tableau ci-dessous (Tab. II.3).

T [K]	125	175	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1681	1700	1900
$k_{c\text{-}Si}$ [W/cm.K]	6	3.25	1.05	0.64	0.43	0.31	0.26	0.24	0.22	0.216	0.214	0.21

Tab. II.3 : Conductivité thermique du silicium monocristallin pour $T \le T_{mc}$ [Glassbrenner 1964].

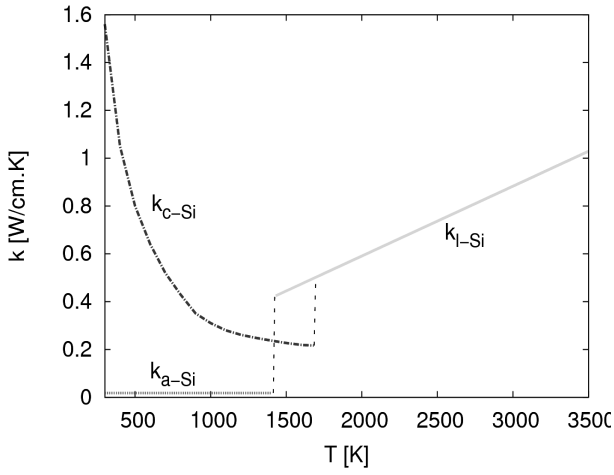


Fig. II.7 : Conductivité thermique des différentes phases du silicium en fonction de la température [Glassbrenner 1964, Unamuno 1989].

La figure II.7 montre l'évolution de la conductivité thermique du silicium en fonction de la température. Nous remarquons que la conductivité thermique du Si cristallin est plus élevée que celle du Si amorphe. Cela signifie qu'à puissance laser égale, la température atteinte dans le matériau cristallin sera plus faible que la température dans l'amorphe. Ceci est dû aux fortes pertes de chaleur dans le milieu cristallin par conduction. Une puissance laser supérieure serait donc nécessaire pour atteindre la même température que dans le Si amorphe. Par ailleurs, les courbes montrent une forte discontinuité lors du passage de l'état solide à l'état liquide.

- Chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un matériau correspond à l'énergie nécessaire pour élever sa température d'un degré à pression constante. Elle est la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température. La chaleur spécifique du silicium a comme expression [Unamuno 1989] :

$$Cp_{a-Si} = \begin{cases} 0.18 \times \exp(4.5 \times 10^{-3} T) + 10^{-4} T - 8 \times 10^{-3} & T \le 300\,K \\ 0.69 \times \exp(2.37 \times 10^{-4} T) + 10^{-4} T - 8 \times 10^{-3} & T > 300\,K \\ 1.045 & T > T_{ma} \end{cases} \quad \text{[J/g.K]} \qquad \text{(Eq. II.17)}$$

pour le silicium amorphe, et

$$Cp_{c-Si} = \begin{cases} 0.18 \times \exp(4.5 \times 10^{-3} T) & T \le 300\,K \\ 0.69 \times \exp(2.37 \times 10^{-4} T) & T > 300\,K \\ 1.045 & T > T_{mc} \end{cases} \quad \text{[J/g.K]} \qquad \text{(Eq. II.18)}$$

pour le silicium monocristallin.
L'évolution comparée de la chaleur spécifique des différentes phases du silicium est montrée sur la figure (II.8).

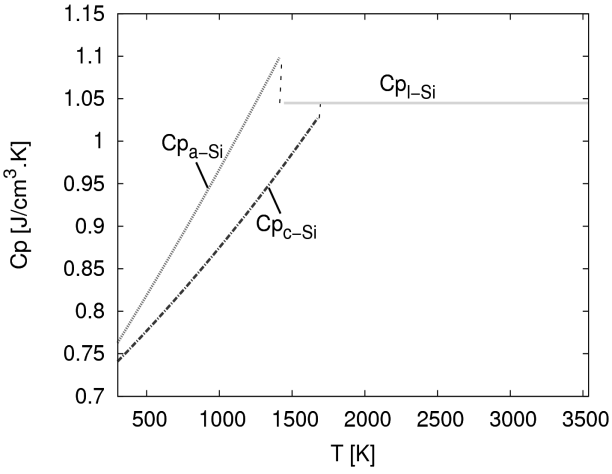


Fig. II.8 : Chaleur spécifique des différentes phases du silicium en fonction de la température [Unamuno 1989].

- Densité volumique

Le silicium amorphe peut présenter différentes structures donc densités suivant le procédé de dépôt utilisé. La densité volumique du silicium amorphe, définie par la relation de Clausius-Mossoti (équation II.19), est fonction de l'indice de réfraction n, de la quantité atomique d'hydrogène C_H dans la couche et de la polarisabilité des liaisons [Remes 1998, Smets 2003] :

$$\rho_{a-Si:H}=\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{3m_{Si}}{4\pi\left[2\alpha_{a-Si/a-Si}+\frac{C_H}{1-C_H}\left(\alpha_{a-Si/H}-\frac{1}{2}\alpha_{a-Si/a-Si}\right)\right]} \qquad \text{(Eq. II.19)}$$

où $\alpha_{a\text{-}Si/a\text{-}Si}=1.87\text{x}10^{-24}\,cm^3$ et $\alpha_{a\text{-}Si/H}=1.36\text{x}10^{-24}\,cm^3$ correspondent aux polarisabilités des liaisons entre deux atomes de silicium dans la matrice amorphe et entre un atome de silicium et d'hydrogène, respectivement. m_{Si} est la masse atomique du silicium. La concentration d'hydrogène contenue dans la couche peut être déterminée par analyse par détection des atomes de recul (ERDA) ou par résonance magnétique nucléaire (RMN). La figure II.9 montre la variation de la densité volumique en fonction de la teneur atomique en hydrogène déterminée par RMN [Remes 1997]. Cette figure indique que la densité du matériau diminue en fonction de la présence d'hydrogène. Les couches de silicium avec une faible densité et une forte concentration d'hydrogène sont poreuses.
Pour les couches de silicium denses, avec une très faible teneur en hydrogène voire nulle, la densité est égale à [Remes 1998, Smets 2003]:

$$\rho_{Si}=\begin{cases}\rho_{a-Si}=2.29\\ \rho_{l-Si}=2.52\\ \rho_{c-Si}=2.32\end{cases}\quad [g/cm^3] \qquad \text{(Eq. II.20)}$$

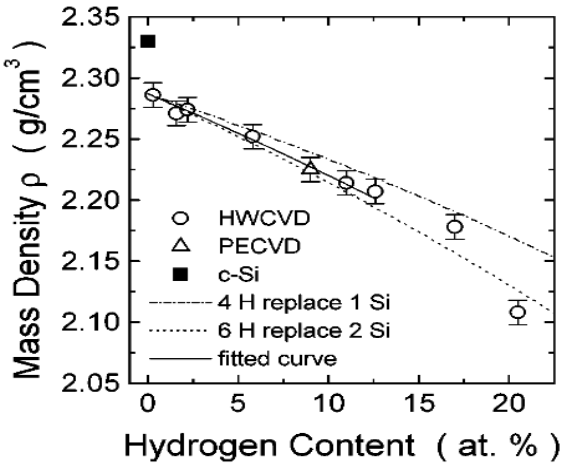


Fig. II.9 : Densité volumique ρ expérimentale de différents types de silicium en fonction de la teneur atomique en hydrogène. La barre d'erreur y est également indiquée [Remes 1997].

- Température de changement de phase

La température de fusion de la phase amorphe du silicium est T_{ma}=1420 K et celle du silicium monocristallin est T_{mc}=1685 K. Après le recuit laser, le seuil de cristallisation du silicium fondu est T_{mc}. Ainsi, à T_{ma}, le silicium fondu est en surfusion. Il peut cristalliser spontanément en nano-cristaux en phase liquide à une température T_{LPC} proche de T_{ma}. A. Aydinli *et al.* [Aydinli 1988] ont défini une valeur de T_{LPC}=1470 K.
Ce phénomène de cristallisation en nanocristallites peut également se produire en phase solide, après la relaxation du silicium, à une température bien en-dessous du seuil de fusion, à cause de la métastabilité du silicium amorphe. Il a été montré que la température de cristallisation en phase solide est T_{SPC}=1080 K [Fan 1981]. Ces étapes intermédiaires de cristallisation dépendent de certaines grandeurs comme l'épaisseur des couches et la vitesse de balayage, comme nous le verrons dans la suite.

- Chaleur latente

La chaleur latente correspond à la chaleur massique permettant une transition de phase à température constante relative aux transitions. Pour entrer en fusion, la matière absorbe de l'énergie et elle en restitue pour cristalliser. La première réaction est endothermique et l'énergie mise en jeu est positive. La seconde est exothermique. Dans ce dernier cas, la chaleur latente est négative. La chaleur latente de fusion du silicium amorphe est ΔH_{ma}=1322 J/g et celle du silicium monocristallin, ΔH_{mc}=1780 J/g. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, une cristallisation de la matière peut avoir lieu lors du traitement laser. Les chaleurs latentes mises en jeu sont ΔH_{ac}=353 J/g pour la phase solide [Fan 1981] et $\Delta H_{LPC}=\Delta H_{mc}$, dans le cas de la nucléation en phase liquide.

b) Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux varient avec la température au cours du traitement laser. La considération de la dépendance en température est indispensable lorsqu'on souhaite modéliser avec précision le procédé de recuit laser.
La caractérisation optique du silicium à haute température n'est pas une tâche facile, le matériau pouvant changer de structure lors du chauffage. Les méthodes souvent utilisées sont l'ellipsométrie avec chauffage par induction du matériau [Sun 1996] et la réflectivité temporelle lors de l'irradiation du silicium par un laser à impulsion [Hoyland 2006]. Pour cette dernière, les propriétés optiques dépendant de la température sont évaluées en couplant la réflectivité temporelle avec le profil de température obtenu par simulation du procédé de recuit laser à excimère. Il a été montré que la dépendance en température de l'indice de réfraction n_{Si} varie linéairement en fonction de la

température alors que le coefficient d'extinction k_{Si} varie de façon exponentielle [Sun 1996, Hoyland 2006]. Leur expression respective est :

$$n_{Si}(T) = \frac{C_n(T - T_0)}{2n_0} + n_0 \qquad \text{(Eq. II.21)}$$

$$k_{Si}(T) = k_{0.} e^{C_k(T - T_0)} \qquad \text{(Eq. II.22)}$$

où n_0 et k_0 représentent respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction à température ambiante T_0. Pour notre modélisation, les paramètres C_n et C_k ont été extraits numériquement à partir d'un ajustement des valeurs mesurées à la longueur d'onde du laser de recuit (λ=808 nm) [Falk 2010]. Les indices optiques n_{Si} et k_{Si} du silicium en phase amorphe et monocristalline sont tracés sur la figure II.10 en fonction de la température. Ces valeurs ont été mesurées jusqu'à la température de 600 °C. Au-delà de cette température, les valeurs des indices optiques ont été définies par extrapolation en appliquant les équations II.21 et II.22.

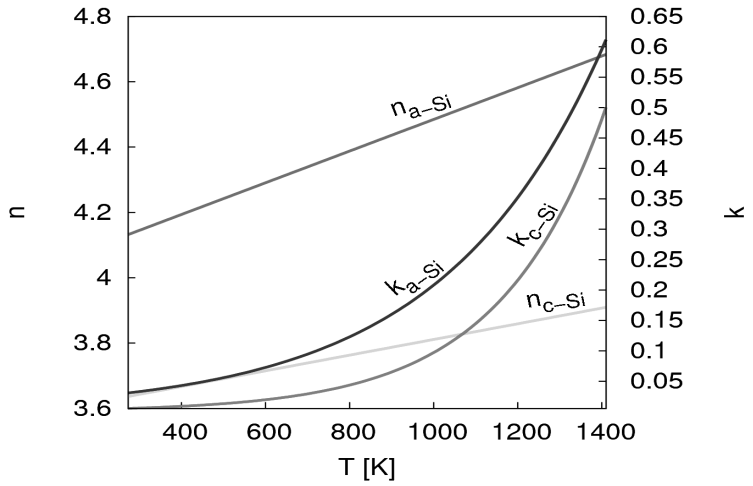


Fig. II.10 : Indices optiques du silicium amorphe et cristallin en fonction de la température [Falk 2010].

Le coefficient d'absorption est défini en fonction de la longueur d'onde λ du laser et du coefficient d'extinction k du matériau par l'expression:

$$\alpha(T) = \frac{4\pi k(T)}{\lambda} \qquad \text{(Eq. II.23)}$$

Il décrit l'atténuation du faisceau transmis dans le matériau selon la loi de Beer-Lambert. La longueur d'absorption est donnée par l'inverse de cette grandeur. Elle correspond à la profondeur pour laquelle 63 % du faisceau transmis est absorbé. Dans l'infrarouge où le coefficient d'absorption est de l'ordre de $10^3\,cm^{-1}$, la longueur d'absorption atteint quelques µm. Comme les épaisseurs des couches de silicium amorphe étudiées sont comprises entre 100 nm et 1 µm, l'absorption du faisceau laser se fera dans toute la profondeur de la zone irradiée et peut éventuellement atteindre le substrat supportant la couche de silicium. Le verre Borofloat utilisé dans

cette étude n'absorbe pas à la longueur d'onde du laser 808 nm. Son indice de réfraction est celui de l'oxyde de silicium SiO_2 soit n=1.45 et est supposé indépendant de la température.

Les coefficients de réflexion des phases amorphe (Fig. II.11a) et monocristalline (Fig. II.12a) ont été calculés à partir des indices optiques dépendant de la température (pour λ=808 nm) en appliquant un algorithme basé sur les équations de Maxwell et les lois de l'optique (méthode des matrices de transfert). La structure simulée est celle de la figure II.6, consistant en un film de silicium sur substrat de verre et irradié à travers la surface, en incidence normale. Les réflexions aux interfaces ont été également prises en compte.

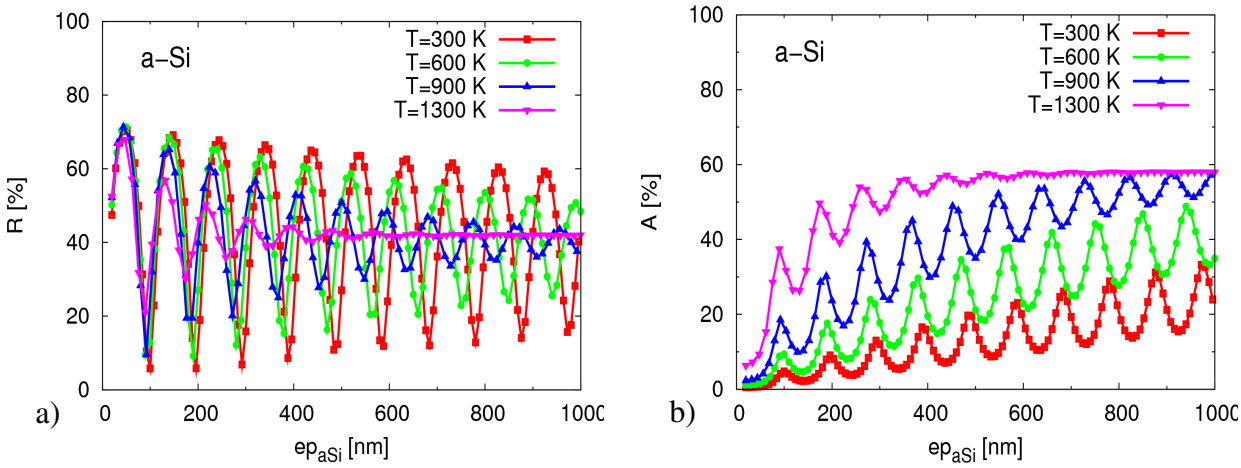


Fig. II.11 : a) Coefficient de réflexion et b) absorbance du a-Si en fonction de l'épaisseur pour différentes températures.

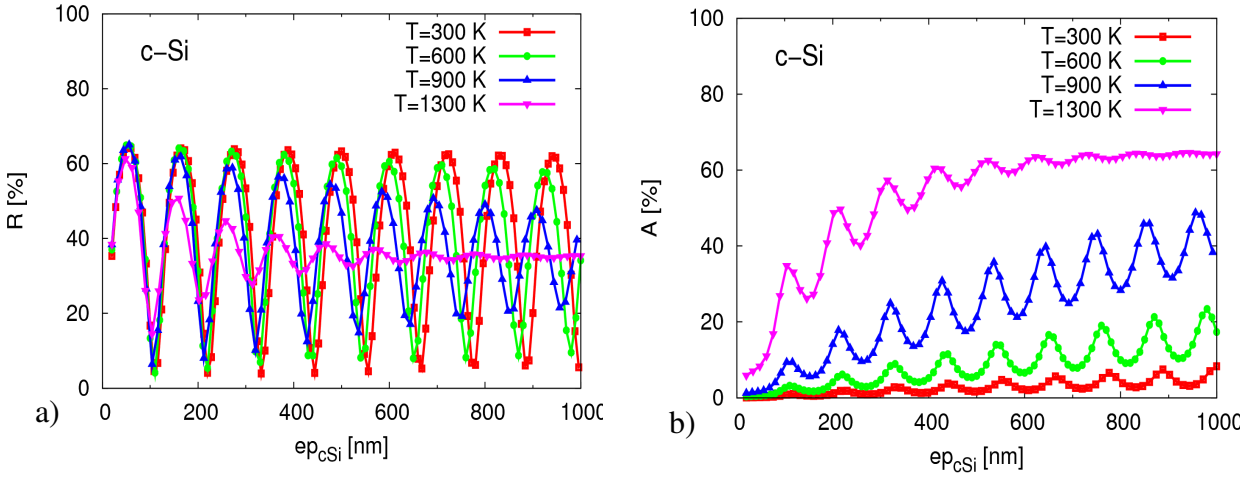


Fig. II.12 : a) Coefficient de réflexion et b) absorbance du c-Si en fonction de l'épaisseur pour différentes températures.

Sur ces figures, le coefficient de réflexion, tracé en fonction de l'épaisseur et pour différentes températures, montre des effets d'interférence dus aux réflexions multiples aux interfaces. Ces

interférences s'estompent au fur et à mesure que l'épaisseur et la température augmentent pour disparaître totalement au seuil de fusion du silicium amorphe pour les épaisseurs au-delà de 700 nm. Comme nous l'avions indiqué plus haut, à la longueur d'onde du laser utilisé (808 nm), la longueur d'absorption du silicium est de l'ordre de quelques µm. Dans les films épais, le faisceau laser est mieux absorbé ce qui limite les réflexions à l'interface silicium-substrat de verre. D'autre part, l'absorption du silicium croît aux températures élevées en raison de sa dépendance au coefficient d'extinction k (Eq. II.22). À haute température, les longueurs d'absorption sont réduites et par là même les multi-réflexions, source des effets d'interférence.

L'absorbance A tracée sur la figure II.11b pour a-Si et sur la figure II.12b pour c-Si a été déduite du coefficient de réflexion R selon l'expression tirée de la loi de Beer-Lambert :

$$A(T)=\left(1-R(T)\right)\times\left(1-\exp\left(-\alpha(T)\,y\right)\right) \qquad \text{(Eq. II.24)}$$

L'absorbance totale est atteinte au seuil de fusion et prend la valeur de 63 %, (soit 37 % du faisceau est réfléchi). Comme le coefficient de réflexion, l'absorbance montre un décalage de la position des pics vers les faibles épaisseurs de silicium lorsque la température augmente. Ceci est dû à l'augmentation du coefficient d'extinction k avec la température qui conduit à une meilleure absorption de la radiation lumineuse dans le silicium et donc à de courtes longueurs d'absorption. La longueur du chemin optique des faisceaux est donc réduite aux températures élevées et les positions des pics d'interférence décalées.

Concernant les propriétés optiques du silicium liquide, elles sont similaires à celles d'un métal : forte réflexion ($R_{l\text{-}Si}$=72 %) et une longueur d'absorption de 11 nm [Martan 2005]. Nous avons négligé les variations en fonction de la température puisque l'absorption est, de toutes les façons, totale pour les épaisseurs étudiées.

II.2.3. Propriétés physico-chimiques du substrat

Le substrat utilisé dans notre travail est un verre borosilicate Schott Borofloat 33. Ce verre contient 81 % de SiO_2, 13 % de B_2O_3, 4 % de Na_2O/K_2O et 2 % de Al_2O_3 [Schott]. La présence d'une forte concentration en oxyde de bore apporte une grande stabilité thermique permettant une bonne résistance aux chocs thermiques. Le bore peut également migrer dans le silicium lors du recuit laser et peut servir pour le dopage [Falk 2006]. De plus, ce verre est doté d'un faible coefficient d'expansion thermique ($3.25\text{x}10^{-6}$ K^{-1}) dans la gamme de température comprise entre 20 °C et 300 °C. Sa valeur est proche de celle du silicium amorphe ($3.5\text{x}10^{-6}$ K^{-1}) [Fabian 1997, Schott]. Sa faible conductivité thermique (Fig. II.13) fait de lui un isolant thermique. Elle est exprimée par la relation [Schott]:

$$k = \begin{cases} 1.71\times10^{-5}\times T + 5.7\times10^{-3} & T \le 800\,K \\ 1.94\times10^{-2} & T > 800\,K \end{cases} \quad \text{[W/cm.K]} \qquad \text{(Eq. II.25)}$$

et la chaleur spécifique par l'expression :

$$\rho Cp = \begin{cases} -3.3\times10^{5}/T^{2} + 1.4\times10^{3}/T + 2.1\times10^{-3}\times T + 3.3\times10^{-3} & T \le 800\,K \\ 2.92 & T > 800\,K \end{cases} \quad \text{[J/cm}^3\text{.K]} \text{ (Eq. II.26)}$$

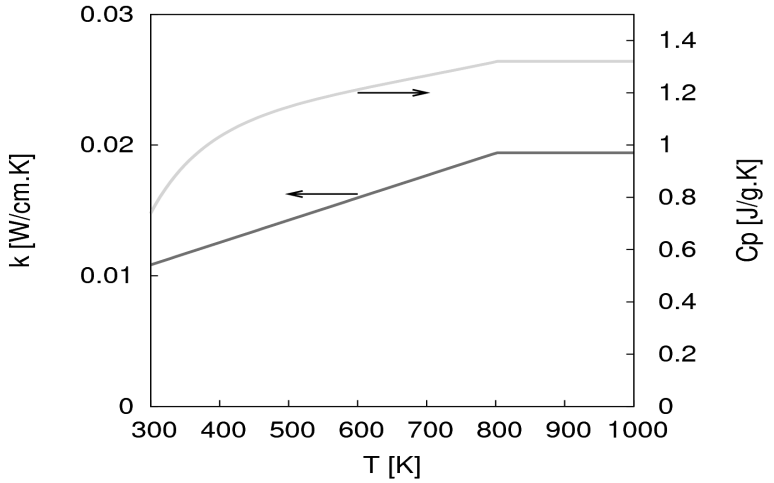


Fig. II.13 : Propriétés thermiques du verre Borofloat 33.

Dans le cas où le silicium amorphe est fondu, la surface du substrat de verre est portée à une température supérieure à sa température de ramollissement (T_s=1093 K). Dans notre modélisation, nous avons négligé les changements de phase du substrat de verre.

II.2.4. Propriétés du laser

- Dispositif

Le laser utilisé est un laser à diodes Laserline (LDL) dont la longueur d'onde d'émission se situe dans l'infrarouge (λ=808 nm). Il consiste en une tête laser, une unité mobile dans laquelle se trouvent l'alimentation électrique, le panneau de contrôle et les fonctions d'exploitation et de surveillance.

La tête du laser (Fig. II.14) comporte les barrettes de diodes et un système optique pour la formation et le positionnement du faisceau. Les barrettes sont montées sur un dissipateur dans lequel circule l'eau pour le refroidissement. Dans les barrettes, une multitude de diodes de 0.5x3 μm^2 de taille sont alignées. Chacune des diodes émet un rayonnement de puissance 30 W. L'empilement des barrettes disposées les unes sur les autres, permet d'accroître la puissance jusqu'à plusieurs centaines de watts. La puissance maximale délivrable du laser utilisé est de 150 W. Toutes les radiations émises

par les barrettes rectangulaires sont collimatées à l'aide d'une lentille cylindrique permettant la correction de l'axe de divergence lente (axe vertical). La divergence selon l'axe transversal est corrigée par des micro-lentilles. Le faisceau résultant, de forme parallélépipédique, est ensuite focalisé par une lentille convergente sous la forme d'un impact carré dont les dimensions sont définies par la distance focale de la lentille utilisée.
La tête du laser est positionnée de façon à avoir une irradiation en incidence normale.

- Analyse du faisceau

L'analyse du faisceau a été réalisée à l'aide d'un analyseur de faisceau FocusMonitor de PRIMES, permettant de déterminer le profil spatial du faisceau. Nous supposons que la répartition énergétique du faisceau est de profil gaussien bien que son facteur de qualité M^2 soit très largement supérieur à 1 (M^2~315, cf. Fig.II.15). La source thermique a donc comme expression:

$$Q = D_0 \alpha (1-R) \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-\alpha y) \qquad \text{(Eq. II.27)}$$

avec D_0 la densité de puissance laser, α le coefficient d'absorption, R le coefficient de réflexion, $\sigma = w/\sqrt{2}$ l'écart-type de la Gaussienne, x la direction de balayage, et y la direction d'absorption. Le terme exponentiel provient de la loi d'absorption du faisceau (loi de Beer-Lambert). Dans l'expression de la source thermique intervient le coefficient de réflexion R présentant des interférences aux faibles épaisseurs (cf. Fig. II.11). Ces interférences n'ont pas été prises en compte dans la source Q. Néanmoins, nous avons montré que la moyenne de cette expression et celle avec les interférences sont similaires.

Ainsi, il est possible à partir de l'expression de la source thermique Q et de l'équation de la chaleur, d'estimer la température atteinte dans le matériau en fonction de la densité de puissance laser. Comme nous venons de le voir, les propriétés thermiques et optiques des matériaux dépendent de la température. L'équation de la chaleur gouvernant les transferts thermiques est donc non linéaire. Une résolution n'est possible qu'avec des méthodes numériques et notamment avec le logiciel d'éléments finis COMSOL Multiphysics.

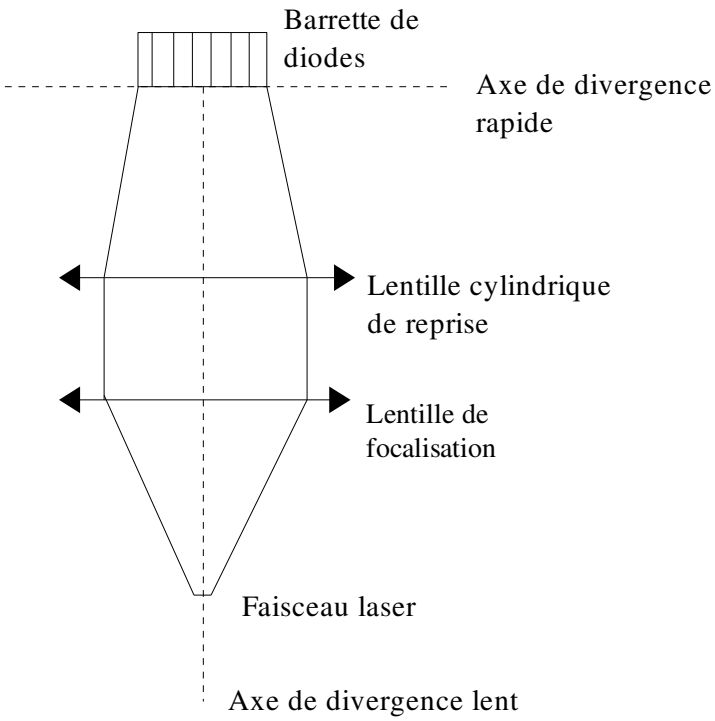


Fig. II.14 : Schéma du faisceau laser, de la sortie des barrettes à sa mise en forme par le système optique.

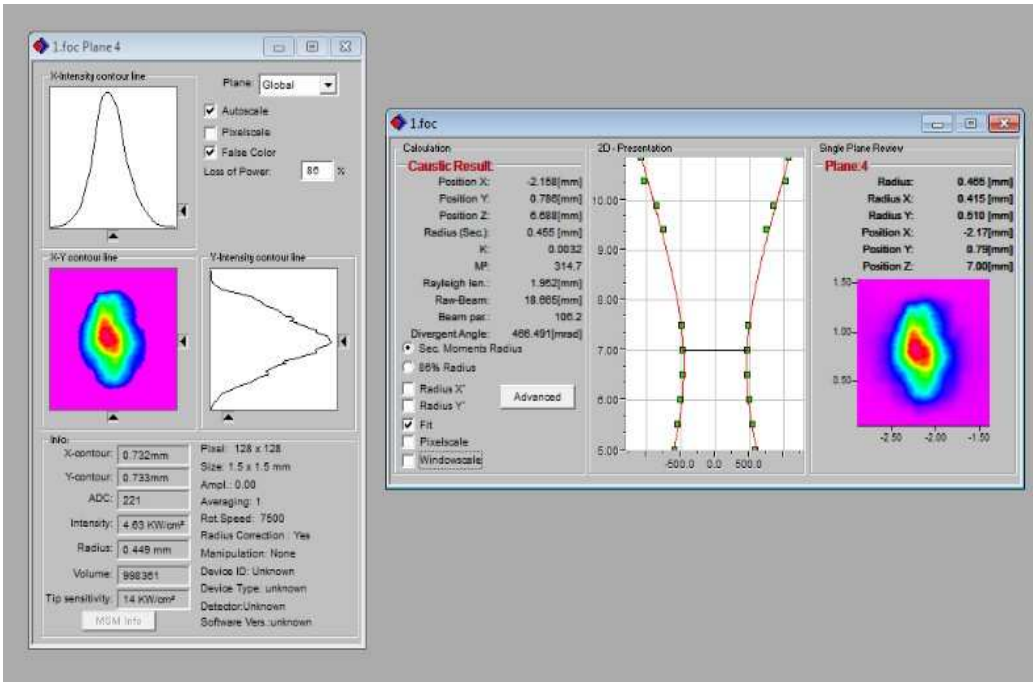


Fig. II.15 : Analyse du faisceau.

II.3. Modélisation sous Comsol Multiphysics

La modélisation thermique du recuit laser permet d'optimiser l'interaction laser-matière. La détermination du champ de température en réponse aux différentes propriétés des matériaux ainsi que les conditions de traitement, permettent d'orienter le choix des valeurs à appliquer aux paramètres opératoires telles que la vitesse de balayage, la puissance du laser, la largeur du faisceau, etc. pour parvenir aux résultats souhaités. Elle offre donc la possibilité de prédire les paramètres optimaux du recuit laser pouvant conduire à une cristallisation du silicium amorphe. Les simulations permettent également, par comparaison avec les résultats expérimentaux, d'interpréter et de comprendre au mieux les différents processus pouvant entrer en jeu dans le procédé de cristallisation du a-Si par recuit laser continu.
La résolution numérique de l'équation de la chaleur est réalisée avec le logiciel commercial Comsol Multiphysics dédié à la simulation multiphysique par la méthode des éléments finis. Ce logiciel possède à la fois une interface graphique permettant la mise en place des modèles de façon intuitive et un langage script dont les syntaxes sont similaires à celles de Matlab [Comsol 2008].
Dans la méthode des éléments finis, la résolution numérique consiste à trouver des solutions discrètes de la fonction aux nœuds de chaque maille (degré de liberté). Si le maillage est affiné de manière infinie, la convergence peut être assurée. Cependant il est indispensable de limiter le nombre d'éléments pour des raisons de temps de calcul et de mémoire. Dans cette section, nous exposons les méthodes que nous avons adoptées pour la discrétisation des géométries permettant d'aboutir à la convergence de la solution du problème thermique avec un nombre de mailles raisonnables. De plus, notre modèle thermique étant fortement non-linéaire à cause de la prise en compte des différentes phases du silicium et de la dépendance en température des paramètres thermo-optiques, des hypothèses ont été considérées pour contourner les problèmes de convergence. Nous les commenterons et justifierons les raisons pour lesquelles nous les avons considérées.

III.3.1. Mise en place du modèle

a) Définition des géométries

Nous avons considéré une modélisation bidimensionnelle (2D) pour la résolution de l'équation de la chaleur et les directions examinées sont la direction de balayage (x) et la direction d'absorption (y). Nous négligeons la troisième dimension dans laquelle la diffusion thermique n'opère que par conduction isotrope. Cela nous permet, du point de vue numérique, de réduire le temps de calcul et la complexité du maillage.
L'épaisseur de la couche de silicium amorphe est de l'ordre de quelques centaines de nm. Les dimensions du substrat sont quant à elles de 3.3 mm d'épaisseur sur 10 mm de large. Simuler une telle épaisseur du substrat nécessiterait de très longues durées de calcul sans compter la capacité

mémoire nécessaire pour stocker les données. Nous avons donc réduit les dimensions de la géométrie simulant le substrat de verre. Le choix a été réalisé en tenant compte des dimensions réelles, du temps et des ressources de calcul, mais aussi de la diffusion thermique. Pour cela, l'épaisseur du substrat a été limitée à 700 µm et les autres grandeurs sont maintenues inchangées. Cette valeur nous permet d'évaluer la profondeur affectée thermiquement pour quelques durées de chauffage par irradiation laser considérées. Pour de très longues durées de chauffage, une épaisseur plus importante est nécessaire.
Toutefois, les épaisseurs du silicium amorphe et du substrat n'ayant pas le même ordre de grandeur, ceci peut porter préjudice au maillage comme nous l'expliquons dans le paragraphe qui suit.

b) Maillage de la structure à modéliser

Le principe de la simulation par éléments finis repose sur le maillage. Le choix de ce dernier est primordial dans la mesure où la précision de la solution en dépend.
Le maillage par défaut des deux sous-domaines modélisant la couche mince de silicium sur le substrat volumineux conduit à une distorsion des éléments. Cela veut dire que le rapport entre les dimensions des éléments est différent de l'unité, ce qui peut conduire à des instabilités numériques. Le logiciel Comsol offre la possibilité de séparer les sous-domaines dans différentes géométries. Ils sont cependant reliés entre eux par une condition « identity boundary condition » pour assurer la continuité des grandeurs physiques. Le maillage est produit avec le générateur de maillage adaptatif. Cette option permet d'identifier au cours du calcul les régions nécessitant une résolution plus fine et de produire un maillage approprié à notre problème. Ces zones présentent en général de fortes discontinuités telles que les changements de phase pour ce qui est de notre cas. À la fin du calcul, un maillage permettant la convergence est produit (Fig. II.16b). La figure II.16a montre le maillage avant adaptation qui est grossier partout sauf dans les zones proches de la position initiale du faisceau laser où sont censées se produire les transitions de phase. Le maillage de la géométrie simulant le substrat de verre n'est pas affiné puisque les zones d'intérêt principales se trouvent dans le film de silicium.

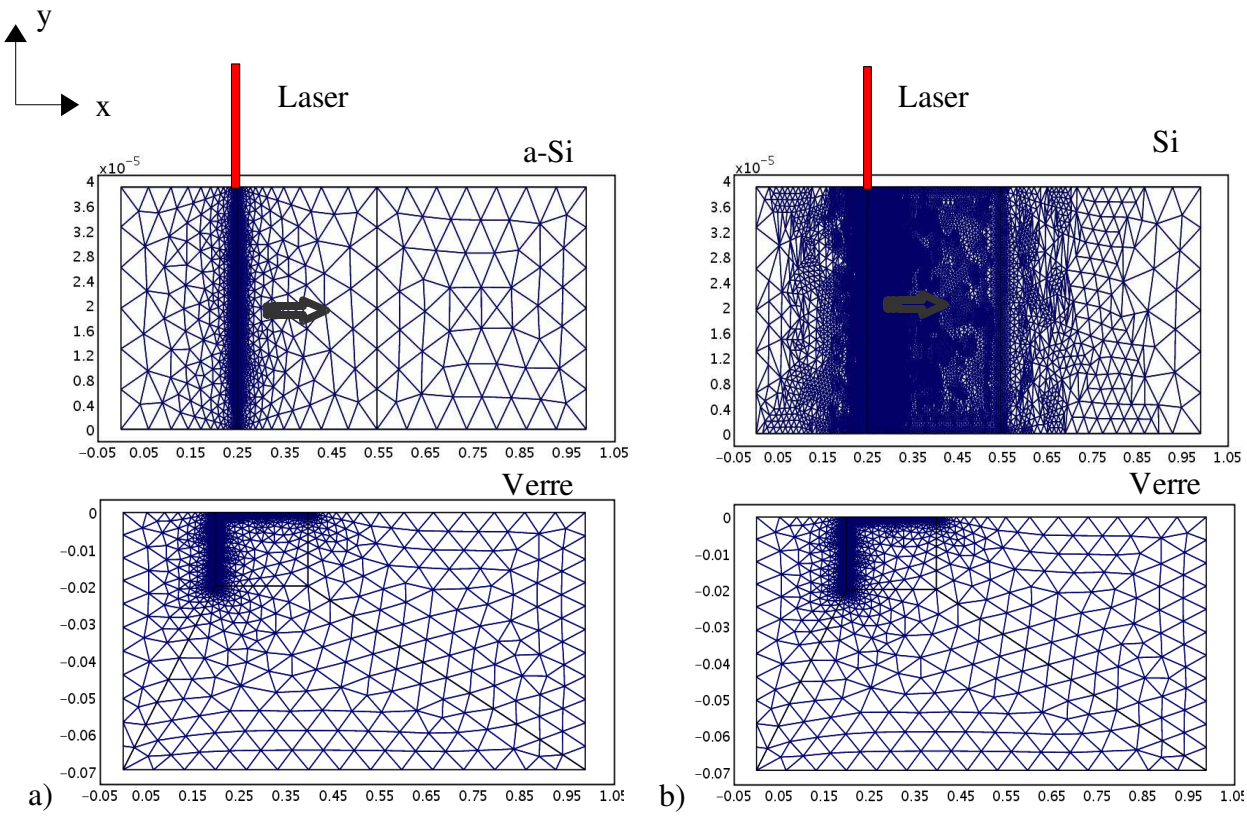


Fig. II.16 : Maillage avant (a) et après (b) ré-affinement automatique d'une couche de 390 nm de silicium sur substrat de verre de 700 µm d'épaisseur. L'unité spatiale est exprimée en cm. Initialement, le maillage est grossier partout sauf sous le laser. Après adaptation, le maillage est affiné dans les zones de discontinuité.

c) Modélisation du flux de chaleur

Il existe deux configurations différentes pour créer le flux de chaleur dans la direction de balayage laser :

– le balayage du faisceau laser à la surface du matériau, à une vitesse constante v,

– le déplacement du substrat sous le faisceau à partir d'une table motorisée permettant un contrôle précis des mouvements le long des axes.

Thermodynamiquement parlant, ces deux configurations sont identiques. En effet, la quantité de chaleur fournie par le laser est la même dans les deux cas ainsi que son « écoulement » dans le matériau. La seule distinction que nous pouvons faire entre les deux techniques est le sens du déplacement. Ce sens (balayage du faisceau ou déplacement du substrat) se fait dans tous les cas, vers les régions non irradiées. Pour produire le même profil thermique après l'irradiation laser, les deux configurations doivent être de sens opposé comme indiqué sur la figure II.17.

Du point de vue numérique, deux approches pour la modélisation des configurations précitées sont possibles:

– La première implique une dépendance temporelle de la source thermique Q. La direction de balayage x est remplacée par v.t et Q est formulée comme suit [Moody 1982]:

$$Q = D_0 \alpha (1 - R(T)) \exp\left(\frac{-(x - v \cdot t)^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-\alpha(T)\, y) \qquad \text{(Eq. II.28)}$$

– La deuxième entraîne la présence d'un terme convectif $\rho C_p v \nabla T$ dans l'équation de la chaleur. Il permet de modéliser le déplacement de matière accompagné d'un transfert thermique.

La première méthode nécessite une simulation temporelle de l'équation de la chaleur alors que dans la deuxième, la résolution peut se faire aussi bien en temporel qu'en stationnaire. Pour nos simulations, nous avons retenu le second cas.

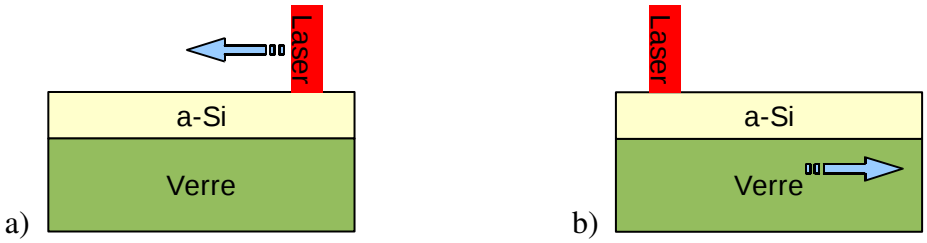
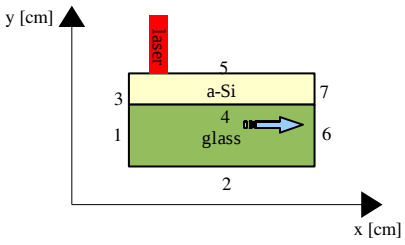


Fig. II.17 : Configurations du flux de chaleur généré par le balayage laser ; a) balayage du faisceau à la surface de la couche et b) déplacement du substrat sous le faisceau laser.

d) Conditions initiales et aux limites

La température initiale du substrat est T_0. Les conditions aux limites appliquées à notre modèle sont regroupées dans le tableau suivant :

Boundary	Boundary condition
1, 2, 3	$T = T_0$
4, 6, 7	$n \cdot (k_{a-Si} \nabla T) = n \cdot (k_{glass} \nabla T) = 0$
5	$n \cdot (k_{a-Si} \nabla T) = h_{a-Si}(T_0 - T) + \varepsilon_{a-Si} \sigma (T_0^4 - T^4)$



Tab. II.4 : Conditions aux limites de Dirichlet et de Neumann appliquées à notre modèle.

La température aux bords 1, 2 et 3 reste inchangée lors des transferts thermiques. En effet, le substrat de verre étant semi-infini aussi bien dans la direction de balayage qu'en profondeur (10 mmx700 µm), la diffusion thermique n'atteint pas ces limites (sauf pour les vitesses de balayage très faibles). Dans cette hypothèse, la condition de Dirichlet est appliquée sur ces frontières. La condition adiabatique appliquée à l'interface a-Si/verre (frontière 4) et aux bords 6 et 7 permet la continuité des grandeurs physiques. Des pertes par radiation et par convection sont considérées à la surface (frontière 5).

e) Équation stationnaire

Dans l'équation de la chaleur (équation II.14), le terme temporel, $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$, désigne la variation de la température en fonction du temps dans le régime transitoire. Ce terme trouve son importance dans les applications où l'excitation à l'origine de la variation de la température est impulsionnelle. Dans notre étude, comme la source thermique, i.e. le laser, est continu et la vitesse de déplacement est constante, nous supposons que le problème thermique présenté ici est stationnaire. Pour néanmoins justifier notre hypothèse, nous avons entrepris des simulations en temporel et avons comparé les durées pour atteindre le régime établi à la durée de traitement de l'échantillon par le laser (Fig. II.18). Nous avons également comparé le champ de température résultant à celui obtenu lors de la résolution de l'équation de la chaleur stationnaire (Fig. II.20). Les résultats n'ont pas montré de différence entre les deux approches. Les cartes de température obtenues lors de la simulation temporelle, une fois le régime établi atteint et celle obtenue par simulation stationnaire (Fig.II.19) sont identiques ainsi que les densités de puissance laser nécessaires pour atteindre une température spécifique sous le laser

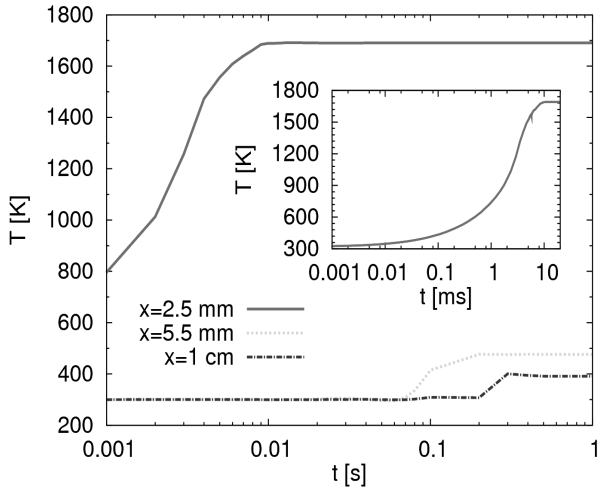


Fig. II.18 : température à la surface en différents points résultant de la résolution de l'équation de la chaleur en régime transitoire. L'épaisseur du film de a-Si est de 390 nm et la vitesse de déplacement est de 3.3 cm/s. Le tracé en trait continu désigne l'évolution de la température sous le faisceau laser (x=2.5 mm), en pointillé à 3 mm après le spot laser, et en ligne discontinue à 7.5 mm après le laser. L'encart montre un zoom de la température sous le laser pour les courtes durées (unité en ms).

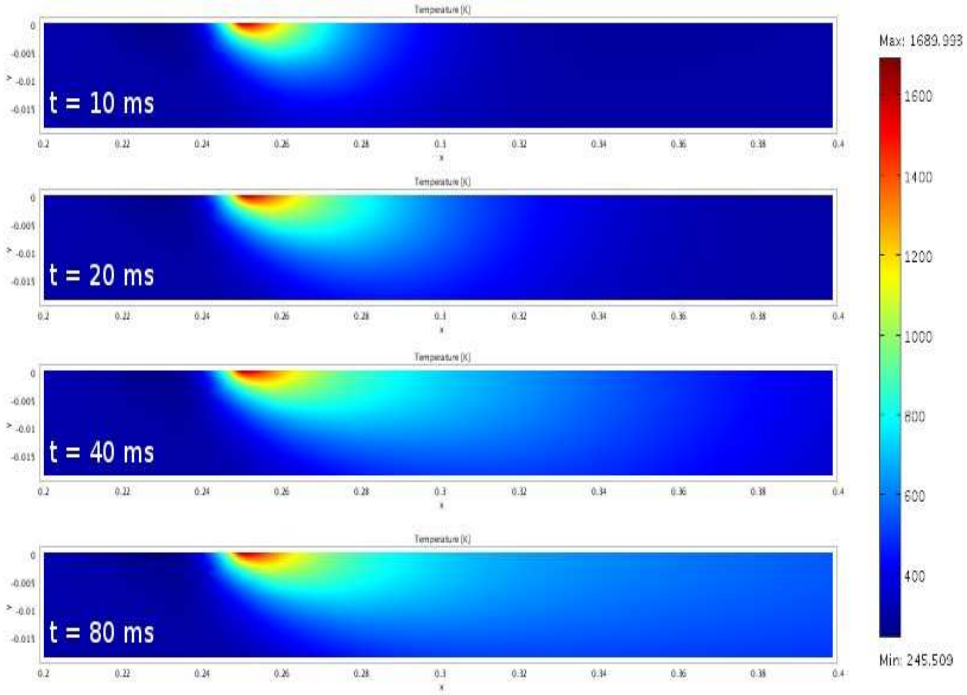


Fig. II.19 : Cartographie en température autour du faisceau laser à différents temps.

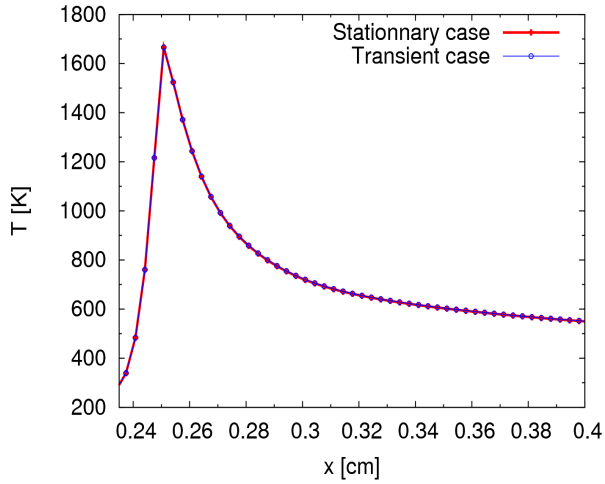


Fig. II.20 : Température à la surface le long de la direction de déplacement x, autour du faisceau laser placé en x=2.5 mm ; en rouge pour le cas stationnaire, et en bleu pour le cas transitoire dans le domaine du régime établi. Les paramètres du laser utilisés dans les deux cas sont identiques et permettent la fusion et la cristallisation de la couche de 390 nm de a-Si pour une vitesse de déplacement v=3.3 cm/s.

Les simulations temporelles montrent que le régime établi pour lequel la température est invariante en fonction du temps (défini par un palier sur la figure II.18) est obtenu au bout de 10 ms sous le faisceau laser. Comme la durée pour traiter la totalité du substrat de 1 cm de large est plus longue que la durée nécessaire pour atteindre le régime établi, nous pouvons donc négliger le terme temporel. En effet, les vitesses de balayage qui nécessiteraient une résolution en temporel sont supérieures à 100 cm/s. Nous voyons donc que le régime transitoire se produit seulement aux tous premiers instants du processus d'irradiation. Sous le laser, la durée pour atteindre le régime établi est plus courte. Plus on s'éloigne du faisceau, plus cette durée augmente. Ceci s'explique par le fait que le changement de température dans ces régions est obtenu par transfert thermique par conduction et par convection à la vitesse v. Ainsi, aux durées de phase transitoire s'ajoutent la durée de diffusion de la chaleur pour atteindre ces points situés loin du laser.
La cartographie de température issue des simulations réalisées en stationnaire tient compte de la durée de convection. Ainsi, au régime établi, les solutions sont les mêmes que l'on considère l'équation de la chaleur stationnaire ou celle dépendant du temps. Pour notre étude numérique, nous avons considéré l'équation stationnaire où la température n'évolue plus en fonction du temps. De ce fait, nous avons opté pour la deuxième configuration pour la modélisation du flux de chaleur ; le laser maintenu immobile et le matériau se déplaçant à la vitesse v, sous le laser.

f) Changements de phase

Au cours du recuit laser, les matériaux sont sujets à des transitions de phase. Comme nous avons pu le constater, les propriétés thermo-optiques dépendent de la température et de la phase des matériaux. Durant les transitions, les propriétés physiques subissent des variations considérables provoquant ainsi des discontinuités. Cela peut générer des instabilités numériques et des problèmes de convergence de la solution lors de la résolution numérique.
Voller *et al.* ont été les premiers à proposer une solution de changement de phase type « mushy » où dans le matériau règne un mélange de matière solide et liquide [Voller 1987, Nedjar 2005]. De cette façon, les propriétés varient de façon progressive de la phase solide où la fraction massique vaut 0 vers la phase liquide où elle est égale à 1, dans un intervalle de température $2\Delta T$, à la limite des deux états. Nous avons pris en considération ce type de changement de phase dans notre modélisation. Pour ce faire, nous avons utilisé la fonction Heaviside flc2hs de Comsol pour assurer le changement des propriétés physiques en tenant compte de la fraction massique des phases solide et liquide.

Les changements de phase sont formulés par la méthode de chaleur spécifique apparente. La chaleur latente ΔH_c, (ΔH_{ac} pour la transition amorphe-cristallin et ΔH_{mc} pour la transition liquide-cristallin) correspondant à l'enthalpie de changement de phase, son expression peut être écrite sous forme de chaleur spécifique équivalente à partir de la formule :

$$\Delta H_c = \int_{T-2\Delta T}^{T+2\Delta T} Cp_{eq}(T)\, dT \qquad \text{(Eq. II.29)}$$

avec ΔT, la demi-largeur de la zone « mushy ». Pour un changement de phase isotherme, la transition a lieu à une température constante de transition. Dans ce cas, Cp_{eq} s'écrit:

$$Cp_{eq} = \Delta H_c \times \delta(T - T_m) \quad \text{(Eq. II.30)}$$

où $\delta(T\text{-}T_c)$ est la fonction de Dirac et T_c la température de changement de phase.
Dans le cas « mushy », la chaleur latente est répartie selon une Gaussienne de demi-largeur ΔT à $1/e^2$ (équation II.31) et la chaleur spécifique équivalente a comme expression :

$$Cp_{eq} = \frac{\Delta H_c}{\sqrt{(\pi)}\Delta T} \times \exp\left(\frac{-(T - T_m)^2}{\Delta T^2}\right) \quad \text{(Eq. II.31)}$$

Dans l'une ou l'autre hypothèse, l'intégrale de Cp_{eq} permet de retrouver la chaleur latente ΔH_c. Cette dernière peut être soit positive soit négative comme indiqué dans la section II.2, conférant à Cp différents signes en fonction de la transition de phase mais aussi au sens d'évolution de la température.
Initialement, la zone « mushy » a été définie comme le mélange de matériau solide et liquide. Dans la suite, nous élargissons sa définition à un mélange de deux phases différentes du matériau (amorphe+liquide, amorphe+cristallin, liquide+cristallin, …). La valeur du paramètre ΔT est choisie de telle sorte que la discontinuité soit réduite. Dans notre modélisation, elle est prise égale à 10 K pour les changements de phase solide-liquide et 50 K pour les changements de phase solide-solide.

g) Choix du solveur pour la modélisation de l'interaction laser-silicium

L'équation de la chaleur II.14 est non-linéaire de par la dépendance en température de la source de chaleur Q (équation II.27) et des coefficients thermiques intervenant dans les différents termes de l'équation. Le degré de non-linéarité de l'équation est fortement accru par la dépendance en température du coefficient d'absorption apparaissant dans l'exponentielle décroissante de la loi de Beer-Lambert (cf. équation II.22 et II.23).
Afin de traiter ce genre de problème, COMSOL utilise un solveur non-linéaire. Néanmoins, dans notre cas, cela ne s'avère pas suffisant pour assurer la convergence du modèle. En effet, nous avons identifié que c'est la non-linéarité provenant de l'exponentielle du coefficient d'absorption, dont la discontinuité peut être importante lors du changement de phase (cf. Fig. II.7), qui empêche la convergence du modèle.
Afin d'assister la convergence de la solution, nous avons utilisé le solveur paramétrique de COMSOL pour contrôler le « degré » de non-linéarité de l'équation. La source de chaleur Q (équation II.27) est modifiée de façon à diminuer l'impact du coefficient d'absorption dans l'exponentielle à partir d'un facteur ξ compris entre 0 et 1. L'utilisation du paramètre ξ lors de la résolution en mode paramétrique consiste à se servir de la solution du problème associée à un ξ faible pour obtenir celle associée à une valeur de ξ plus grande, et ceci jusqu'à avoir ξ=1. De cette manière, la résolution est rendue plus facile, COMSOL étant capable d'adapter de manière

autonome les variations de ξ en fonction de l'écart entre les solutions. Cette approche est des plus appropriées pour les modèles fortement non-linéaires.

II.4. Simulation des différentes dynamiques de cristallisation

Dans cette étude numérique, nous avons supposé que lors du recuit laser, une nucléation spontanée en phase solide ou en phase liquide peut prendre place dans le matériau en cours de chauffage. En effet, comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce chapitre, lors du chauffage du matériau, la métastabilité du silicium amorphe et la surfusion du silicium liquide provenant de la fusion du Si amorphe, peuvent provoquer une nucléation spontanée. Nous allons donc simuler les différents chemins que peuvent emprunter l'état initial amorphe jusqu'à la cristallisation finale en tenant compte des différentes étapes intermédiaires discutées dans la section II.1.3.
Nous avons considéré les étapes de nucléation en phase solide et en phase liquide comme des transitions de phase à part entière. En effet, il est difficile de concevoir une cristallisation lors du chauffage du matériau puisqu'une vibration des atomes et des collisions se produisent ce qui tend à empêcher la stabilité des atomes silicium adsorbés pour la croissance des germes. Durant cette étape, il y a compétition entre croissance des cristallites dans le matériau et vibrations atomiques dues au chauffage.
Nous avons fixé la température seuil de cristallisation à T_{mc} puisque la transition à cette température conduit à un matériau monocristallin (ou polycristallin) stable et en équilibre thermodynamique. Tous les différents parcours thermiques définis dans cette partie aboutissent à une phase liquide avant refroidissement au seuil de cristallisation. Cela signifie que s'il y a nucléation en phase solide ou en phase liquide, le matériau sera porté à fusion à T_{mc} avant de resolidifier à cette même température. Ainsi, dans la suite, la cristallisation aura lieu à cette température et le matériau résultant sera supposé avoir les mêmes propriétés physiques que le silicium monocristallin.

Nous avons tout d'abord considéré le cas où lors de l'irradiation laser, *le silicium amorphe initial fond, sans transition préalable, à la température de fusion du silicium amorphe* T_{ma}. Cette opération s'accompagne de l'absorption de la chaleur latente de fusion ΔH_{ma}=1322 J/g. Le silicium fondu est ensuite chauffé jusqu'à la température seuil de cristallisation T_{mc}.
Comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, les changements de phase sont modélisés par une méthode de chaleur spécifique apparente. Elle est formulée par l'expression :

$$Cp = \begin{cases} Cp_{a-Si}(T) & T \le T_{ma} - \Delta T \\ Cp_{a-Si} + \left(Cp_{l-Si} - Cp_{a-Si}\right) \times flc2hs\left(T - T_{ma}, \Delta T\right) + \dfrac{\Delta H_{ma}}{\sqrt{\pi}\,\Delta T} \exp\left(\dfrac{-\left(T - T_{ma}\right)^2}{\Delta T^2}\right) & T_{ma} - \Delta T < T \le T_{ma} + \Delta T \\ Cp_{l-Si}(T) & T > T_{ma} + \Delta T \end{cases}$$

(Eq. II.32)

La figure II.21 montre l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température dans le cas de la fusion de l'amorphe. Pour une température inférieure à T_{ma}-ΔT, le matériau est complètement amorphe. Dans l'intervalle [T_{ma}-ΔT, T_{ma}+ΔT], il existe un mélange de matériau amorphe et liquide (zone « mushy »). Dans cette région, la chaleur latente absorbée par la zone changeant de phase est répartie dans une gaussienne pour éviter des perturbations numériques. La transition amorphe-liquide conduit à une chaleur spécifique positive. Le silicium fondu est par la suite chauffé jusqu'à T_{mc}.

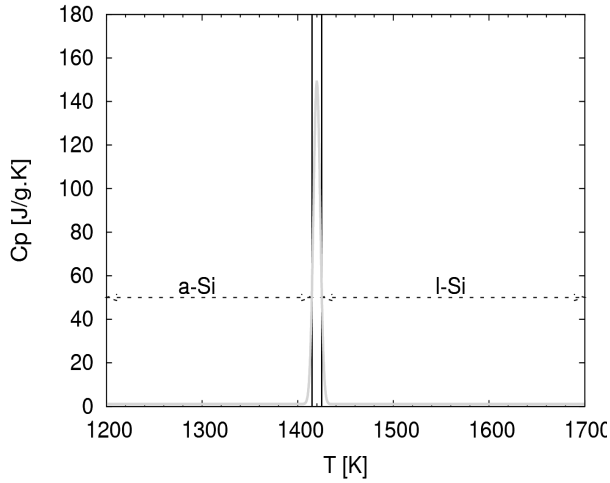


Fig. II.21 : Chaleur spécifique en fonction de la température dans le cas de la fusion du silicium amorphe à T_{ma}=1420 K.

Considérons un autre cas de figure possible lors du procédé de cristallisation du silicium amorphe. L'hypothèse consiste à considérer *une cristallisation spontanée dans le silicium amorphe à T_{SPC}=1080 K avec libération de chaleur latente ΔH_{ac}=353 J/g*. Les chaleurs spécifiques sont formulées ci-dessous (Eq. II.33) :

$$Cp=\begin{cases} Cp_{a-Si}(T) & T\le T_{SPC}-\Delta T_1 \\ Cp_{a-Si}+\left(Cp_{c-Si}-Cp_{a-Si}\right)\times flc2hs\left(T-T_{SPC},\Delta T_1\right)-\dfrac{\Delta H_{ac}}{\sqrt{\pi}\,\Delta T_1}\exp\left(\dfrac{-\left(T-T_{SPC}\right)^2}{\Delta T_1^2}\right) & T_{SPC}-\Delta T_1<T\le T_{SPC}+\Delta T_1 \\ Cp_{c-Si}+\left(Cp_{l-Si}-Cp_{c-Si}\right)\times flc2hs\left(T-T_{mc},\Delta T\right)+\dfrac{\Delta H_{mc}}{\sqrt{\pi}\,\Delta T}\exp\left(\dfrac{-\left(T-T_{mc}\right)^2}{\Delta T^2}\right) & T_{mc}-\Delta T<T\le T_{mc}+\Delta T \\ Cp_{c-Si}(T) & T>T_{mc}+\Delta T \end{cases}$$

(Eq. II.33)

Pour la modélisation de la cristallisation en phase solide, la zone de changement de phase ΔT_1 est considérée plus large que ΔT car, contrairement à la fusion ou la cristallisation en phase liquide, cette transition est beaucoup plus lente. Ceci est dû aux valeurs élevées de la durée d'incubation pour les faibles températures. La figure II.22 montre la variation de la chaleur spécifique au cours de l'irradiation pour l'hypothèse considérée. La modélisation de la nucléation spontanée en phase

solide montre un pic très large et de signe négatif puisqu'il s'agit d'une transition de phase amorphe-cristalline. Les germes cristallins formés sont ensuite chauffés jusqu'à T_{mc} où ils sont fondus.

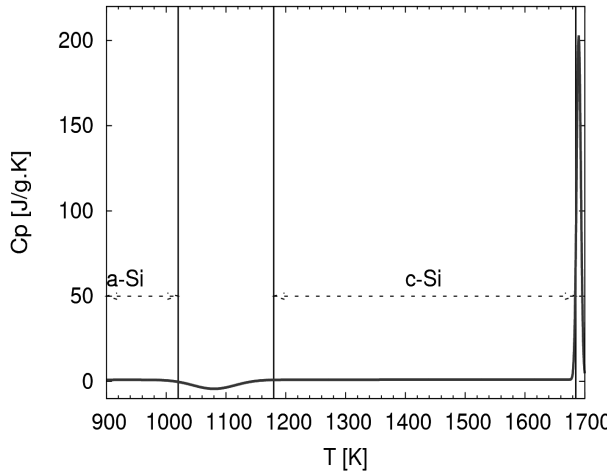


Fig. II.22 : Chaleur spécifique en fonction de la température lors d'une nucléation spontanée en phase solide dans le silicium amorphe à T_{SPC} suivie d'une fusion à T_{mc}.

Considérons un dernier cas de figure lors de l'irradiation laser du silicium amorphe où nous introduisons *une cristallisation immédiatement après la fusion de l'amorphe*. Nous avons considéré pour les simulations que s'il y a cristallisation lors du chauffage, tout le silicium devient cristallin ; la fraction cristalline est donc égale à 100 %. En effet, il est difficile de définir à l'avance quelle fraction de matériau subit la transition. Cela dépend des conditions de dépôt du matériau initial mais aussi de son épaisseur et de la vitesse de balayage. Cependant, cette quantité peut être estimée à partir d'une comparaison des valeurs numériques avec des résultats expérimentaux comme nous le verrons dans le chapitre III. À la température de cristallisation spontanée en phase liquide T_{LPC}, nous supposons, par manque d'informations sur ce sujet, que la chaleur latente libérée est la même que la chaleur latente de cristallisation en phase liquide soit, ΔH_{mc}. La température de cette transformation doit être proche de T_{ma}. Comme nos changements de phase sont de type « mushy », un gap de température doit séparer le passage à l'état liquide de la phase de nucléation pour permettre le changement des paramètres physiques des matériaux et la libération totale de la chaleur latente de transition. Notre choix s'est porté pour une valeur T_{LPC}=1440 K. Rappelons que A. Aydinli *et al.* [*Aydinli 1988*] ont adopté dans leur étude une valeur de 1470 K. Lors de la fusion de cette phase nouvellement formée à T_{mc}, il y a absorption de cette même quantité de chaleur. Les chaleurs spécifiques des différentes étapes sont données ci-dessous :

$$Cp = \begin{cases} Cp_{a-Si}(T) & T \le T_{ma} - \Delta T \\ Cp_{a-Si} + \left(Cp_{l-Si} - Cp_{a-Si}\right) \times flc2hs\left(T - T_{ma}, \Delta T\right) + \dfrac{\Delta H_{ma}}{\sqrt{\pi}\,\Delta T} \exp\left(\dfrac{-\left(T - T_{ma}\right)^2}{\Delta T^2}\right) & T_{ma} - \Delta T < T \le T_{ma} + \Delta T \\ Cp_{l-Si} + \left(Cp_{c-Si} - Cp_{l-Si}\right) \times flc2hs\left(T - T_{LPC}, \Delta T\right) - \dfrac{\Delta H_{mc}}{\sqrt{\pi}\,\Delta T} \exp\left(\dfrac{-\left(T - T_{LPC}\right)^2}{\Delta T^2}\right) & T_{LPC} - \Delta T < T \le T_{LPC} + \Delta T \\ Cp_{c-Si} + \left(Cp_{l-Si} - Cp_{c-Si}\right) \times flc2hs\left(T - T_{mc}, \Delta T\right) + \dfrac{\Delta H_{mc}}{\sqrt{\pi}\,\Delta T} \exp\left(\dfrac{-\left(T - T_{mc}\right)^2}{\Delta T^2}\right) & T_{mc} - \Delta T < T \le T_{mc} + \Delta T \\ Cp_{c-Si}(T) & T > T_{mc} + \Delta T \end{cases}$$

(Eq. II.34)

La figure II.23 montre la variation de la chaleur spécifique exprimée selon l'équation II.34 en fonction de la température. Les pics de changement de phase solide (amorphe ou cristallin)-liquide sont positifs alors que la chaleur spécifique relative à la transition liquide-cristallin (à T_{LPC}) est négative. En effet, le silicium fondu étant métastable, la transition vers cet état est endothermique contrairement à la transition vers l'état cristallin qui est exothermique et s'accompagne d'une libération de chaleur. Cette quantité de chaleur délivrée au matériau peut provoquer une élévation de température pouvant favoriser localement le processus de nucléation [Bensahel 1983].

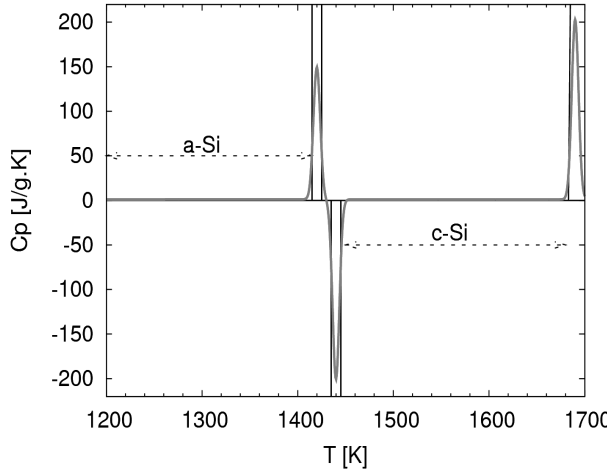


Fig. II.23 : Chaleur spécifique en fonction de la température lors de la fusion du silicium amorphe à T_{ma} suivie d'une nucléation spontanée à T_{LPC}. Les germes formés sont ensuite refondus à T_{mc}.

Nous venons de voir les différents chemins thermiques et structuraux possibles pendant l'étape de l'irradiation du silicium amorphe mais qu'en est-il lors du refroidissement ?

La phase de refroidissement conduisant au matériau final procède de la même manière pour toutes les différentes hypothèses considérées : solidification après fusion au seuil de cristallisation T_{mc}, accompagnée d'une restitution de la chaleur latente de cristallisation ΔH_{mc}. L'expression de la chaleur spécifique apparente est :

$$Cp = \begin{cases} Cp_{l-Si}(T) & T > T_{mc} + \Delta T \\ Cp_{l-Si} + (Cp_{c-Si} - Cp_{l-Si}) \times flc2hs(T - T_{mc}, \Delta T) - \dfrac{\Delta H_{mc}}{\sqrt{\pi}\,\Delta T} \exp\left(\dfrac{-(T - T_{mc}^2)}{\Delta T^2}\right) & T_{mc} + \Delta T \geq T \geq T_{mc} - \Delta T \\ Cp_{c-Si}(T) & T_{mc} - \Delta T > T \end{cases}$$

(Eq. II.35)

La figure II.24 montre le tracé de la chaleur spécifique en fonction de la température lors de la resolidification. Sur cette figure, la chaleur spécifique de cristallisation est positive car la température est décroissante et le processus est exothermique.

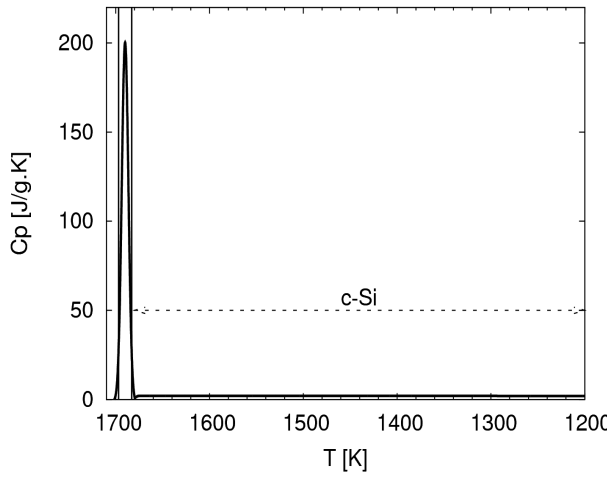


Fig. II.24 : Chaleur spécifique en fonction de la température lors de la resolidification à T_{mc}.

II.5. Résumé

Dans ce chapitre, nous avons revu la théorie de la nucléation et de la croissance en phase solide et en phase liquide. Nous avons montré que toutes les étapes de la cristallisation dépendent fortement de la température notamment la durée d'incubation, durée pendant laquelle la nucléation est transitoire et les germes n'ont pas encore atteint leur taille critique. Cette durée est très longue à la température classique de cristallisation en phase solide 600 °C (une dizaine d'heures) ce qui explique les longues durées de recuit (jusqu'à 36 h) pour la cristallisation d'un film de silicium amorphe même de faible épaisseur 100 nm [Kouvatsos 1999]. Cependant, cette durée est réduite à quelques millisecondes voire moins à très haute température.

Nous avons également présenté notre modèle thermique de l'interaction laser continu-silicium, réalisé sous Comsol Multiphysics. Nous avons montré que les propriétés physiques des matériaux dépendent de la température et des différents états du silicium. L'équation de la chaleur régissant les différentes diffusions thermiques par conduction et par convection (due au déplacement du substrat sous le laser) est par conséquent non-linéaire. Pour éviter des instabilités numériques pouvant

empêcher la convergence de la solution, nous avons considéré un changement de phase « mushy » pour « lisser » les transitions et nous avons séparé les géométries afin de les mailler indépendamment pour éviter la distorsion des éléments. La résolution numérique est réalisée avec le solveur paramétrique pour atténuer la non-linéarité de la source thermique Q.

Le plus important et original est que nous avons considéré différentes dynamiques de cristallisation dans lesquelles des changements de structure du silicium amorphe peuvent avoir lieu lors de l'irradiation laser. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les résultats de simulation et comparer avec des données expérimentales. L'objectif ultime est de déterminer laquelle des dynamiques de cristallisation a lieu lors de l'interaction de notre laser avec la couche de Si amorphe et sous quelles conditions.

Chapitre III
Résultats et discussions des simulations

La modélisation numérique a pour but d'optimiser la procédure expérimentale de fabrication du silicium polycristallin par recuit laser continu. Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé les propriétés thermiques et optiques du silicium qui va être soumis à l'irradiation laser. Nous avons également présenté l'outil et la méthode de résolution de l'équation de la chaleur nous permettant de suivre l'interaction laser-silicium en fonction des conditions opératoires (puissance laser, vitesse de balayage, température du substrat, …).
Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de simulation. Ainsi, dans une première partie, nous étudierons l'influence des paramètres opératoires sur la température du silicium et du substrat de verre mais également sur la densité de puissance requise pour atteindre le seuil de cristallisation.
Nous présenterons également les résultats de simulation des différentes dynamiques de cristallisation que nous comparerons avec des résultats expérimentaux, l'objectif étant de valider notre modèle numérique mais aussi d'identifier les transitions du silicium avant l'état final cristallin.

III.1. Résultats de simulation de l'interaction laser-silicium

Dans cette première partie, nous présentons les résultats de nos analyses numériques issues de la résolution de l'équation de la chaleur en fonction des différents paramètres opératoires, à savoir la vitesse de déplacement, l'épaisseur de la couche de a-Si, la température du substrat, et les dimensions du faisceau. L'objectif est de définir le rôle de chacun des paramètres sur l'évolution de la température et des grandeurs physiques en découlant. En effet, l'action de cristallisation dépend fortement de l'histoire thermique du matériau. Cela permettra d'interpréter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et d'ajuster ces paramètres afin d'aboutir aux résultats souhaités c'est-à-dire, du silicium polycristallin avec des grains larges de quelques centaines de µm. La configuration multicouche sera aussi abordée. Nous distinguerons le cas d'un revêtement surfacique de celui de couche barrière entre le film de silicium amorphe et le substrat de verre.

III.1.1. Influence des paramètres opératoires

Dans cette partie, nous avons considéré, lors des simulations, que les propriétés optiques du silicium ne dépendent pas de la température et supposons que le matériau totalement amorphe initialement fond à la température de fusion du silicium amorphe, T_{ma}, pour cristalliser à la température seuil de

cristallisation, T_{mc}, lors du refroidissement. Ces considérations des plus simples ont été testées pour limiter le temps de calcul et les problèmes de convergence. L'objectif de cette première analyse n'est pas de déterminer avec exactitude les valeurs des densités de puissance permettant la cristallisation mais plutôt d'avoir une première tendance de l'évolution de la température dans les différentes régions (a-Si, substrat) en fonction des différents paramètres opératoires (épaisseur du film de a-Si, vitesse de balayage, température initiale du substrat, …). La connaissance de la température dans la structure simulée permet de déduire les densités de puissance seuil requises pour atteindre les seuils de fusion, de cristallisation et d'ablation. Ces valeurs seuils sont déterminées à partir de l'équation de la chaleur (Eq. II.14) par ajustement de la densité de puissance D_0 intervenant dans la source thermique Q (Eq. II.27) jusqu'à atteindre les températures seuil de fusion (T_{ma}), de cristallisation (T_{mc}) et d'ablation (T_e) à la surface du film de a-Si. Pour toutes nos simulations, l'erreur commise lors de l'ajustement de D_0 est de l'ordre de 0.1-0.5 kW/cm^2.
L'intérêt de connaître ces trois valeurs seuils est de délimiter la fenêtre des densités de puissance permettant une cristallisation optimale. En effet, cette fenêtre où émergent les larges grains se situe entre le seuil de cristallisation et le seuil d'ablation comme nous l'illustrerons dans la deuxième partie du chapitre IV [Michaud 2006].

a) Effet de l'épaisseur du Si amorphe

La figure III.1 montre la variation des densités de puissance aux seuils de fusion, de cristallisation et d'ablation en fonction de l'épaisseur du silicium amorphe, pour une vitesse de balayage de 3 cm/s et pour un substrat initialement à température ambiante.

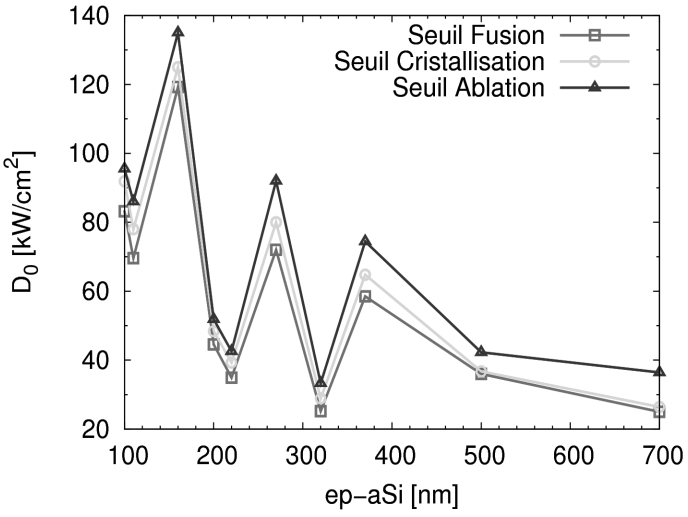


Fig. III.1 : Densités de puissance seuil de fusion, de cristallisation et d'ablation en fonction de l'épaisseur du silicium amorphe. La vitesse de balayage est de 3 cm/s et la température du substrat est T_0=300 K.

Nous remarquons sur cette figure que pour les faibles épaisseurs, de fortes densités de puissance laser sont nécessaires pour par exemple atteindre le seuil de cristallisation. Par ailleurs, les densités

de puissance seuils montrent des fluctuations avec l'épaisseur du film de silicium. Ces fluctuations sont dues à la variation de l'absorbance du silicium amorphe en fonction de l'épaisseur (cf. Chapitre II) qui définit la part de faisceau laser transformée en chaleur suite à l'interaction avec les atomes de la matière. Ainsi, les valeurs minimales des densités de puissance seuils caractérisent une forte absorbance de la couche et les valeurs maximales, une faible absorbance.

La figure III.2 montre la variation de la densité de puissance au seuil de cristallisation en fonction de l'épaisseur de a-Si, dans le cas où le substrat est maintenu à deux températures différentes lors de l'irradiation laser : T_0=300 K ou T_0=873 K.

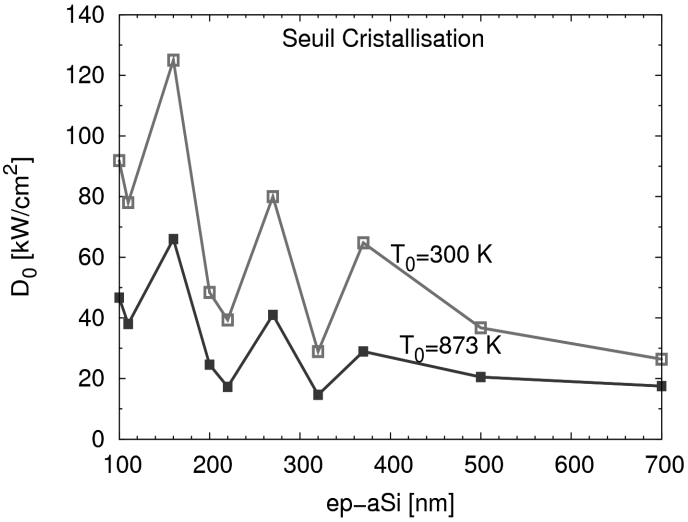


Fig. III.2 : Densité de puissance au seuil de cristallisation en fonction de l'épaisseur de la couche amorphe, pour un substrat régulé en température.

La seconde température du substrat est choisie proche de la température de contrainte du verre (T~790 K) pour laquelle le coefficient d'expansion thermique du verre est similaire à celui du silicium monocristallin [Andrä 2005]. Cette température permettrait de réduire les contraintes thermiques pouvant résulter du recuit laser à cause d'une différence en dilatation thermique entre la couche de silicium et le substrat de verre.

Nous remarquons que lorsque le substrat est chauffé à T_0=873 K, les densités de puissance au seuil de cristallisation sont réduites de moitié par rapport à celles obtenues dans le cas où le substrat est à température ambiante. En effet, lorsque le substrat est chauffé, les puissances laser requises pour cristalliser tiennent compte de la température du matériau et ne servent donc que pour compléter la chaleur manquante nécessaire pour atteindre la température de cristallisation. Il est important de noter que le chauffage du substrat permet également d'accroître l'absorption de la couche de a-Si. Cette opération est indispensable pour les couches minces de silicium pour lesquelles l'absorption à température ambiante est très faible à la longueur d'onde du laser de recuit (808 nm) (cf. chapitre II).

b) Vitesse de balayage

La vitesse de balayage est un paramètre influent puisqu'elle détermine la durée effective d'irradiation du matériau à l'origine du chauffage. Elle permet donc de conditionner la vitesse de chauffage mais aussi celle de refroidissement via la diffusion thermique. Deux types de diffusion thermique ont lieu dans le matériau : la diffusion de la chaleur par conduction isotrope et la diffusion par convection due au déplacement du substrat sous le faisceau. En fonction de la valeur de la vitesse de balayage, il est possible d'évaluer lequel de ces deux transports thermiques prédomine. Cette évaluation se fait à travers le calcul du nombre de Péclet, Pe, qui correspond au ratio entre la diffusion thermique par convection et celle par conduction :

$$Pe = v \times 2w / D_{th} \qquad \text{(Eq. III.1)}$$

où v est la vitesse de déplacement, 2w la largeur du spot laser, et

$$D_{th} = k/\rho Cp \qquad \text{(Eq. III.2)}$$

la diffusivité thermique du matériau. Si $Pe > 1$, la convection l'emporte sur la conduction et c'est l'inverse si $Pe < 1$.

La figure III.3 montre la variation des densités de puissance aux seuils de fusion, de cristallisation et d'évaporation du silicium amorphe en fonction de la vitesse de balayage, lorsque le substrat est préalablement à température ambiante et pour une épaisseur de a-Si de 320 nm.

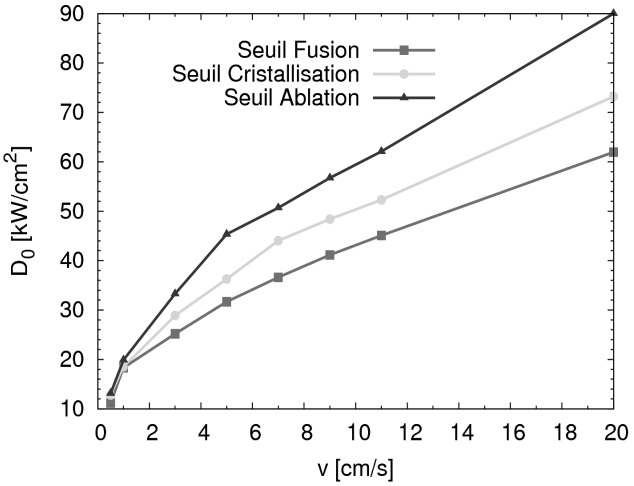


Fig. III.3 : Densité de puissance seuil de fusion, de cristallisation et d'évaporation d'une couche de silicium amorphe de 320 nm d'épaisseur en fonction de la vitesse de balayage.

À faible vitesse, les densités de puissance seuils sont plus faibles et augmentent avec la vitesse de balayage. En effet, aux faibles vitesses de balayage, les durées d'irradiation τ_i (appelées également « dwell-time »), définies par l'expression :

$$\tau_i = 2w / v \qquad \text{(Eq. III.3)}$$

sont longues et permettent une forte absorption de photons. Plus la vitesse augmente, plus la durée d'irradiation diminue nécessitant ainsi de fortes densités de puissance laser. Sur la figure III.3, nous remarquons que les trois densités de puissance seuils sont très proches aux faibles vitesses. Cela signifie qu'à ces vitesses, une variation infinitésimale de la densité de puissance laser provoque le passage de la fusion à l'évaporation. À l'inverse, pour les vitesses élevées, la fenêtre de recherche des densités de puissance seuils est plus large et les valeurs seuils se distinguent sans difficulté. Si l'on veut éviter l'ablation du silicium et distinguer clairement les seuils de fusion du a-Si et de cristallisation du silicium liquide, il faut donc une vitesse suffisamment importante, mais pas trop, au risque de devoir augmenter la puissance du laser.

Pour l'étude de l'évolution de la température en fonction de la vitesse de balayage suivant les deux directions simulées, à savoir la direction de balayage (x) et la direction d'irradiation laser (y), nous avons fixé l'épaisseur du a-Si à 320 nm. Les densités de puissance employées pour tracer les courbes associées à différentes vitesses sont donc celles indiquées sur la figure III.3. Les cartographies thermiques selon les directions x et y, associées à une température maximale proche du seuil d'évaporation et à un substrat à température ambiante, sont représentées sur la figure III.4 pour trois vitesses de balayage différentes, à savoir 0.5 cm/s, 5 cm/s, et 11 cm/s. On rappelle que l'épaisseur du substrat de verre est limitée à 700 µm pour des raisons numériques (cf. chapitre II).

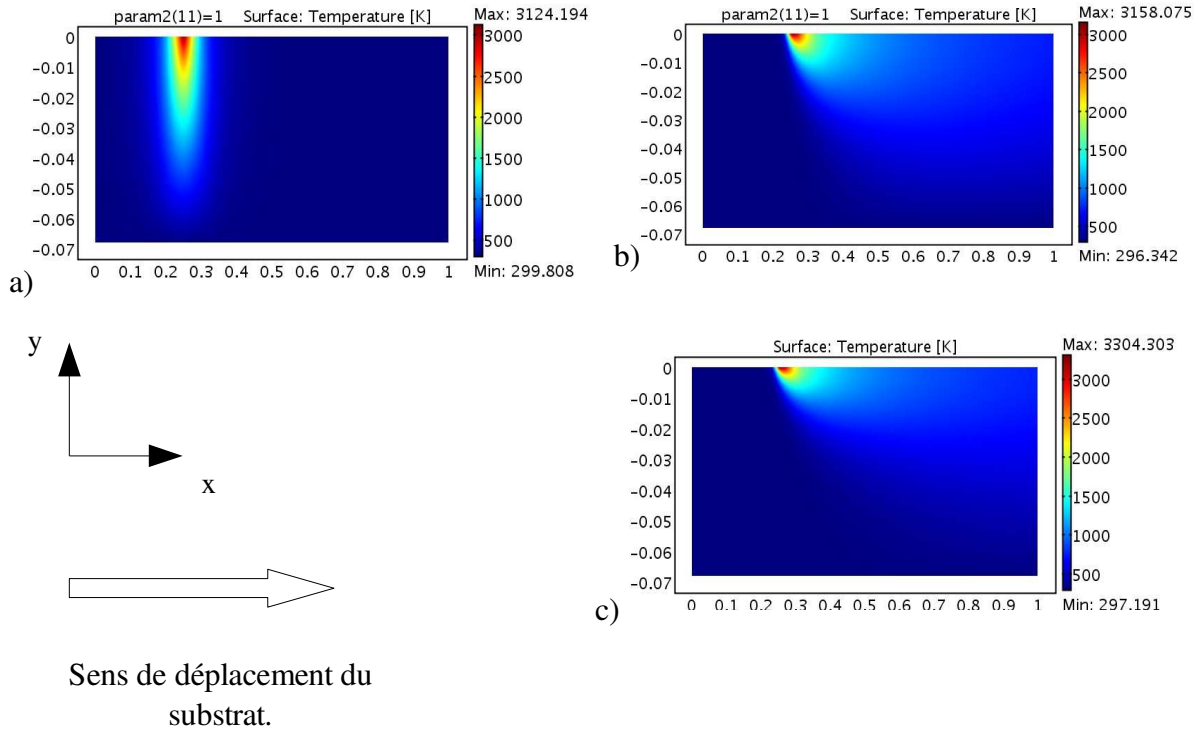


Fig. III.4 : Cartographies de la température suivant x et y d'une couche de 320 nm d'épaisseur de a-Si sur substrat de verre (700 µm), en fonction de la vitesse de balayage a) v=0.5 cm/s, b) v=5 cm/s et c) v=11 cm/s. La température dans les matériaux est indiquée selon le code de couleur situé à droite de chaque image. L'unité spatiale est le cm.

Sur les cartographies, la température est indiquée par un code de couleur allant du bleu foncé (température ambiante) au rouge (température maximale atteinte). Dans la suite, nous allons analyser les coupes suivant x prises à la surface de a-Si et suivant y en-dessous du faisceau laser en fonction des vitesses de balayage considérées.

La figure III.5a (resp. III.5b) présente l'évolution de la température à la surface du film de silicium en fonction de la direction de déplacement x (resp. en fonction du temps t) pour différentes vitesses de déplacement 0.5 cm/s, 3 cm/s, 5 cm/s, et 11 cm/s.

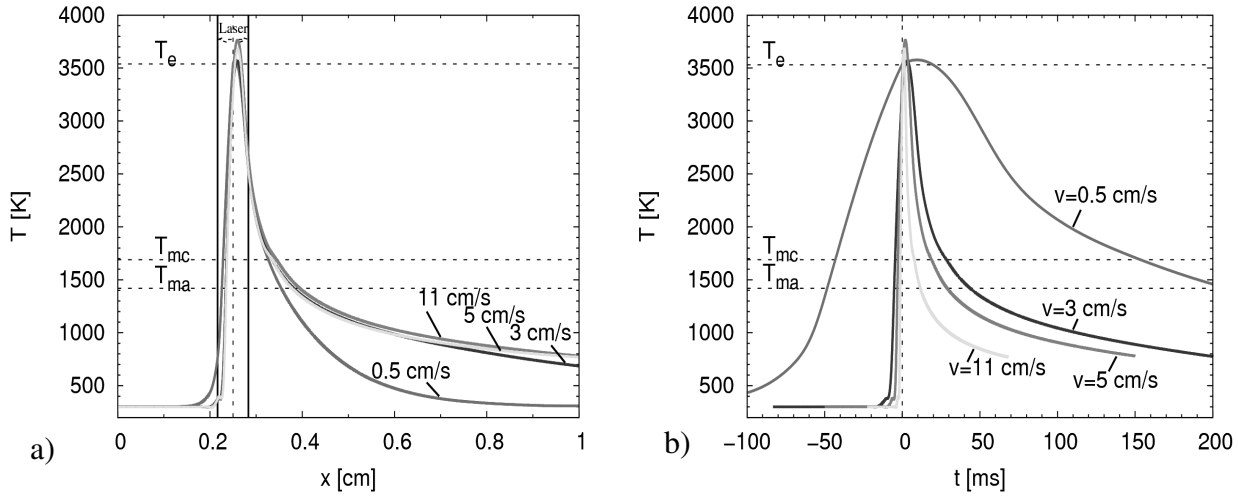


Fig. III.5 : Profil de température à la surface d'un film de silicium amorphe de 320 nm en fonction a) de x et b) du temps déduit à partir de la vitesse de balayage. Le faisceau laser de largeur 2×w=400 µm suivant x est délimité. Le substrat est considéré à température ambiante T_0=300 K.

Sur la figure III.5a, les températures critiques du silicium sont indiquées, à savoir la température de fusion du silicium amorphe T_{ma}, la température seuil de cristallisation T_{mc} et la température d'évaporation T_e. Les dimensions du faisceau laser suivant l'axe x sont délimitées. Nous remarquons que la zone affectée thermiquement est plus large que le faisceau. Nous constatons également que le maximum de température n'est pas au centre du faisceau où la puissance laser est maximale. Les raisons sont les différentes diffusions thermiques (conduction et convection) qui ont lieu lors de l'irradiation laser. Les courbes thermiques montrent une tendance de profil gaussien mais avec une asymétrie dans le sens de déplacement du substrat. Cette asymétrie est due à la traînée de chaleur provoquée par la diffusion convective, utilisée pour modéliser le balayage. La distribution thermique est d'autant plus évasée suivant les x positifs que la vitesse est élevée. Selon la définition du nombre de Péclet (Eq. III.1), cela indique une prédominance de la diffusion thermique par convection au détriment de la conduction. La chaleur est propagée dans la direction de déplacement du substrat, loin de la zone irradiée par le faisceau laser. Dans le cas contraire, la chaleur est confinée dans une région proche de la zone irradiée, induisant des gradients thermiques importants entre les régions affectées thermiquement et celles qui ne le sont pas. Nous remarquons

également qu'à partir d'une certaine vitesse, les profils de température en fonction de x sont quasi-identiques pendant la phase de refroidissement. Cela est dû à la valeur prise par le nombre de Péclet. La figure III.6 montre la variation de la vitesse pour laquelle le nombre de Péclet est égal à 1 en fonction de la température, pour les différentes phases du silicium. La dépendance en température provient du coefficient de diffusion thermique (Eq. III.2). Cette figure montre les vitesses pour lesquelles la diffusion thermique est opérée soit par conduction soit par convection en fonction de la température. Le silicium amorphe, présent seulement pendant la phase de chauffage diffuse la chaleur par convection pour toute vitesse de balayage supérieure à ~0.25 cm/s quelle que soit la température. La contribution du silicium fondu dans la diffusion thermique dépend de la température. Le chauffage/refroidissement de ce matériau s'opère par conduction (resp. par convection) pour les vitesses inférieures (resp. supérieures) à ~4 cm/s. Le refroidissement du silicium cristallin varie considérablement avec la température. La distinction du profil thermique (Fig. III.5a) pour la vitesse de balayage v=0.5 cm/s par rapport aux profils générés par les autres vitesses (v=3 cm/s, 5 cm/s, et 11 cm/s) se produit à la température seuil de cristallisation, T_{mc}, pendant la phase de refroidissement. À cette condition, seul l'état cristallin du silicium diffuse la chaleur. D'après la figure III.6, pour v=0.5 cm/s, le refroidissement s'opère par conduction isotrope. Pour les vitesses 3 cm/s, 5 cm/s et 11 cm/s, la convection a lieu jusqu'aux températures ~1100 K, 850 K et 600 K, respectivement, dans le sens des températures décroissantes. En-dessous de ces températures, la diffusion s'opère par conduction.
Avec la vitesse minimale de balayage considérée (0.5 cm/s), la diffusion thermique par conduction, en amont, est la plus importante.

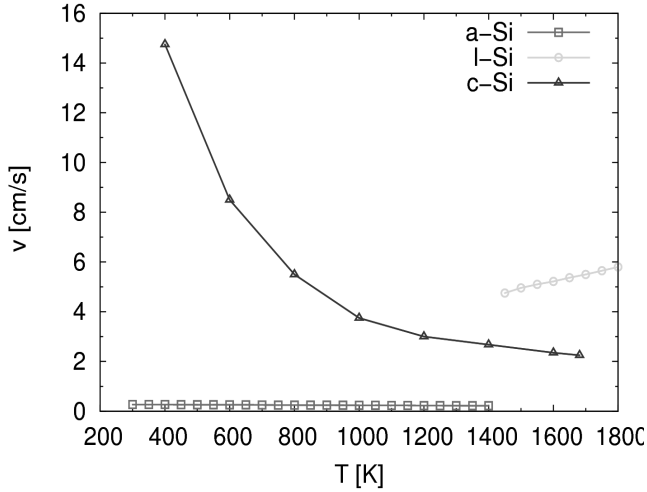


Fig. III.6 : Variation de la vitesse pour laquelle le nombre de Péclet est égal à 1 en fonction de la température. La dépendance en température est régie par la diffusivité thermique des différentes phases du silicium.

La figure III.5b présente la variation de la température en fonction du temps. Il est important de rappeler que les simulations ont été effectuées en régime stationnaire. Cependant, il est possible de

définir la variation de la température au cours du temps une fois le régime établi puisque la vitesse de balayage est constante. Il s'agit de deux dynamiques différentes qui méritent d'être distinguées pour éviter toute confusion.

Pour les faibles vitesses de balayage, la durée de fusion est plus élevée. En effet, comme le temps est inversement proportionnel à la distance, pour ces vitesses pour lesquelles la chaleur est focalisée dans une zone proche de la zone irradiée (Fig. III.5a), les durées de refroidissement sont les plus longues. Cela s'explique par le fait que les durées d'irradiation que nous pouvons assimiler aux durées de chauffage sont importantes ; la matière accumule une quantité importante de chaleur qui nécessite plus de temps pour être évacuée. À l'inverse, les vitesses élevées conduisent à des durées de refroidissement plus courtes puisque la chaleur est très vite évacuée par convection thermique dans le sens de déplacement du substrat, provoquant la traînée de chaleur.

De ces analyses, on peut s'attendre à ce que suivant la vitesse de balayage laser utilisée et donc de la durée de refroidissement, la structure cristalline résultante soit différente. Cela a pu être confirmé par l'étude expérimentale de la taille des grains en fonction de la vitesse de balayage dont les résultats sont présentés dans le chapitre IV.

Les figures III.7a et III.7b montrent l'évolution de la température à la surface de la couche de silicium et à la surface du substrat de verre en fonction de x et du temps déduit de la vitesse de balayage v=3 cm/s.

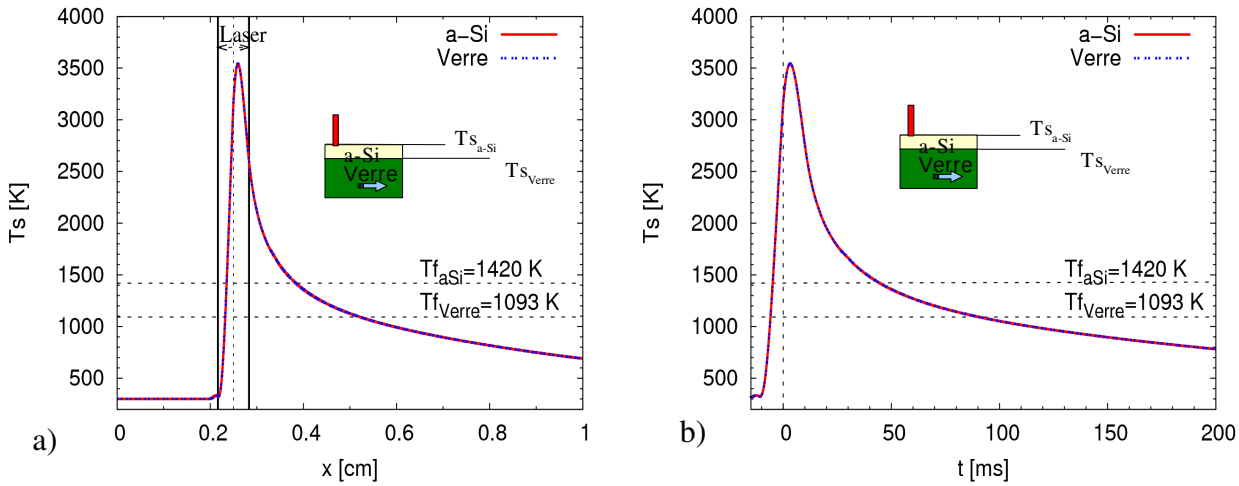


Fig. III.7 : Profil de température à la surface d'une couche de silicium amorphe de 320 nm d'épaisseur (rouge) et à la surface du substrat de verre (bleu) a) suivant x et b) suivant le temps déduit à partir de la vitesse de balayage v=3 cm/s.

Sur la figure III.7a, les deux profils de température suivant x, à la surface du silicium et à la surface du substrat, sont identiques si bien qu'ils sont confondus. En effet, comme l'épaisseur de la couche (320 nm) est inférieure à la longueur d'absorption du faisceau laser (~1 µm), les températures atteintes à la surface et à l'interface du film amorphe sont les mêmes et par conséquent, égales à la

température à la surface du substrat. Sur la figure III.7b, nous pouvons constater que la durée de ramollissement du substrat de verre est deux fois supérieure à la durée de fusion du silicium amorphe ce qui peut provoquer des défauts d'origine thermique. En effet, lors de la resolidification, alors que le silicium sera cristallisé, le substrat de verre serait encore en phase de ramollissement. Le coefficient d'expansion thermique du substrat en fonction de la température continuerait à varier, modifiant ainsi les propriétés mécaniques du silicium à partir de l'interface. Un détachement de la couche peut alors survenir ainsi que des craquelures, comme nous avons pu le constater expérimentalement.

Nous avons également étudié la variation de la température en profondeur dans le a-Si et dans le substrat de verre, pour les différentes vitesses de balayage. Comme la longueur de pénétration du faisceau laser est largement supérieure à l'épaisseur du a-Si, toute la couche est fondue au seuil de fusion. De ce fait, la variation de la vitesse de déplacement et par là même la durée d'irradiation, n'affecte pas la température du film de a-Si dans la direction d'absorption. Concernant le substrat de verre, les résultats sont représentés sur la figure III.8.

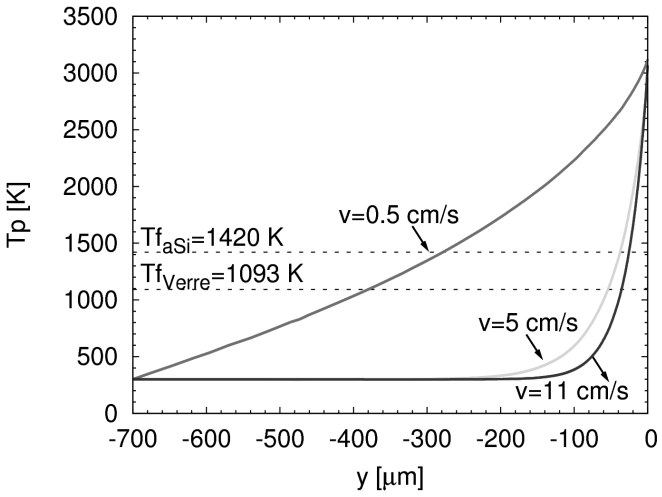


Fig. III.8 : Profil de température dans le substrat de verre sous le faisceau laser en fonction de la direction d'absorption y pour différentes vitesses de balayage. Le substrat est considéré à température ambiante.

Sur cette figure, plus la vitesse de balayage correspondant à la vitesse de convection est faible, plus la profondeur d'affectation thermique est importante. En effet, les faibles vitesses induisent de longues durées d'irradiation et par conséquent, de longues durées de chauffage et une pénétration plus importante de la chaleur par diffusion. Dans le cas où la vitesse v est de 0.5 cm/s, l'absence d'un plateau de température en profondeur, à T_0=300 K, indique que l'épaisseur retenue pour simuler le substrat est insuffisante pour ces conditions de simulation. Le profil de température en profondeur est donc erroné, mais indique néanmoins que la chaleur est diffusée à plus de 700 µm sous la surface traitée. Avec les vitesses élevées, seuls les premiers micromètres surfaciques sont atteints

thermiquement, ce qui est préférable puisque une diffusion thermique importante en profondeur peut provoquer une détérioration du substrat de verre [Bourouga 2005].

Ces résultats montrent que la vitesse de balayage et donc la durée d'irradiation sont des paramètres extrêmement importants pour le recuit laser. Nous verrons dans le chapitre IV que la différence en temps de recuit induit différentes tailles de grains. Elle peut également être à l'origine de défauts de structure du matériau suite à un écoulement du silicium fondu comme nous le verrons dans le chapitre IV. II est donc nécessaire de choisir une vitesse de balayage adaptée, satisfaisant à la fois la puissance laser à atteindre pour la cristallisation en fonction de la puissance de sortie maximale et une vitesse permettant une bonne cristallisation (en fonction de la vitesse de refroidissement). Nous venons également de voir que les faibles vitesses de balayage induisent des gradients thermiques élevés dans la direction de balayage et de faibles gradients dans la direction d'absorption néanmoins, les hautes températures atteintes en profondeur peuvent endommager le substrat de verre. Les vitesses élevées induisent quant à elles de forts gradients thermiques suivant la direction y où seulement la surface du substrat est portée à très haute température, le bord restant à température proche de la température initiale du substrat.

c) Largeur du faisceau laser

La modélisation numérique de l'effet thermique produit lors du recuit laser consiste en la résolution de l'équation de la chaleur qui permet d'évaluer la température dans les matériaux en réponse à la densité de puissance laser. La largeur du faisceau est un paramètre essentiel car elle intervient dans la détermination de la durée d'irradiation τ_i (Eq. III.3). Cette dernière augmente pour les faibles vitesses de balayage et pour les faisceaux laser larges. Cependant, le processus de chauffage est différent dans les deux cas. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, la densité de puissance d'un faisceau laser gaussien dans les deux directions est exprimée par l'expression :

$$D_0 = \frac{2.77 \times Q_0}{\pi \times FWHM^2} \qquad \text{(Eq. III.4)}$$

La densité de puissance est donc fonction de la puissance du laser et des dimensions du faisceau. Dans cette partie, nous nous sommes proposés de fixer la densité de puissance et de faire varier la largeur à mi-hauteur (FWHM) du faisceau dans la direction de balayage afin de déduire le comportement de la température en fonction de ce paramètre. La figure III.9 montre la variation de la température surfacique maximale en fonction de la FWHM pour une densité de puissance laser fixée à 9.5 kW/cm^2. Cette figure indique une augmentation de la température avec la largeur du faisceau. Cette élévation de la température est liée à la durée d'irradiation τ_i (Eq. III.3) : un élargissement du faisceau induit de plus longues durées d'irradiation.

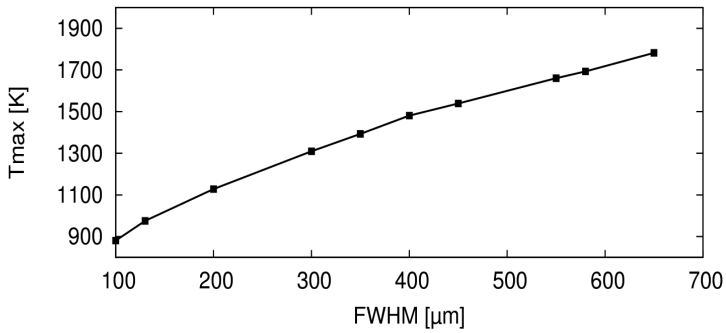


Fig. III.9 : Température maximale à la surface d'un film de 320 nm de a-Si en fonction de la demi-largeur du faisceau FWHM. La densité de puissance est fixée à 9.5 kW/cm^2, la vitesse à 3 cm/s et la température du substrat est égale à la température ambiante.

Sur la figure III.10, nous avons tracé le profil de température suivant x, pour différentes valeurs de FWHM, la vitesse étant fixée à 3 cm/s et la température du substrat à 300 K dans le cas d'un film de 320 nm d'épaisseur. Comme nous pouvions nous attendre, la largeur de la zone fondue augmente avec la largeur du faisceau. La valeur maximale de la température est de plus en plus décalée par rapport au centre du faisceau positionné en x=0.25 cm lorsque la largeur augmente. Par ailleurs, la densité de puissance laser pour atteindre la température seuil de cristallisation diminue avec la largeur du faisceau laser. Elle est réduite d'un facteur 1/3 lorsque la largeur est augmentée d'un facteur 7.5.

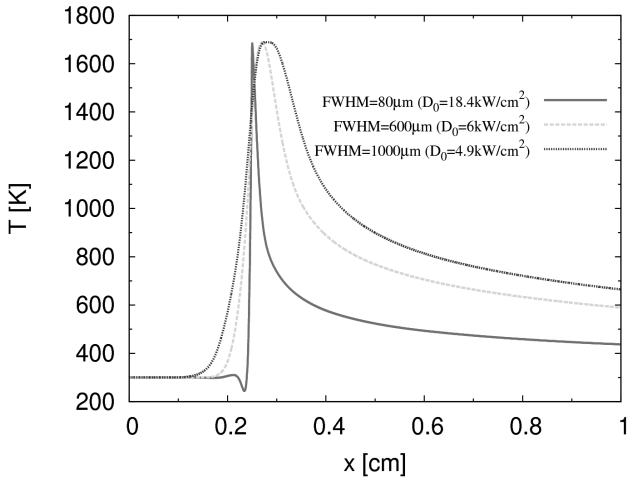


Fig. III.10 : Profil de température suivant x en fonction de différentes valeurs de FWHM du faisceau laser. L'épaisseur de a-Si est de 320 nm. La vitesse de balayage est fixée à 3 cm/s et la température du substrat à 300 K. La densité de puissance a été ajustée pour atteindre la température seuil de cristallisation T_{mc}.

d) Configuration multicouche

Nous avons considéré des cas où la structure à irradier est plus complexe que celle montrée sur la figure II.6. En effet, il est possible d'utiliser une couche de revêtement dite Cap (pour capping layer)

sur le film a-Si pour réduire la réflexion directe du laser à la surface de la couche de a-Si (Fig. III.11a). Une autre possibilité est d'utiliser une couche barrière dite Bar (pour barrier layer), entre le substrat et la couche de a-Si (Fig. III.11b). L'intérêt de la couche barrière est, lors du recuit laser, d'éviter une contamination de la couche de a-Si. En effet, le substrat de verre est chauffé par diffusion thermique. Il est porté à très hautes températures lorsque le seuil de cristallisation est atteint dans le film de a-Si. Une migration d'impuretés provenant de la composition du verre peut alors se produire.

Fig. III.11 : Schéma de la configuration d'une multicouche a) avec couche de revêtement (Cap) b) avec couche barrière (Bar).

Les structures multicouches peuvent impliquer à la fois des couches Bar et Cap. L'utilisation d'une telle structure modifie les propriétés de réflectance et d'absorption de la radiation laser et donc la température au sein de la couche a-Si. Ces configurations permettent également de prévenir le stress thermique éventuel dû à un gradient thermique élevé et à la durée de fusion du substrat de verre qui est plus longue d'un facteur 2 par rapport à celle de la couche de silicium (Fig. III.7b).
Les matériaux compatibles et susceptibles de jouer les rôles de Cap et/ou Bar sont le carbone (C), le carbure de silicium (SiC), le nitrure de silicium (SiN) et le dioxyde de silicium (SiO_2). Le tableau III.1 présente les propriétés optiques à la longueur d'onde du laser et la température de fusion de ces différents matériaux, en comparaison à celles du a-Si (et l-Si).

	n	k	α [cm^{-1}] à 808 nm	Tm [K]
a-Si	4.18	0.033	$5.13x10^3$	1420 [Donovan 1983, Thompson 2004]
l-Si	4.15 [Jellison 1987]	5.75 [Jellison 1987]	$8.9x10^5$ [Jellison 1987]	-
SiN	2.3 [Launger 1998]	0 [Launger 1998]	0 [Launger 1998]	2173
SiC	2.8 [Pham]	0 [Pham]	0 [Pham]	2445 [Baeri 1999]
SiO_2	1.45 [Tan 2005]	0 [Tan 2005]	0 [Tan 2005]	2000
DLC	1.9 [Sameshima 2005]	0.9 [Sameshima 2005]	$1.4x10^5$ [Sameshima 2005]	5000 [Sameshima 2005]

Tab III.1 : Propriétés optiques et thermo-mécaniques des matériaux à température ambiante.

Le choix des couches barrières est important car le matériau contribuera à la structure finale contrairement aux couches de revêtement qui peuvent être retirées à la fin du recuit laser.

- Utilisation d'une couche de revêtement

Une couche de revêtement (Cap) permet de réduire la réflexion et par conséquent la puissance laser. Les matériaux SiO_2 et SiN sont les plus utilisés pour cette fonction étant donné leur méthode d'élaboration et de retrait. Ces matériaux n'absorbent pas à la longueur d'onde du laser IR utilisé pour la cristallisation. La puissance laser nécessaire pour la cristallisation devrait par conséquent être réduite puisqu'une plus grande proportion du faisceau pénétrerait le a-Si, la couche de revêtement réduisant les pertes par réflexion. L'oxyde peut être fortement dopé. Le recuit laser permet alors la diffusion les éléments dopants en même temps que la cristallisation ce qui permet de supprimer une étape supplémentaire. On peut citer le cas de dépôt par centrifugation de solution de verre silicate contenant soit du bore (BSG) soit du phosphore (PSG). Le traitement laser conduit à la diffusion des éléments dopants en volume, en phase liquide, permettant ainsi une meilleure uniformité [Sera 1990, Al-Nuaimy 1996].
La couche Cap peut également être absorbante. Dans ce cas, le procédé consiste à provoquer une absorption totale ou partielle du faisceau laser par un matériau avec un fort coefficient d'absorption à la longueur d'onde du laser. Cela permettrait de réduire l'épaisseur de la couche de a-Si car, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, de très faibles épaisseurs sont nécessaires pour les applications visées. Le silicium amorphe est par conséquent chauffé par diffusion thermique et par absorption selon l'épaisseur de l'absorbeur utilisée. Le matériau qui est souvent utilisé pour ce rôle est le DLC (Diamond Like Carbon) [Sameshima 2005, Sano 2007]. Il a été choisi pour sa dureté, sa conductivité thermique (0.69×10^{-2} W/cm.K) [Shamsa 2006], sa résistance thermique (jusqu'à 5000 K) et ses propriétés optiques (cf. Tab. III.1). Le DLC est formé par pulvérisation cathodique ou par CVD. La première méthode de dépôt est préférée par rapport à la seconde car le film formé ne contient pas de traces d'hydrogène pouvant causer des dommages lors de son exo-diffusion pendant l'irradiation laser. Après le traitement laser, le DLC est retiré de la surface de silicium à l'aide d'un plasma d'oxygène. Le dépôt d'un film de DLC nécessite un film mince de SiO_2 à la surface de a-Si pour empêcher une contamination de la couche de silicium par des atomes de carbone. Sameshima *et al.* [Sameshima 2005] ont montré que l'irradiation par laser excimère XeCl (308 nm) d'un dépôt de 100 nm de DLC sur 25 nm de a-Si, obtenu par pulvérisation cathodique, avec une couche tampon de SiO_2 de 5 nm conduit à une réduction d'un facteur 2/3 de la densité d'énergie de cristallisation.
La couche de revêtement permet également d'éviter le démouillage du silicium fondu après traitement laser qui peut être dû à l'effusion d'impuretés telles que l'hydrogène, l'argon, ... ou encore des poussières [Willems 1989, Andrä 2005, He 2007]. Cette couche doit avoir un coefficient d'expansion thermique et une tension de surface compatible avec ceux du silicium.

Pour notre part, nous avons simulé l'effet de la présence d'une couche Cap sur l'évolution de la température dans la structure. La figure III.12 présente la configuration multicouche avec revêtement et la figure III.13 le coefficient de réflexion résultant en fonction de l'épaisseur des

différents matériaux considérés. L'épaisseur du silicium amorphe est délibérément très mince et est fixée à 50 nm.

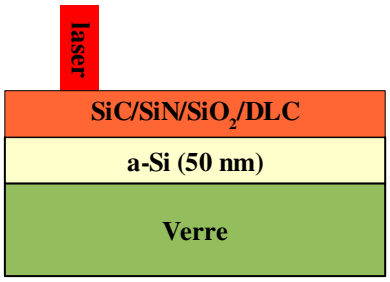


Fig. III.12 : Multicouche avec couche de revêtement. L'épaisseur de a-Si est fixée à 50 nm.

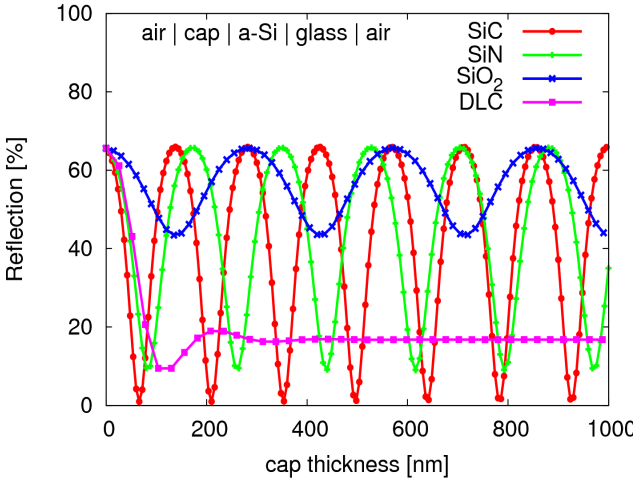


Fig. III.13 : Coefficient de réflexion de la multicouche en fonction des différents couches de revêtement et de leur épaisseur. L'épaisseur de a-Si est fixée à 50 nm.

Sans revêtement, le coefficient de réflexion se situe autour de 70 %. Avec les couches de revêtement, la réflexion présente des minimas et des maximas à cause des interférences, les maximas ayant la même valeur que dans le cas du a-Si seul sur le substrat de verre. Les minimas dépendent des indices optiques des matériaux. Pour une épaisseur de silicium amorphe égale à 50 nm, le coefficient de réflexion minimal est de 1 % avec un revêtement de SiC, 9 % dans le cas du SiN, 44 % avec le SiO_2 et 8 % avec la DLC. Ainsi, le matériau le plus réfléchissant est le SiO_2 avec un faible indice de réfraction (n_{SiO2}=1.46) et le moins réfléchissant est le SiC. Ce dernier a l'indice de réfraction le plus élevé (n_{SiC}=2.8). Le DLC avec un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1} (correspondant à une longueur d'absorption de 100 nm) dans le proche infrarouge absorbe partiellement le faisceau jusqu'à une épaisseur qui se situe autour de 370 nm. Au-delà de cette valeur, il absorbe totalement le faisceau laser.

Les figures III.14a et III.14b montrent l'évolution de la température jusqu'au seuil de fusion du a-Si, suivant x et y pour une couche de silicium amorphe de 50 nm d'épaisseur, en présence d'une couche

superficielle de 150 nm. La vitesse de balayage est de 3 cm/s. Cette épaisseur de revêtement ne présente pas le minimum de réflexion pour toutes les configurations considérées. Néanmoins, nous supposons que la densité de puissance seuil de fusion est directement proportionnelle à l'absorbance qui peut être déduite à partir du coefficient de réflexion, notre objectif principal étant l'effet d'une couche de revêtement sur l'évolution de la température.

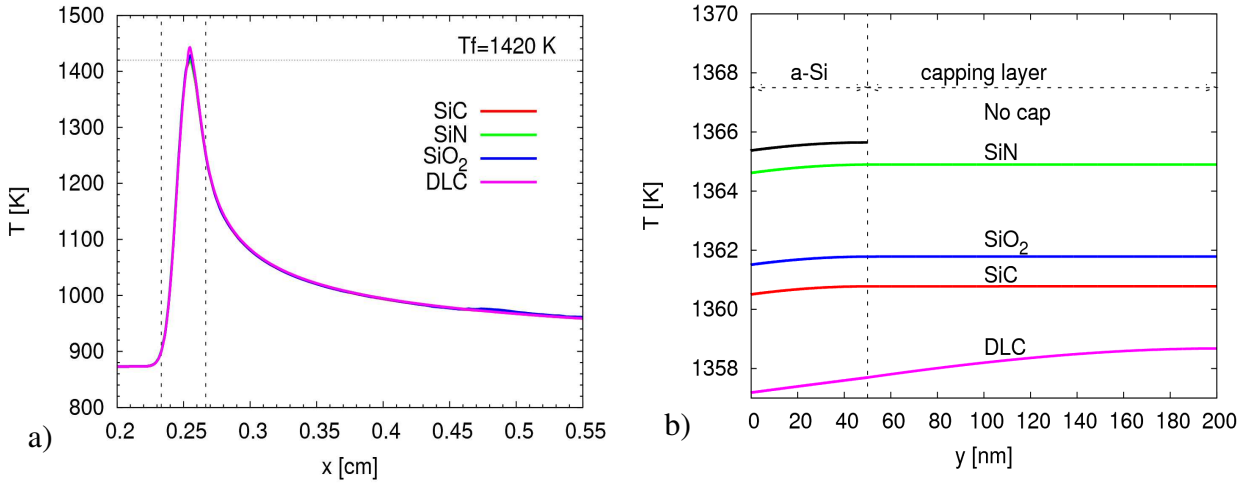


Fig. III.14 : Profil de température a) à la surface des couches de revêtement (150 nm) suivant x et b) suivant y. L'épaisseur du silicium amorphe est de 50 nm.

Sur la figure III.14a, la température maximale atteinte à la surface est celle du seuil de fusion du silicium amorphe T_{ma}. Le profil de température à la surface, suivant la direction de balayage x, est indépendant du matériau de revêtement. En effet, comme nous l'avons montré dans le paragraphe b) de la section III.1.1, à la vitesse de 3 cm/s, c'est la diffusion par convection qui prédomine et est indépendante des propriétés thermiques des matériaux. Les températures maximales ne sont pas identiques car les coefficients de réflexion n'étant pas les mêmes d'un cas à un autre, la puissance laser pour atteindre le seuil de fusion diffère également. L'ajustement du couple densité de puissance laser/température seuil de fusion n'est pas rigoureusement identique cependant, l'écart entre les températures maximales reste faible (Fig. III.14b). Les profils de température en profondeur ont été pris sous le centre du faisceau laser ce qui explique les valeurs faibles par rapport au seuil de fusion T_{ma}. Dans les matériaux transparents au faisceau laser, la température est quasi-uniforme et ne varie que faiblement entre la surface du matériau superficiel et celle du silicium. Cette variation est due à la diffusivité thermique des matériaux.

- <u>Utilisation d'une couche barrière</u>

La couche barrière (Bar) est intermédiaire entre le substrat de verre et le silicium amorphe. Elle fera partie intégrante de la structure finale puisqu'elle ne peut être retirée. Les matériaux utilisés pour cette fonction sont le SiO_2, le SiN et le SiC. Ils sont non-toxiques et ont un point de fusion très élevé (Tab. III.2).

La figure III.15 présente la structure de la multicouche que nous avons simulée et qui est composée d'une couche Cap de SiC de 150 nm d'épaisseur et d'une couche Bar de différents matériaux, l'épaisseur du silicium amorphe étant fixée à 50 nm. Le coefficient de réflexion du système complet est tracé sur la figure III.16 en fonction de l'épaisseur de la barrière. Il présente des minimas et des maximas provoqués par les interférences constructives et destructives. Il apparaît que la couche Bar en SiO_2 est celle qui montre le coefficient de réflexion le plus élevé (8 %), le coefficient de réflexion le plus faible étant obtenu avec le SiC, avec une valeur inférieure à 1 %, analogue au cas précédent de la Cap seule. Le coefficient de réflexion minimal dans le cas du SiN utilisé comme Bar est de 3 %.
Ces matériaux Bar ont un coefficient d'extinction nul à 808 nm, ce qui explique la monotonie des interférences en fonction de leur épaisseur.

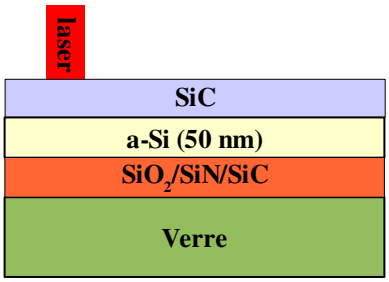


Fig. III.15 : Multicouche avec SiC comme capping + couche barrière (SiO_2, SiN, SiC). L'épaisseur de a-Si est fixée à 50 nm et celle du SiC à 150 nm.

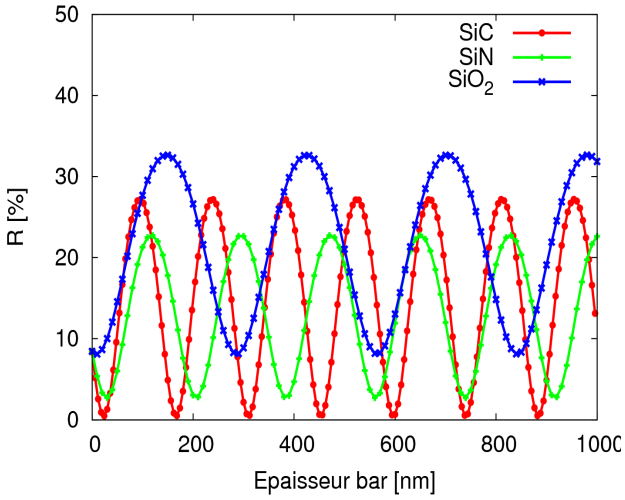


Fig. III.16 : Coefficient de réflexion de la multicouche avec couche de revêtement de SiC (150 nm) en fonction des différents matériaux utilisés comme couche barrière et de leur épaisseur. L'épaisseur de a-Si est fixée à 50 nm.

Les figures III17a et III.17b montrent respectivement la variation de la température à la surface des couches barrières et en volume dans les différents matériaux.

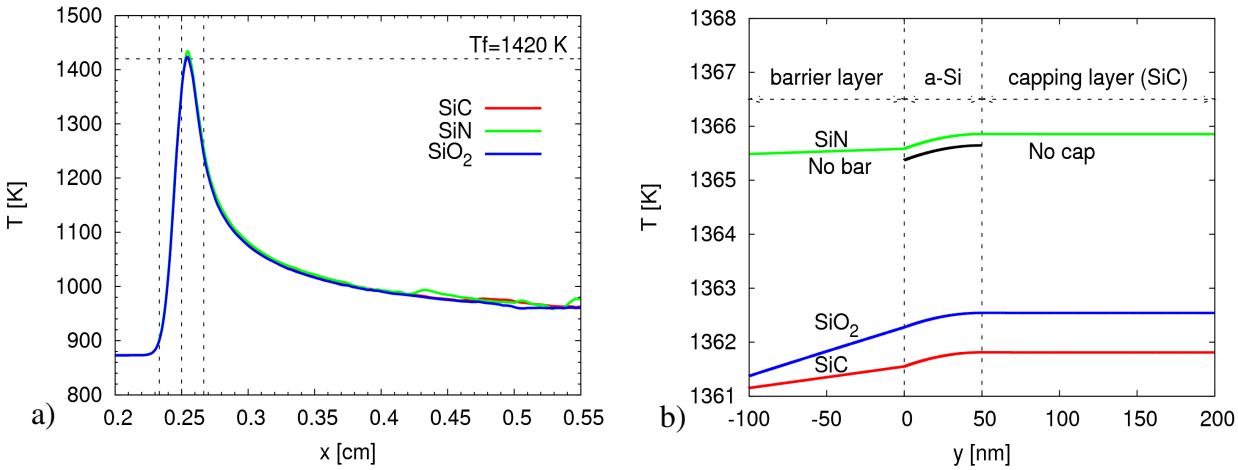


Fig. III.17 : Profil de température à v=3 cm/s a) à la surface des couches barrières et b) suivant la direction d'absorption y. L'épaisseur de a-Si est de 50 nm, celle des couches barrière et revêtement est de 150 nm.

Comme dans le cas précédent des revêtements, la température surfacique est insensible à la présence de couches barrière et de leurs propriétés thermiques. La diffusion thermique de ces matériaux est négligeable par rapport à la convection thermique due au balayage à la vitesse v=3 cm/s. Les couches barrières tout comme le substrat de verre sont chauffés par diffusion thermique à partir du silicium. La température en profondeur (Fig. III.17b) reste quasi inchangée pour les épaisseurs considérées. Cependant, le SiO_2 est le matériau montrant l'écart le plus important entre sa surface (interface a-Si/SiO_2) et son interface (SiO_2/Verre). En effet, de tous les matériaux considérés, le SiO_2 a la conductivité thermique la plus faible (0.014 W/cm.K [Sze 1981]). La chaleur fournie à ce matériau par diffusion se trouve conservée à sa surface, servant de puits de chaleur à la couche de silicium et pouvant épargner thermiquement le substrat de verre si les épaisseurs choisies sont plus importantes. Comme dans le paragraphe précédent, nous supposons que la densité de puissance seuil de fusion est directement proportionnelle à l'absorbance.

Il est donc possible de réduire la réflexion aux interfaces si les matériaux et leurs épaisseurs sont choisis de façon judicieuse. Cela permettrait de réduire la puissance laser nécessaire pour la cristallisation de la couche de silicium amorphe.

III.2. Densité de puissance seuil de cristallisation en fonction des différentes dynamiques de cristallisation

Dans ce qui va suivre, nous allons considérer les différentes approches du déroulement de la réaction de cristallisation du silicium amorphe pour aboutir au matériau final correspondant au silicium polycristallin. Nous rappelons les différents cas ci-dessous :

(a) La fusion du silicium amorphe à T_{ma}=1420 K suivie d'un chauffage du silicium fondu jusqu'au seuil de cristallisation T_{mc}.

(b) La nucléation en phase solide à une température autour de T_{SPC}=1080 K. Les germes cristallins formés sont ensuite fondus à la température de fusion du silicium monocristallin T_{mc}.
(c) La fusion du silicium amorphe à T_{ma}=1420 K suivie immédiatement d'une nucléation explosive en phase liquide, provoquée par la surfusion du silicium fondu.

Les résultats de simulation sont donnés dans les paragraphes suivants.

III.2.1. Conditions de simulation

Nous avons simulé l'évolution thermique pour la cristallisation de différentes épaisseurs de silicium amorphe comprises entre 100 nm et 600 nm. Deux vitesses de déplacement v=1.5 cm/s et v=3.3 cm/s ont été considérées pour étudier l'impact de ce paramètre sur le recuit laser continu. Les simulations ont été réalisées en supposant le substrat à température ambiante T_0=300 K. Le laser continu utilisé est composé de diodes émettant à la longueur d'onde λ=808 nm. Le profil énergétique spatial du faisceau est supposé de forme gaussienne dans la direction de déplacement du substrat avec une largeur à mi-hauteur FWHM=80 µm. Il est uniforme dans la direction transversale avec une longueur l=1.3 cm. La densité de puissance du laser a comme expression dans ce cas particulier :

$$D_0 = \frac{0.94 \times Q_0}{l\, FWHM} \qquad \text{Eq. III.5}$$

Nous avons opté pour ces conditions de simulation pour pouvoir comparer nos résultats numériques avec des résultats expérimentaux obtenus avec ces conditions spécifiques. En effet, une forte collaboration avec le Professeur Falk de L'IPHT (Jena-Allemagne) dans le cadre du projet européen HIGH-EF a permis de dégager quelques résultats expérimentaux adéquats pour nos simulations. Cette comparaison permettra de valider notre modèle numérique mais aussi de déterminer sous quelles conditions se produisent les différents scénarios cités ci-dessus pour la cristallisation par recuit laser continu.

III.2.2. Densité de puissance seuil de cristallisation en fonction de l'épaisseur et de la vitesse de balayage

Dans ce paragraphe, nous analysons l'évolution de la densité de puissance au seuil de cristallisation en fonction de l'épaisseur de silicium amorphe pour les deux vitesses étudiées (v=1.5 cm/s et v=3.3 cm/s). Cette densité de puissance, comme cela a déjà été mentionné, permet d'atteindre la température seuil de cristallisation T_{mc}.
Les figures III.18a et III.18b montrent l'évolution des densités de puissance au seuil de cristallisation en fonction de l'épaisseur du silicium amorphe et des différentes approches de cristallisation considérées (cas (a), (b) et (c)), pour v=1.5 cm/s et v=3.3 cm/s, respectivement.

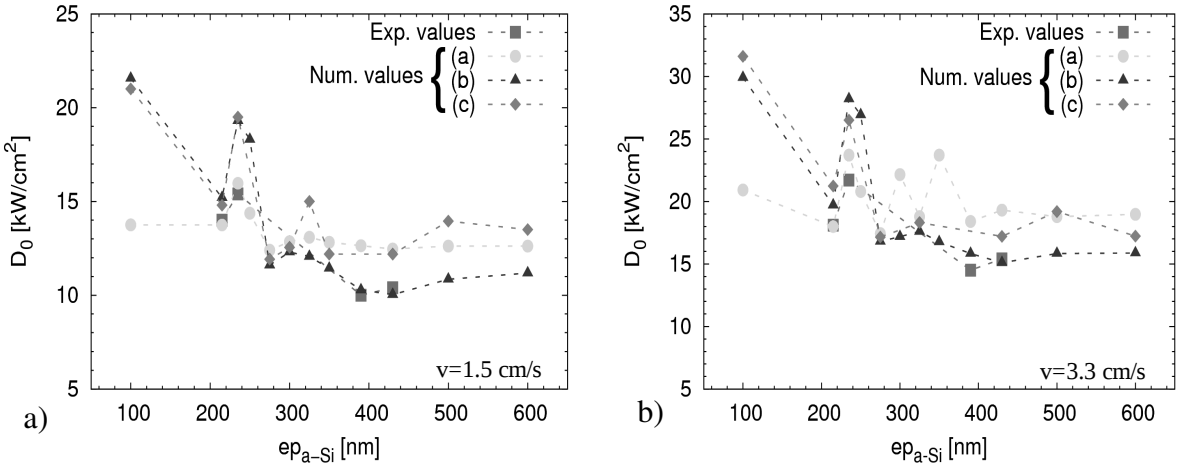


Fig. III.18 : Densités de puissance laser numériques et expérimentales au seuil de cristallisation en fonction de l'épaisseur de a-Si pour une vitesse de balayage a) v=1.5 cm/s et b) v=3.3 cm/s. Les valeurs numériques (a) correspondent à l'hypothèse pour laquelle le a-Si initial fond à T_{ma} puis resolidifie à T_{mc}, (b) pour celles où une nucléation en phase solide est considérée et (c) dans le cas où une nucléation spontanée survient immédiatement après fusion du a-Si.

Les courbes montrent des fluctuations similaires à celles de l'absorbance du matériau. Comme nous l'avons vu, l'absorbance dépend de l'épaisseur de la couche et varie en fonction de la température. Il oscille pour les faibles épaisseurs à cause des multi-réflexions, créant des interférences et s'estompant au fur et à mesure que la température et l'épaisseur du film augmentent. Sur les figures III.18a et III.18b, nous constatons que les seuils de cristallisation oscillent également en fonction de l'épaisseur jusqu'à une épaisseur seuil au-delà de laquelle la densité de puissance laser varie peu. Ce seuil correspond à l'épaisseur à partir de laquelle tout le faisceau transmis est absorbé et converti en chaleur (cf. Chapitre II).

Pour les différents parcours thermiques vers la cristallisation ainsi définis dans ce chapitre, le bilan thermique aboutit à une réaction exothermique. En effet, le matériau amorphe initial restitue de la chaleur pour atteindre une phase cristalline en équilibre thermodynamique. La variation d'enthalpie résultante est égale à la chaleur latente de passage de l'état amorphe à l'état cristallin ΔH_{ac}. Comme les matériaux initial et final sont identiques, le bilan thermique est le même pour toutes les dynamiques de cristallisation. Ceci est dû au premier principe de thermodynamique qui stipule que la variation de l'énergie lors d'une transformation ne dépend pas du chemin emprunté. Cependant, comme les propriétés thermo-optiques des différentes phases du silicium sont différentes, les densités de puissance requises pour atteindre le seuil de cristallisation ne sont pas les mêmes d'un cas à un autre (sauf pour certaines valeurs d'épaisseur de la couche amorphe comme nous le verrons dans la suite).

III.2.3. Comparaison avec les données expérimentales

Les densités de puissance expérimentales de cristallisation en fonction de l'épaisseur du Si amorphe pour les vitesses de balayage v=1.5 cm/s et v=3.3 cm/s sont également reportées sur les figures III.18a et III.18b pour comparaison avec les données déterminées par simulation. La précision expérimentale est inférieure à 1 kW/cm^2.

En fonction du cas de cristallisation considéré, l'écart entre les résultats numériques et expérimentaux n'est pas le même. En effet, sur les figures nous remarquons que deux cas se distinguent selon l'épaisseur du silicium amorphe :

- Pour les faibles épaisseurs (215 nm et 235 nm), les densités de puissance numériques au seuil de cristallisation - avec l'hypothèse pour laquelle le matériau amorphe initial est fondu à T_{ma} suivi d'une cristallisation à T_{mc} (cas (a)) - sont les plus proches des données expérimentales.
- Pour les couches plus épaisses (390 nm et 430 nm), ce sont les valeurs numériques consistant en une nucléation en phase solide (cas (b)) qui sont les plus proches des valeurs expérimentales.

Cela laisse supposer qu'en fonction de l'épaisseur du film et la vitesse de déplacement, la cristallisation ne se déroule pas de la même manière. Nous avons essayé d'apporter des explications en se référant aux différentes étapes de la cristallisation et à la littérature.

a) Interprétation en fonction des étapes de la cristallisation

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la période d'incubation en phase solide décroît avec la température. Cela implique qu'aux hautes températures, la durée nécessaire pour la formation des premiers germes est plus courte. À titre d'exemple, à la température de cristallisation en phase solide T_{SPC}=1080 K, ce retard est de ~1 ms. Dans notre étude, nous supposons que la durée d'irradiation par le laser est équivalente à la durée de recuit puisque pendant cette période, le matériau reçoit la source thermique par exposition au faisceau laser. Les vitesses de balayage v=1.5 cm/s et v=3.3 cm/s conduisent respectivement aux durées d'irradiation τ_i=10.6 ms et τ_i=4.85 ms. Avec des temps similaires, il est possible qu'une nucléation spontanée en phase solide ait lieu lors de la montée en température. Cela expliquerait la concordance des densités de puissance de cristallisation numériques - avec nucléation spontanée en phase solide - avec les densités de puissance expérimentales. De ce fait, plus la durée d'irradiation sera longue (pour les vitesses faibles de balayage), plus il y aura de germes cristallins en phase solide. Badertscher *et al.* [Badertscher 1981] pour le cas du germanium et Köster [Köster 1978] pour le silicium amorphe, ont en effet montré qu'en fonction de la durée d'irradiation, la probabilité de formation des nucléus augmente.

La durée d'incubation en phase liquide montre des valeurs plus faibles que dans le cas de la phase solide (~$5x10^{-10}$ s au seuil de fusion du a-Si) cependant, les densités de puissance expérimentales ne corroborent pas l'hypothèse d'une nucléation en phase liquide. Nous pensons que la nucléation en

phase solide en est la cause. En effet, les calculs des densités de puissance - avec nucléation en phase liquide - ont été réalisés avec les propriétés thermo-optiques du silicium amorphe. Si dans le matériau il y a eu nucléation en phase solide de façon préalable, avant le point de fusion, les propriétés physiques des matériaux en seraient modifiées, notamment leur point de fusion. Il n'y aurait pas (ou partiellement) de fusion à la température de fusion du silicium amorphe T_{ma} comme nous l'avons simulé suivie d'une nucléation en phase liquide. La nucléation spontanée en phase liquide serait donc fonction de la fraction cristalline créée en phase solide. En effet, au point de fusion du a-Si, les nucléus formés subsistent puisque qu'ils sont de structure cristalline. Seule la matrice amorphe fond. S'il y a nucléation en phase liquide du silicium surfondu, sa contribution serait fonction du ratio silicium liquide/cristaux. Cette approche n'a pas été prise en compte dans nos simulations car la considération de ce rapport nécessiterait une localisation plus précise de chacune des phases. Théoriquement, la présence de nucléus dans la matière fondue conduirait à une croissance épitaxiale à partir de l'interface liquide-nucléus [Roorda 1989]. Les méthodes appropriées pour modéliser cette situation seraient la méthode de Monte Carlo ou la dynamique moléculaire.

La cristallisation en phase solide, lors du chauffage du matériau, ne se produit pas pour toutes les épaisseurs de a-Si. En effet, la comparaison expérimentale/numérique indique que pour les faibles épaisseurs (<390 nm), aucun procédé de nucléation n'a lieu dans le matériau lors du chauffage, ni en phase solide ni en phase liquide. Cela peut s'expliquer à travers le fait que la nucléation a lieu dans le volume du matériau ; plus l'épaisseur est importante et plus il y a des germes cristallins formés. Pour les épaisseurs plus grandes que 390 nm, seule la nucléation en phase solide est déduite de la comparaison et ce, pour les deux vitesses de balayage considérées (v=1.5 cm/s et v=3.3 cm/s).

Le fait que les densités de puissance numériques et expérimentales ne se superposent pas parfaitement peut être dû au fait que la fraction cristalline générée n'est pas totale, surtout pour les vitesses élevées de balayage pour lesquelles les durées d'irradiation sont plus faibles.

L'épaisseur minimale observée pour laquelle il y a nucléation en phase solide repose sur les données expérimentales restreintes détenues. Il n'a malheureusement pas été possible de déterminer cette épaisseur seuil avec plus de précision vu la quantité limitée des données expérimentales.

b) Interprétation en fonction de la littérature

Pour expliquer l'apparition d'une nucléation en phase solide dans les couches « épaisses » de silicium amorphe, nous avons considéré les propositions suivantes apportées par la littérature :

- Koba et al. [Koba 1982] ont montré, dans le cas du germanium, qu'à température de substrat égale, les films épais ont plus de chance à cristalliser de façon explosive que les films minces.
- Roorda et al. [Roorda 1990] ont montré que la vitesse de nucléation est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche et ont conclu que le processus de nucléation se produit de façon homogène dans le volume plutôt qu'à l'interface ou à la surface. Plus l'épaisseur de silicium augmente, plus la densité de nucléus est importante.

– Le processus de cristallisation a lieu principalement à l'interface si la couche est mince et en volume si l'épaisseur de la couche est supérieure à une certaine valeur critique [Zhou 2001, Raoux 2009]. Néanmoins, pour que la cristallisation ait lieu à l'interface, il faudrait une interface amorphe-cristalline de sorte à ce que la croissance se déroule par épitaxie.

– La présence d'impuretés ou de contrainte peut provoquer une nucléation hétérogène.

La théorie de la nucléation et de la croissance cristalline n'a pas permis, par ailleurs, d'expliquer tous les résultats obtenus. En effet, la figure III.18 montre un croisement des densités de puissance seuils de cristallisation expérimentales et numériques pour certaines épaisseurs de a-Si (215 nm, 275 nm, 300 nm et 350 nm pour v=1.5 cm/s et 215 nm, 275 nm, 325 nm pour v=3.3 cm/s) et ce, pour toutes les approches numériques considérées pour la cristallisation. Nous supposons que ce phénomène est dû aux multi-réflexions provoquées par les interférences malgré le fait que l'absorbance des différentes phases du silicium ne soit pas identique pour toutes ces différentes épaisseurs.

Cette information de nucléation en phase solide lors du recuit laser continu pourrait être utilisée pour stimuler et contrôler la nucléation et poursuivre la croissance par recuit thermique classique. Cette association recuit laser/recuit classique permettrait de réduire les durées d'incubation en accédant à des hautes températures par le recuit laser et à créer des grains larges par croissance épitaxiale. Elle permettrait aussi de réduire les températures du substrat de verre en procédant la cristallisation en phase solide, pour éviter sa détérioration. En effet, si on opère le recuit laser à grande vitesse, autour de la température de cristallisation en phase solide, une faible densité de nucléus pourrait être formée. Un recuit thermique classique permettrait la croissance des nucléus pendant des durées plus courtes, en larges grains, par épitaxie. Les durées d'incubation seraient donc réduites par le recuit laser. Par conséquent, la taille des grains résultant serait fonction de la concentration de nucléus dans la couche.
Cette technique de cristallisation en phase solide a été appliquée par plusieurs auteurs [Efremov 1996, Toet 1996, Subramanian 1997, Mahan 2010], avec une nucléation stimulée soit par recuit laser à excimère, soit par recuit thermique rapide. Ils ont observé que la durée de cristallisation pouvait passer de 100 h lorsque la cristallisation est opérée de façon classique à une température de 550 °C à 6 h lorsque la nucléation est engendrée par recuit thermique rapide (RTA). Les grains formés par cette méthode sont bien larges, jusqu'à 30 µm.

III.3. Résumé

Dans ce chapitre dédié à l'étude numérique des réactions thermiques découlant de l'interaction laser continu-silicium amorphe pour la cristallisation, nous avons examiné l'effet des paramètres opératoires sur la densité de puissance seuil de cristallisation et sur l'évolution de la température du film de silicium amorphe et du substrat de verre. Nous avons remarqué que le substrat de verre est exposé à sa température de ramollissement 2 fois plus longtemps que le silicium à sa température de fusion. Il serait donc nécessaire d'opérer un chauffage du substrat lors de l'irradiation laser ou de recourir à une couche de revêtement et/ou barrière pour éviter le stress thermique pouvant en découler.

Nous avons également simulé différentes approches de la cristallisation par laser continu. Nous avons comparé les densités de puissance de cristallisation à celles obtenues expérimentalement. Nous nous sommes appuyés sur la théorie des différentes étapes de la cristallisation pour justifier et interpréter les résultats obtenus, à savoir une cristallisation en phase solide au cours de l'irradiation laser pour les couches épaisses. La littérature a contribué pour appuyer nos hypothèses qui consistent à considérer une nucléation spontanée en phase solide lors de l'irradiation laser. La densité de germes cristallins formés est plus importante dans les films épais et pour les longues durées d'irradiation.

Chapitre IV
Fabrication de films de silicium polycristallin par recuit laser continu

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'élaboration du silicium polycristallin par irradiation laser continu. Nous allons commencer par décrire les méthodes de dépôt du silicium amorphe. Nous distinguerons les méthodes physiques des méthodes chimiques. Ensuite, nous présenterons, en fonction des conditions de dépôt, les caractéristiques chimiques des couches obtenues, analysées par détection des atomes de recul (ERDA), par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
Dans la deuxième partie, nous présenterons les caractérisations structurales des couches cristallisées par laser continu. Nous montrerons également l'effet des conditions opératoires sur la structure cristalline, notamment sur la taille des grains et sur les défauts structuraux engendrés.

IV.1. Élaboration et caractérisation du silicium amorphe, précurseur de la cristallisation en phase liquide

IV.1.1. Généralités sur les méthodes de dépôt et de caractérisation physiques et chimiques des films de silicium amorphe avant et après irradiation

a) Méthodes de dépôt physique

Les méthodes de dépôt physique consistent en la décomposition d'une cible du matériau à déposer par un faisceau d'électrons (EBE) ou par un plasma plus particulièrement les espèces positives du plasma (pulvérisation cathodique).

- Évaporation par faisceau d'électrons (EBE)

Le procédé d'évaporation par faisceau d'électrons est un procédé thermique qui consiste à chauffer localement une cible de silicium mono ou microcristallin par un faisceau d'électrons de haute énergie généré par un filament, jusqu'à évaporation. Les molécules évaporées se condensent ensuite sur le substrat. La condensation a lieu partout dans la chambre de dépôt. Elle est rendue possible par le vide à l'intérieur de la chambre (~10^{-4} mbar). Lorsque la pression de dépôt est très faible (inférieure à 10^{-6} mbar) la fine couche de silicium amorphe déposée est d'une très grande pureté puisque seuls les atomes du matériau à déposer occupent la chambre de dépôt. De plus, les valeurs

élevées de la vitesse de dépôt et les faibles températures rendent cette technique très intéressante, notamment pour l'utilisation de substrat de faible coût tel que le verre ou le plastique.

- Pulvérisation cathodique

Dans cette technique, la cible du matériau à déposer est placée à la cathode. Les atomes de la cible sont pulvérisés par des ions énergétiques produits dans un plasma de gaz neutre. Ce gaz est souvent de l'argon. Le plasma est généré à partir d'une décharge électrique continue ou radiofréquence. La pulvérisation cathodique magnétron consiste à créer un champ magnétique qui attribue aux électrons du plasma une trajectoire hélicoïdale. Cela a pour effet de faciliter l'ionisation des atomes d'argon qui seront attirés vers la cible. Les collisions entre les atomes pulvérisés et ceux du plasma seront limitées, favorisant ainsi la vitesse de dépôt. Contrairement à la méthode d'évaporation par faisceau d'électrons, la pulvérisation fait appel à un gaz porteur (l'argon) n'entrant pas dans sa composition. Des atomes d'argon peuvent être incorporés dans la couche sous forme d'impuretés.

b) Méthodes de dépôt chimique (CVD)

Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD en anglais) sont des méthodes dans lesquelles des substances chimiques gazeuses interagissent pour former le matériau sur le substrat. Les précurseurs contenant les constituants du matériau à déposer sont très souvent dilués dans un gaz porteur inerte. Les deux grandes méthodes de dépôt CVD les plus utilisées pour la fabrication des matériaux semi-conducteurs sont la CVD à basse pression (LPCVD) dont la réaction est activée thermiquement et la CVD assistée par plasma (PECVD), activée par une décharge électrique.

- CVD à basse pression (LPCVD)

Dans ce type de dépôt, les réacteurs sont appelés « à paroi chaude ». En effet, le tube dans lequel se déroule la décomposition chimique est chauffé par des résistances chauffantes. Les précurseurs gazeux utilisés pour le dépôt du silicium amorphe sont le silane (SiH_4) ou le disilane (Si_2H_6). Les réactions ont lieu à basse pression et à très haute température (jusqu'à 1000 °C), limitant ainsi le choix des substrats.

- CVD assistée par plasma (PECVD)

La PECVD est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma. Le plasma est activé par une décharge électromagnétique de haute fréquence, souvent en radiofréquence (13.56 MHz) et/ou micro-onde (2.45 GHz). L'activation micro-onde est réalisée par des applicateurs magnétiques. En présence d'un champ magnétique dans le plasma, les particules chargées ont un mouvement de giration autour des lignes de champ déterminé par la force de Laplace :

$$\mathbf{F}=q(v\times\mathbf{B}) \qquad \text{Eq. IV.1}$$

avec v la vitesse de la particule, **B** le champ magnétique, et q sa charge. La fréquence cyclotronique f_c des particules a pour expression :

$$f_c=\frac{qB}{2\pi m} \qquad \text{Eq. IV.2}$$

où m est la masse de la particule et B le module du champ magnétique. Dans le cas où les particules chargées sont des électrons, il s'agit de la fréquence cyclotronique des électrons f_{ce}. Si le champ magnétique appliqué permet une fréquence cyclotronique électronique égale à la fréquence du champ micro-onde, il y a résonance cyclotronique électronique (ECR). Cette résonance permet d'accélérer les électrons et d'accroître le rayon de giration. Ils gagnent de l'énergie et par collision, ionisent et dissocient le gaz créant ainsi le plasma. Pour une fréquence micro-onde de 2,45 GHz (la plus couramment utilisée), la condition de résonance est B = 0,0875 Tesla. Au contact de la surface du substrat, les espèces du plasma (molécules, radicaux, ions, ...) peuvent être exposées à trois scénarios différents [Kae-Nune 1995] :

- Le collage : l'espèce se lie avec un atome de la surface du substrat par chimisorption. Dans ce cas, l'espèce contribue à la croissance du film.
- La recombinaison : l'espèce se lie chimiquement à un élément de la surface pour former une molécule volatile. Cette molécule est soit conduite dans le plasma soit évacuée dans la pompe.
- L'espèce rebondit sur la surface et retourne dans le plasma avec une énergie plus faible.

La technique de dépôt PECVD opère à faible température et permet l'utilisation de substrats fragiles thermiquement. Elle permet également de produire du silicium amorphe hydrogéné avec les propriétés optoélectroniques d'un semi-conducteur. Cependant, cette contamination en hydrogène peut causer la détérioration de la couche suite à une exodiffusion explosive de ce dernier lorsque la couche est irradiée à fortes puissances laser.

c) Méthodes de caractérisation chimique

- Analyses par faisceau d'ions

Cette méthode de caractérisation est principalement utilisée pour le dosage des éléments et leur distribution en profondeur. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'ions alpha de haute énergie vers l'échantillon. L'interaction entre ces ions et les atomes du matériau produit :

- Des atomes diffusés, provenant de l'interaction des ions He^{2+} avec des éléments plus légers qui sont les atomes d'hydrogène. L'étude de leur quantification et de leur profil de distribution est l'analyse par détection des atomes de recul (ERDA).

– Des ions alpha rétrodiffusés, lorsqu'il s'agit d'une interaction entre les particules incidentes et des atomes plus lourds de la matière. L'étude énergétique de ces ions alpha rétrodiffusés consiste en la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Contrairement au cas de l'ERDA, dans la RBS, les particules détectées sont les ions alpha rétrodiffusés. En fonction de l'énergie des particules, il est possible de remonter aux masses atomiques et à la concentration des éléments dans la profondeur de l'échantillon analysé. Le faisceau d'ions est généré par un accélérateur Van de Graff. Dans L'ERDA, le détecteur est positionné en incidence quasi-rasante (10 °) avec la surface de la cible afin de récolter le plus grand nombre d'atomes d'hydrogène. Sauf mention contraire, le faisceau d'ions incidents utilisé pour les analyses est d'énergie 2.8 MeV et la charge intégrée pendant la mesure est de 12 μC. Les conditions opératoires pour la RBS consistent en un faisceau d'ions He^{2+}, d'énergie 2.9 MeV, envoyé en incidence normale. La charge du faisceau sur la cible est de 50 μC. Les mesures sont réalisées sous vide.

Sur les spectres (ERDA ou RBS), le nombre de coups, proportionnel à la concentration atomique des éléments est indiqué en fonction du canal lié à l'épaisseur du matériau.

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet par détection de la fréquence de vibration de certaines liaisons (ou groupes) chimiques, d'effectuer une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le domaine infrarouge compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration moléculaire. Lorsque l'énergie émanant de la longueur d'onde d'irradiation est proche de l'énergie de vibration d'une liaison (ou groupe) chimique dans la molécule, elle se trouve absorbée. Sur le spectre FTIR du film, des bandes d'absorption apparaîtront aux fréquences de vibration. Une même liaison (ou groupe) chimique peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des bandes d'absorption à différentes fréquences parmi lesquelles les vibrations d'allongement (« stretching ») et les vibrations de déformation (« bending »). Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différents groupes chimiques présents dans le film. L'intensité de la bande permet de définir la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Pour le a-Si:H, l'hydrogène dans la couche se présente sous différentes configurations : sous forme de radicaux SiH_x (x=1, …, 3), sous forme de chaînes de polysilane $(SiH_2)_n$ ou sous forme libre, sans liaison covalente avec le réseau amorphe du silicium [Tsai 1979, Zellama 1981, Gupta 1988, Langford 1992, Ruther 1995, Sidhu 1999]. Ces différentes formes proviennent du plasma et sont incorporées dans la couche en croissance par chimisorption. Les analyses ERDA et FTIR combinées permettent d'évaluer la quantité d'hydrogène pour chaque configuration. En effet, l'ERDA permet de mesurer la concentration totale des atomes d'hydrogène alors que les spectres FTIR permettent d'identifier les liaisons entre les atomes de silicium et d'hydrogène.

d) Méthodes de caractérisation physique

- Microscopie optique en réflexion et en transmission

Deux microscopes optiques ont été utilisés pour l'observation des couches recuites au laser. Le premier est un LEICA DMLM équipé d'une caméra numérique pour l'acquisition des images. C'est un microscope à contraste de phase qui fonctionne en réflexion. La technique de contraste de phase permet, grâce à une différence en indices de réfraction du matériau, ou à une rugosité de la surface, de percevoir un effet de « relief » à la surface [Schroder 2006]. En effet, la lumière blanche illuminant l'échantillon se trouve réfléchie à la surface du film observé ; une différence de phase des ondes lumineuses est produite, provoquée par une différence d'épaisseur et/ou d'indices de réfraction. Cette différence de phase est par la suite transformée en contraste par le système optique qui consiste en deux anneaux ; l'un placé dans le condenseur (système optique focalisant la lumière sur l'objet) et l'autre dans l'objectif. Leur rôle est de provoquer des interférences entre les rayons lumineux de l'objet et un rayon de référence, pour créer le niveau de contraste. Pour cela, une différence de phase artificielle d'un quart de longueur d'onde est provoquée, grâce à l'anneau situé dans l'objectif. Dans le cas des couches minces, des effets d'interférences émanant des réflexions multiples produisent des couleurs qui s'ajoutent à l'effet de contraste. Pour les observations en réflexion, en raison de la forte intensité réfléchie à la surface, les couleurs visualisées au microscope sont fortement prononcées.
Le second microscope est un modèle OLYMPUS VANOX-T AH-2. Contrairement au premier, ce microscope fonctionne à la fois en réflexion et en transmission par contraste interférentiel de Nomarski. Un premier système optique dédouble le faisceau lumineux avant qu'il ne traverse l'objet et un second fait interférer les deux, produisant un contraste artificiel très marqué là où les rayons sont déphasés. À l'observation, une impression de relief est perçue même si l'image reste plate.

- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction des atomes de la matière avec la lumière l'irradiant [raman.pdf]. Les photons incidents absorbés par le matériau peuvent être diffusés avec une fréquence ν où $\nu = \nu_0 \pm \nu_k$. ν_0 est la fréquence de l'onde incidente et ν_k est la fréquence de vibration moléculaire dans le matériau. Lorsque l'interaction entraîne la formation d'un phonon ($\nu = \nu_0 - \nu_k$), la raie apparaissant sur le spectre Raman est dite Stokes. Dans le cas contraire, la raie est dite anti-Stokes et la fréquence résultante est $\nu = \nu_0 + \nu_k$. La fréquence ν renseigne sur la nature chimique de la molécule mais aussi sur la structure cristalline du film à l'origine de la diffusion.
Il existe différents modes de vibration dans la matière cependant, tous ne donnent pas lieu à un effet Raman. Seuls ceux qui modifient la polarisabilité de la molécule sont actifs. Chacun de ces modes

de vibration implique des raies Stokes et anti-Stokes dont la position en fréquence est symétrique par rapport à la fréquence initiale. La diffusion Stokes est plus intense en énergie que la diffusion anti-Stokes. Pour l'étude des spectres Raman, seule le pic le plus intense, en l'occurrence le pic Stokes est considéré même si tous les deux contiennent la même information en termes de fréquence. Parmi les informations que peut renseigner un spectre Raman du silicium, nous pouvons citer [raman.pdf, Voutsas 1995, Jawhari 2000, Yuan 2009] :

- La nature des espèces chimiques contenues dans le matériau à travers la position des pics,
- Le degré de cristallinité du matériau décrit par la largeur du pic à mi-hauteur,
- La distribution des contraintes à partir du décalage du pic par rapport à celui du silicium monocristallin, le matériau de référence, localisé à 520 cm^{-1}.

La contrainte est de nature tractive si le pic est décalé vers les basses fréquences et compressive dans le cas contraire. Elle est donnée par la relation :

$$\sigma = -250\,(\omega_{p-Si} - \omega_{c-Si}) \quad \text{[MPa]} \qquad \text{Eq. IV.3}$$

où $\omega_{c\text{-}Si}$ est la position du pic relatif au silicium monocristallin, et $\omega_{p\text{-}Si}$ celle du pic du silicium irradié au laser. À partir de cette expression, nous pouvons remarquer que la contrainte est positive lorsqu'elle est tractive. Dans ce cas, le pic du silicium polycristallin est déplacé vers les faibles nombres d'onde. Dans le cas où la contrainte est de compression, elle prend un signe négatif et le pic relatif au silicium polycristallin est déplacé vers les grands nombres d'onde.

Les analyses Raman ont été effectuées à l'aide du spectromètre micro-Raman RENISHAW RAMASCOPE 2000. La source monochromatique d'excitation est un laser HeNe émettant à 632 nm. La profondeur de matériau analysé est définie par la longueur de pénétration du faisceau laser propre à chaque longueur d'onde. Ainsi, pour le laser utilisé, la longueur d'absorption est de l'ordre de 125 nm [Pierce 1972, Ingels 1989]. L'absorption totale est obtenue pour un film d'épaisseur 3x la longueur d'absorption. Les films de silicium considérés ici étant plus fins que l'épaisseur d'absorption totale, l'information fournie par les spectres Raman concernera la couche dans toute sa profondeur cependant, des pics spécifiques au substrat de verre peuvent y apparaître.

- <u>Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)</u>

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) permet une analyse quantitative des cristaux formés dans les couches minces cristallisées. Elle permet de déterminer leur taille, leur texture (orientation cristallographique), la densité des joints de grains les délimitant et les défauts structuraux. La technique EBSD est couplée à un microscope électronique à balayage. Pour ce qui est de nos analyses, le microscope LEO1530 Zeiss est utilisé. Le faisceau d'électrons émis entre en interaction avec l'échantillon. Si ce dernier est de structure cristalline, les électrons rétrodiffusés sont diffractés par les plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$2\,d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \text{Eq. IV.4}$$

avec d_{hkl} la distance entre deux plans cristallographiques d'indice hkl, θ_{hkl} l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction, et λ la longueur d'onde du faisceau d'électrons incident. h, k et l sont les indices de Miller. Un diagramme dit de Kikuchi, contenant les informations sur l'orientation des grains analysés, est généré et réfléchi sur un écran phosphorescent. Le cliché résultant est ensuite capté puis analysé à l'aide d'un logiciel dédié tel que Channel 5 de la société Oxford/HKL.
Il existe différentes cartographies en EBSD chacune véhiculant différentes informations. Nous analyserons et discuterons dans cette étude :

- Les cartographies d'orientation indiquant l'orientation cristallographique de chaque grain. L'angle entre la normale et la direction <100> de chaque grain est donné par une gamme de couleur allant du rouge (angle nul) au bleu (angle maximal 56 °).
- Les cartographies d'orientation avec reconstruction des domaines multimaclés. Les grains sont reconstruits en faisant abstraction aux joints de macle.
- Les figures de pôle dans lesquelles l'orientation de tous les grains est représentée dans le repère de l'échantillon. Ces figures indiquent la densité des cristaux par orientation. Les orientations principales <100>, <110> et <111> occupent le centre des cercles. Une échelle en couleur allant du bleu au rouge permet de déterminer la texture cristalline de la couche. Pour des valeurs comprises entre 1 et 2, la texturation est faible, entre 3 et 10 la texturation est dite moyenne et pour des valeurs supérieures à 10, la couche cristallisée est fortement texturée.

Les caractérisations EBSD de nos couches minces de silicium cristallisées par irradiation laser ont été réalisées au laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN), au campus d'innovation pour les MIcro et NAno-TEChnologies (MINATEC) du CEA.

IV.1.2. Préparation des films a-Si:H

Parmi les méthodes de dépôt citées ci-dessus, l'EBE et la PECVD sont celles que nous avons utilisées pour l'élaboration des films en silicium amorphe destinés au recuit laser. Nous allons définir dans cette section les conditions expérimentales pour la préparation des couches. Des analyses chimiques ont été réalisées. Les résultats seront présentés et discutés.

- Les films « EBE » ont été utilisés pour comparaison. Ils ont été fournis par Helmholtz/Berlin et CSG Solar. Des mesures ERDA et RBS ont été réalisées afin de vérifier si la couche contient des impuretés. La figure IV.1a montre le spectre ERDA d'un film de silicium amorphe de 400 nm d'épaisseur, déposé par cette méthode et la figure IV.1b le spectre RBS d'une couche de 690 nm d'épaisseur.

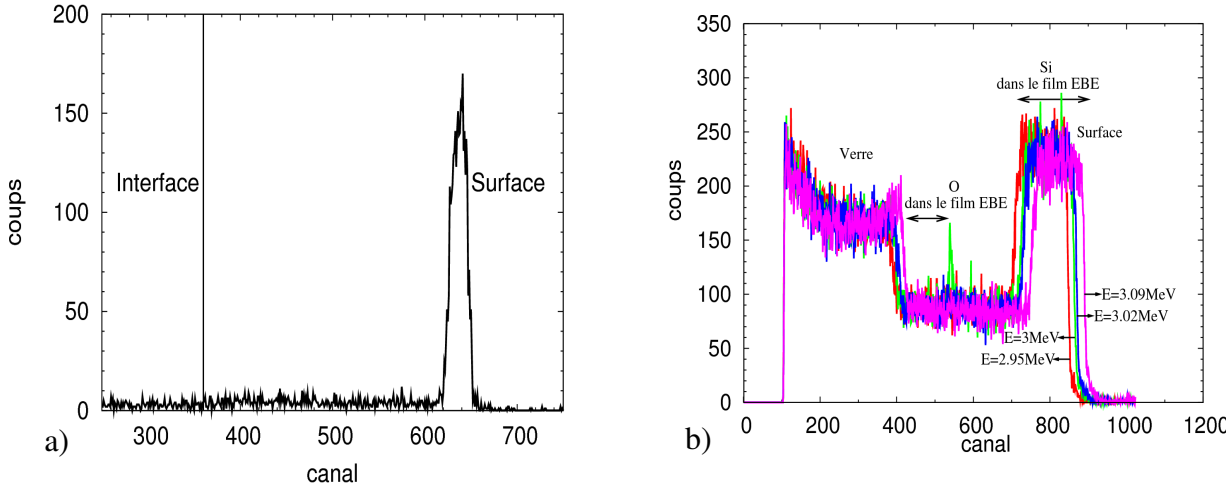


Fig. IV.1 : Spectres a) ERDA et b) RBS d'une couche de silicium amorphe déposée par EBE.

Le spectre ERDA montre un pic d'hydrogène à la surface. En volume, la quantité est très limitée voire inexistante. Ce pic surfacique provient de l'adsorption de l'hydrogène de l'air ambiant. Ce processus est favorisé par la présence de liaisons pendantes à la surface de la couche.
Les spectres RBS ont été réalisés avec différentes énergies de faisceau d'ions alpha incidents dans l'objectif d'augmenter la section efficace (probabilité de rétrodiffusion) et donc la sensibilité de détection des atomes d'oxygène présents éventuellement dans la couche. En effet, il a été montré que dans la gamme d'énergie comprise entre 2.8 MeV et 3.5 MeV, il apparaît une résonance dans la section efficace d'interaction entre les atomes d'oxygène et les ions alpha, pour un détecteur positionné à 160 ° par rapport au faisceau incident [Berthoumieux 1998]. Cette résonance accroît fortement la section efficace, jusqu'à un facteur 6. Nous avons varié l'énergie du faisceau, entre 2.95 et 3.09 MeV. Les spectres de la figure IV.1b montrent que pour une énergie du faisceau d'ions E=2.95 MeV, aucune trace d'oxygène n'est détectée dans la couche de a-Si déposé par EBE. Pour E=3 MeV, un pic d'oxygène est apparu à la surface. Au-delà de 3 MeV, le pic d'oxygène disparaît. Cela signifie que la résonance est obtenue à 3 MeV. À cette énergie, l'oxygène est détecté seulement à la surface. Il correspond à l'oxyde natif formé à l'air.
Ces mesures ont montré que les couches de a-Si déposées par EBE sont dépourvues d'hydrogène et de toute autre impureté dans le volume. Seule la surface est contaminée à cause de l'adsorption et de l'oxydation spontanée à l'air.

- Les couches PECVD ont été préparées à l'InESS/CNRS. Le réacteur utilisé pour le dépôt est un réacteur ECR-PECVD Roth & Rau (Fig. IV.2). Ce réacteur a été conçu pour le dépôt de diélectriques anti-reflets tels que les oxynitrures et nitrures de silicium hydrogénés. Le système comporte une source micro-onde de fréquence d'excitation égale à 2.45 GHz permettant la résonance électronique cyclotronique (ECR). Elle est combinée à une excitation radiofréquence (13.56 MHz). Cette combinaison a pour but d'accroître la dissociation des molécules et le degré d'ionisation du plasma afin d'augmenter la vitesse de dépôt.

Le système comporte deux entrées de gaz, une dans la chambre source (« zone de résonance ») et l'autre dans la chambre de dépôt, au-dessus du substrat. Le plasma constitué d'atomes de gaz porteur ionisés et d'électrons est créé dans la chambre source, éloigné du substrat. Cela permet de limiter le bombardement de la surface du substrat par les ions énergétiques pouvant causer des dégâts et une gravure de la couche en croissance [Ivanco 1994]. Le plasma est ensuite dirigé vers la chambre de dépôt par des mouvements hélicoïdaux. L'interaction des particules du plasma avec le gaz silane (SiH_4), injecté au-dessus du substrat, permet l'ionisation et la décomposition du gaz précurseur. Le substrat est déposé sur une électrode chauffante permettant un chauffage jusqu'à une température maximale de 650 °C. Le chauffage facilite la mobilité des espèces actives à la surface du substrat favorisant la croissance du film. Le pompage pendant le dépôt s'effectue à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire.

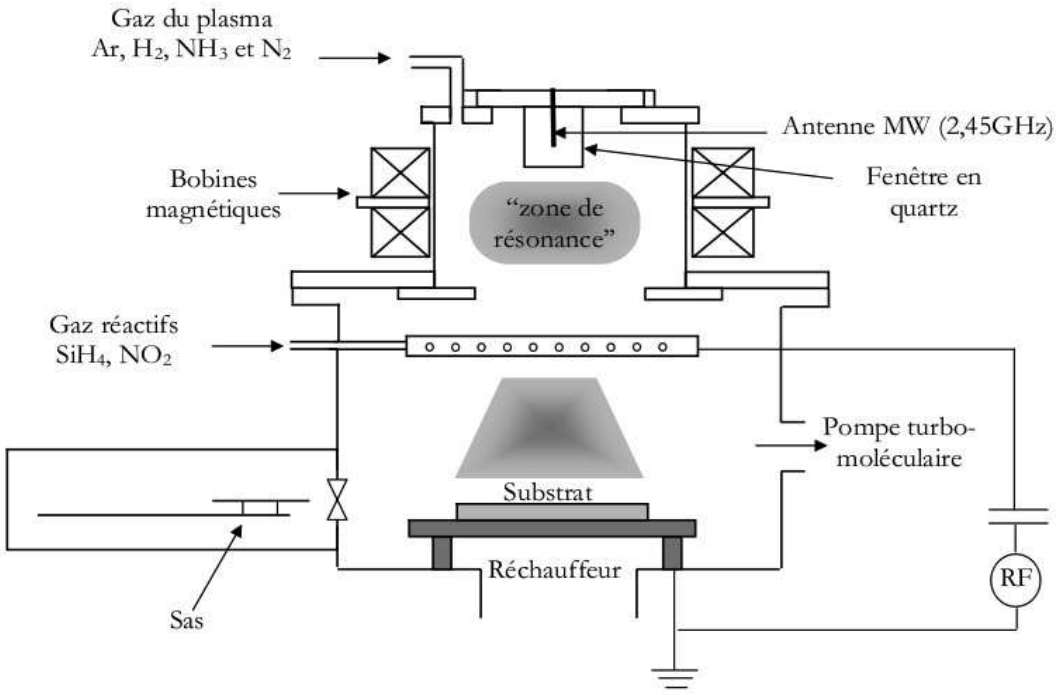


Fig. IV.2 : Schéma de principe du réacteur ECR-PECVD "Microsys 400 PECVD" de Roth & Rau.

Nous avons utilisé deux recettes pour l'élaboration du silicium amorphe par PECVD. L'objectif est de déterminer l'effet des impuretés incorporées dans la couche de a-Si lors du dépôt. Les dépôts ont été réalisés à partir de SiH_4 dilué dans un gaz porteur constitué soit d'argon, soit d'hydrogène.

◆ La première recette correspond à la recette « standard » du silicium amorphe, optimisée au laboratoire InESS pour la cristallisation du silicium amorphe induite par aluminium dans le cadre de la thèse de E. Pihan [Pihan 2005]. Ce dépôt est réalisé à 250 °C par dilution du SiH_4 dans l'argon. L'argon est envoyé au niveau de l'antenne micro-onde loin du substrat (25 cm). Un courant aimant de 5 A et une fréquence de résonance de 2,45 GHz ont été utilisés. L'antenne RF sert à la fois de

masse et de « douche » pour l'entrée du silane juste au-dessus du substrat (5 cm). La polarisation RF est appliquée entre le porte-substrat et l'antenne RF (13,56 MHz). L'adaptation d'impédance est automatique pour la RF et manuelle pour le plasma ECR. Les pressions sont réduites (<10^{-2} mbar) pour permettre l'effet ECR. Les paramètres de dépôt sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

T [°C]	Flux de gaz [sccm]		Vitesse de dépôt [Å/s]	Pression [mbar]	Puissance MW [W]	Courant aimant [A]	Puissance RF [W]	Tension de polarisation [V]
250	SiH_4=10	Ar=15	3.6	8.97 10^{-3}	500	5	30	70

Tab. IV.1 : Paramètres de dépôt de la recette « standard ».

Le silicium amorphe déposé par PECVD est nécessairement hydrogéné. La concentration en hydrogène atomique dépend de la température de dépôt et des paramètres du plasma. Typiquement cette concentration est de l'ordre de 10 à 25 at. % [Tsai 1979].
Nos couches déposées selon la recette standard ont été analysées par ERDA pour déterminer la quantité d'hydrogène totale contenue dans les couches. Les spectres avant et après recuit thermique sous les conditions de température et de durée de 400 °C pendant 4 h suivi de 500 °C pendant 4 h sous azote sont présentés sur la figure IV.3. L'intérêt du recuit thermique est de limiter la quantité d'hydrogène contenue dans la couche de a-Si et qui peut provoquer des défauts lors d'un recuit laser à très haute puissance. Nous reviendrons plus en détail sur ce sujet un peu plus loin.

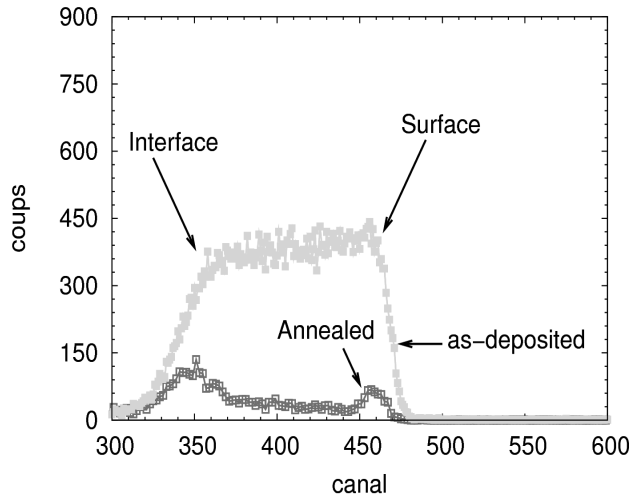


Fig. IV.3 : Spectres ERDA du a-Si:H de 320 nm d'épaisseur, déposé selon les conditions standard. La courbe avec des carrés pleins représente le film après dépôt et celle avec des carrés vides après un recuit à 400 °C pendant 4 h suivi d'un recuit à 500 °C pendant 4 h sous azote.

Le spectre du film juste après dépôt révèle une concentration atomique en hydrogène quasi-uniforme dans toute la profondeur et égale à 20 at. %. Après recuit thermique, une forte concentration en hydrogène est localisée à la surface et à l'interface. Dans le volume, seulement 1.5 at. % subsiste. La concentration à la surface provient de l'adsorption de l'hydrogène

atmosphérique. À l'interface, les atomes d'hydrogène piégés peuvent provenir d'une adsorption d'hydrogène par le substrat de verre. Pour éviter cet artéfact, nous avons introduit une étape intermédiaire qui consiste à recuire le substrat de verre pendant 30 min sous vide, à la température de dépôt dans la chambre PECVD, préalablement au processus de dépôt du film a-Si:H. Cette étape permet de désorber l'hydrogène présent à la surface du substrat. La figure IV.4 montre les spectres ERDA d'un film de a-Si:H déposé après cette étape de recuit du substrat. Après le recuit thermique aux mêmes conditions que précédemment (400 °C/4 h + 500 °C/4 h), le spectre ne montre pas de pic relatif à une présence d'hydrogène à l'interface.

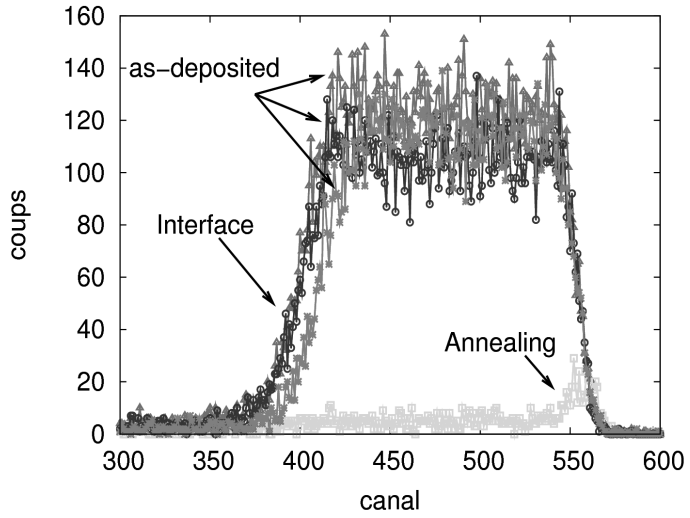


Fig. IV.4 : Spectres ERDA du a-Si:H de 320 nm d'épaisseur. Le dépôt « standard » est précédé d'un recuit du substrat sous vide à la température de dépôt (avec des triangles pour $T_{dépôt}$=250 °C, avec des croix pour $T_{dépôt}$=400 °C et avec des cercles pour $T_{dépôt}$=450 °C) pendant 30 min. La courbe avec des carrés représente le spectre du film après recuit à 400 °C pendant 4 h suivi d'un recuit à 500 °C pendant 4 h sous azote.

Par ailleurs, l'élévation de la température de dépôt à 400 °C et à 450 °C n'a permis qu'une très faible réduction de la quantité d'hydrogène.

Des analyses RBS ont été également effectuées sur la couche déposée selon les conditions standard pour détecter la présence éventuelle d'impuretés dans la couche. Le spectre est présenté sur la figure IV.5.

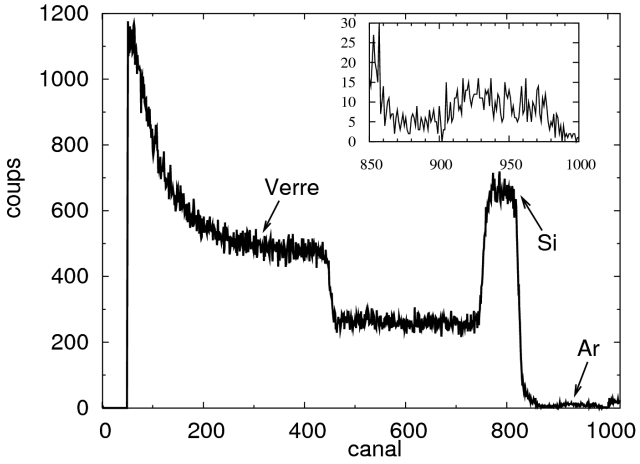


Fig. IV.5 : Spectre RBS de la couche de a-Si:H de 320 nm d'épaisseur déposée selon les conditions standard. L'encart montre la variation du nombre de coups dans l'intervalle de canal 850-1000.

Le spectre montre une contamination par l'argon du film de a-Si. À cause de la faible résolution de la spectroscopie RBS, nous n'avons pas pu évaluer cette quantité. Il a été montré que lors de dépôt par PECVD et par pulvérisation cathodique, avec l'argon comme gaz porteur, que des atomes d'argon peuvent contaminer la couche déposée [Winters 1967, Gosain 1997, Voutsas 2001, Kim 2005, Han 2006]. Cette incorporation dépend de la température du substrat, des flux de gaz et de la tension de polarisation procurant aux particules du plasma dont les ions argon Ar^+, une énergie d'accélération vers le substrat. Plus ces particules sont énergétiques, plus il y a un effet de bombardement de la surface de la couche en cours de croissance. La collision entre ces particules et les atomes de la couche provoque une gravure qui peut s'accompagner également de l'incorporation de ces particules dans la couche. Les atomes d'argon ne forment pas de liaisons chimiques avec la matrice de silicium amorphe [Beyer 2000]. Leur présence génère des défauts de structure tels que les cavités ou les sites interstitiels où ils prennent place. Kim *et al.* [Kim 2005] ont montré que cette présence de défauts (structuraux et chimiques) provoquent une augmentation de l'énergie d'interface. Cela induit une hydrophobie du substrat à l'égard du silicium fondu, provoquant le démouillage de ce dernier et sa solidification en agglomérat. Le démouillage peut provenir également de l'exodiffusion des atomes d'argon. En effet, ces atomes étant volumineux, leur effusion nécessite une ouverture du réseau de a-Si qui est réalisée lors d'un recuit thermique. La température de diffusion dépend des sites dans lesquels les atomes d'argon sont restés piégés. Bangert *et al.* [Bangert 1986] ont montré que l'argon piégé sous forme de bulle de gaz n'est pas expulsé aux températures en-dessous de 1100 °C. Saleh *et al.* et Cerefolini *et al.* [Cerefolini 1995, Saleh 2004] ont mesuré la vitesse d'effusion de l'argon en fonction de la température et ont montré que cette vitesse atteint son point maximal autour de 730 °C. Ces faibles températures d'effusion comparées à celles déterminées par Saleh *et al.* sont associées à une présence des atomes d'argon dans des sites interstitiels.

La figure IV.6 schématise l'évolution d'une bulle d'argon vers la surface où elle est expulsée. Son évolution qui a lieu à très haute température provoque le démouillage du silicium fondu. Ce dernier

solidifie sous forme d'agglomérats lors du refroidissement, comme nous pouvons le constater sur les observations effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) (Fig. IV.7).

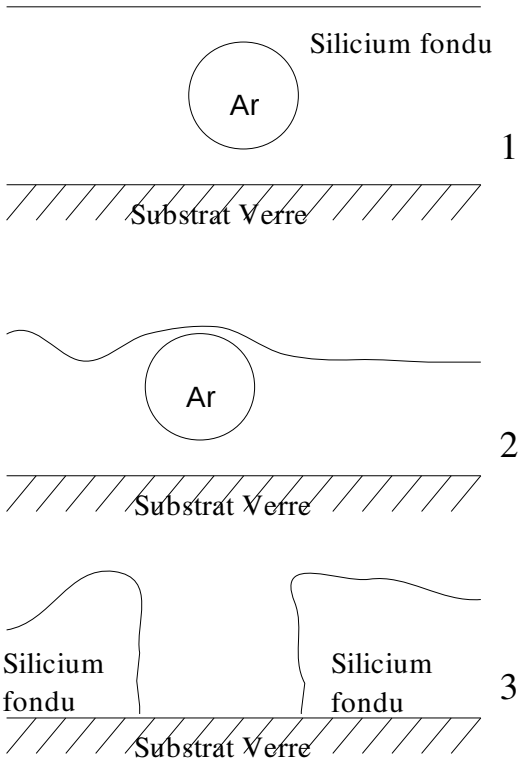


Fig. IV.6 : Schéma de l'exodiffusion d'une bulle d'argon incorporée dans la couche de silicium.

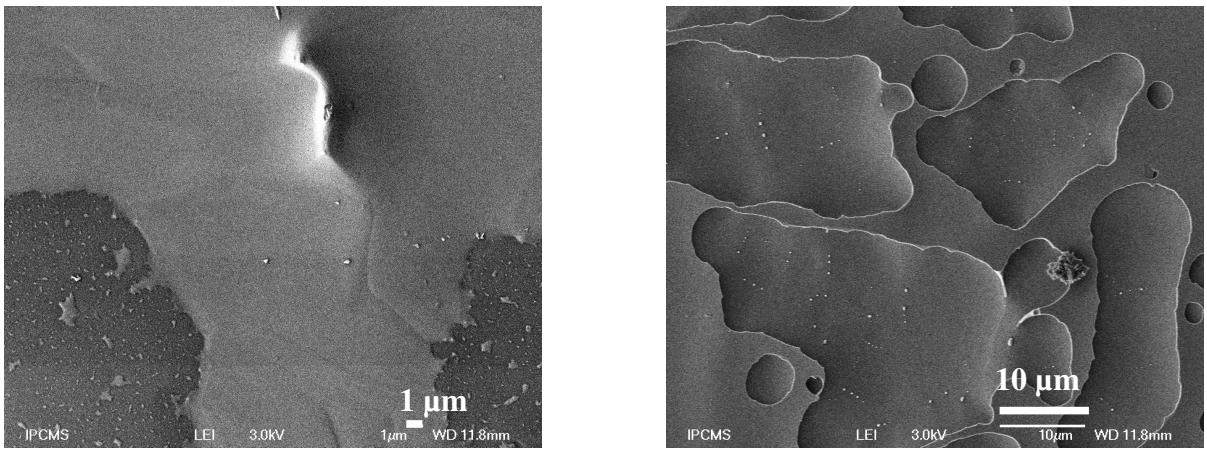


Fig. IV.7 : Images MEB du silicium solidifié en agglomérat dû à un démouillage du silicium fondu lors de l'exodiffusion de l'argon à très haute température.

Ces résultats montrent qu'une contamination par l'argon, même de très faible quantité, provoque lors de son expulsion, l'explosion du film de silicium irradié à très fortes puissances laser. Nous avons pour cela supprimé la tension de polarisation puisque ce sont les collisions entre les particules fortement énergétiques du plasma et la couche en croissance qui provoque l'incorporation des impuretés. Nous avons également remplacé l'argon, utilisé comme gaz porteur, par un autre gaz plus

léger dont l'exodiffusion peut être effectuée à faible température sans détérioration de la couche. C'est le cas de l'hydrogène.

◆ La seconde recette pour la formation du a-Si:H a été mise au point dans le cadre de ce travail de thèse. Dans ce cas, nous avons supprimé la polarisation du plasma pour réduire la gravure de la couche en croissance provoquée par les collisions entre les particules énergétiques du plasma et la couche. Ces collisions sont à l'origine de l'incorporation d'impuretés dans le film. Dans ce cas-ci, le plasma est amorcé seulement par la décharge micro-onde. Nous avons également remplacé l'argon comme gaz porteur par l'hydrogène. Son exodiffusion peut être réalisée à très faible température comme nous allons le montrer. Les conditions de dépôt sont reportées dans le tableau ci-dessous.

T [°C]	Flux de gaz [sccm]		Vitesse de dépôt [Å/s]	Pression [mbar]	Puissance MW [W]	Courant aimant [A]
450	SiH_4=40	H_2O=50	12.1	1.1 10^{-1}	650	5

Tab. IV.2 : Paramètres de dépôt du a-Si:H optimisés pour ce travail de thèse.

Les flux de gaz utilisés permettent une pression plus élevée et une vitesse de dépôt plus rapide que dans le cas de la micro-onde combinée à la radiofréquence (« conditions standard »). Le dépôt est réalisé à haute température pour permettre l'adhérence de la couche sur le substrat mais aussi pour réduire la quantité d'hydrogène dans la couche.
Les spectres ERDA de la couche de a-Si:H juste après dépôt et des couches recuites sous différentes conditions sont présentés sur la figure IV.8. Les valeurs des concentrations sont reportées dans le tableau IV.3.

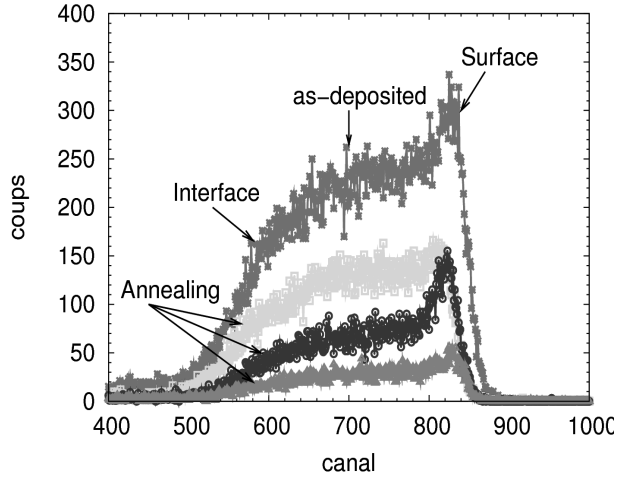


Fig. IV.8 : Spectres ERDA des films de a-Si:H juste après dépôt par PECVD (avec des croix) et après recuit sous différentes conditions : avec des carrés pour un recuit à 450 °C/3 h, avec des cercles pour un recuit à 550 °C/3 h et avec des triangles pour un recuit à 450 °C/3 h suivi d'un recuit à 550 °C/3 h sous azote. Les conditions de dépôt sont celles reportées dans le tableau IV.2.

Échantillon	As-deposited	450 °C/3 h/N_2	550 °C/3 h/N_2	450 °C/3 h/N_2 +550 °C/3 h/N_2
% at. H (ERDA)	11.5	9.3	9	2.3
% at. H (FTIR)	6.5	2	1.7	0.7

Tab. IV.3 : Concentrations atomiques en hydrogène mesurées par ERDA et par FTIR des couches de a-Si:H après dépôt et après recuit selon les conditions mentionnées.

Le spectre de la couche juste après dépôt indique une forte concentration en hydrogène à la surface due à l'adsorption de l'hydrogène atmosphérique puis décroît au fur et à mesure de la pénétration en profondeur. La faible teneur en hydrogène à l'interface signifie que lors du dépôt, il y a eu diffusion de l'hydrogène vers l'intérieur du film, favorisée par la température élevée du substrat (450 °C) [Sardin 1990, Ruther 1995].

Vu la forte concentration en hydrogène dans la couche déposée (11.5 at. %), il est indispensable d'effectuer un recuit thermique avant l'irradiation laser [Calder 1982, Mulato 1997, Han 2006]. En effet, le chauffage laser est opéré à des puissances très élevées et par conséquent, à très hautes températures pour la cristallisation ($>T_{mc}$). Cela peut provoquer une effusion brutale de l'hydrogène suivie d'un démouillage du silicium fondu.

IV.1.3. Pré-recuit des films a-Si:H

La désorption de l'hydrogène peut être réalisée soit par traitement laser [Toet 1999], soit par recuit thermique classique dans un four [Buitrago 2008]. Ce dernier nécessite plus de temps de recuit pour désorber l'hydrogène jusqu'à des quantités convenables mais néanmoins, nous avons opté pour cette méthode pour pouvoir traiter de grandes surfaces d'échantillon et avoir une uniformité en composition chimique. En effet, les lasers disponibles (à excimères et continu) émettent un faisceau dont les dimensions latérales ne dépassent pas 1.5 mm. Pour désorber nos couches de ~1 cm de large, un recouvrement des faisceaux aurait été nécessaire.
L'hydrogène, selon qu'il soit lié aux atomes de silicium sous forme de monomère ou dimère ou présent dans la couche sous forme de molécules H_2 n'exodiffuse pas à la même température à cause de la différence en énergie de liaison [Zellama 1981, Gupta 1988, Ruther 1994]. La structure de la couche (poreuse ou compacte) ainsi que les défauts chimiques et/ou structuraux présents influent également son exodiffusion [Paul 1980, Carlos 1982, Beyer 1991, Sidhu 1999]. Nous avons appliqué différentes conditions de recuit thermique et avons analysé les couches post-recuites par ERDA et par FTIR après décapage de l'oxyde natif dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) 2.5 % afin de déterminer les différentes configurations de l'hydrogène dans la couche. Sur les figures IV.8 (ERDA) et IV.9 (FTIR), les spectres des couches de a-Si:H après dépôt et recuites selon les

conditions : 450 °C pendant 3 h, 550 °C pendant 3 h et 450 °C pendant 3 h suivi de 550 °C pendant 3 h sont présentés. Tous ces recuits ont été effectués sous atmosphère inerte d'azote.

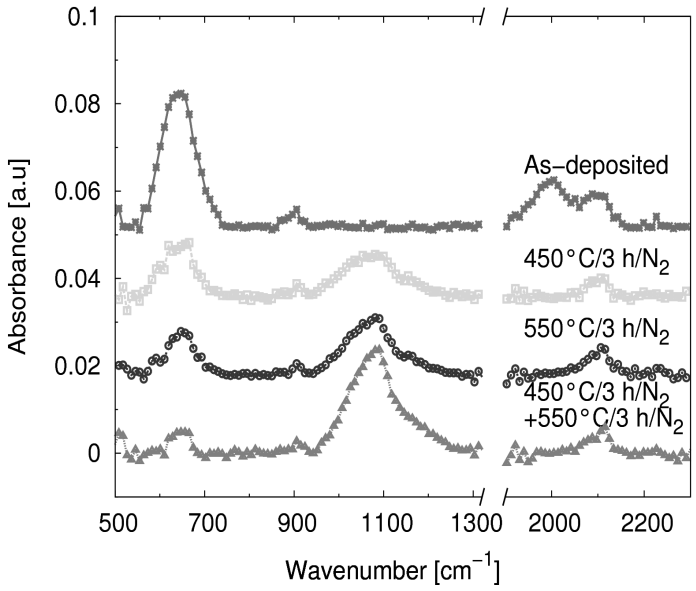


Fig. IV.9 : Spectres FTIR des films de a-Si:H juste après dépôt et après recuit sous différentes conditions : 450 °C/3 h, 550 °C/3 h, et 450 °C/3 h suivi de 550 °C/3 h sous azote. Les conditions de dépôt sont celles reportées dans le tableau IV.2.

Le choix de ces conditions de recuit a été guidé par la littérature qui stipule que l'hydrogène exodiffuse à une température comprise entre 300 °C et 600 °C [Brodsky 1977, McMillan 1979, Oguz 1980, Beyer 1991]. Cette déshydrogénation se déroule en différents niveaux de température en fonction des différentes configurations des atomes d'hydrogène. La température minimale est attribuée à l'exodiffusion des atomes d'hydrogène non liés à la matrice de silicium et la température maximale à l'exodiffusion de l'hydrogène provenant des complexes SiH [Oguz 1980, Oguz 1980a]. En effet, les monohydrures SiH sont plus stables et les liaisons les formant sont qualifiées de liaisons fortes contrairement aux liaisons des atomes d'hydrogène dans les polyhydrures qui sont qualifiées de liaisons faibles. Les spectres FTIR de la figure IV.9 permettent d'identifier les différentes configurations des liaisons hydrogène dans le silicium en fonction de leur fréquence de vibration (Tab. IV.4). Parmi les vibrations possibles, nous distinguons l'allongement (« Stretching ») qui peut être symétrique ou antisymétrique et les déformations (« bending ») dans le plan ou hors du plan. Les déformations dans le plan consistent en la rotation (« rocking ») ou au cisaillement (« scissoring »). Les déformations hors du plan se distinguent en balancement (« wagging ») et en torsion (« twisting »). Toutes les configurations de liaison entre les atomes d'hydrogène et le réseau silicium contribuent à la vibration type « wagging », spécifiée par la bande d'absorption à 630 cm^{-1}. Les monohydrures SiH sont caractérisés par une bande d'absorption à 2000 cm^{-1} spécifique au mode « stretching ». Les complexes impliquant plus d'un atome d'hydrogène (SiH_2, SiH_3, $(SiH_2)_n$) ont, en plus des modes « stretching » et « wagging », des modes de vibration « bending ». Les

complexes SiH_2 ont cette bande d'absorption située à 875 cm^{-1} et les complexes SiH_3 et $(SiH_2)_n$ en ont deux, localisées respectivement à 862 cm^{-1} et 907 cm^{-1}, et à 845 cm^{-1} et 890 cm^{-1}. La fréquence de vibration du mode « stretching » de ces dernières configurations se trouve décalée vers les grandes fréquences, à 2090 cm^{-1} et à 2140 cm^{-1} pour SiH_2 et SiH_3 respectivement et entre 2090 cm^{-1} et 2100 cm^{-1} pour les complexes $(SiH_2)_n$.

Complexes	Types de vibration	Fréquence de vibration [cm^{-1}]
SiH	« Bending »	650
	« Stretching »	2000
SiH_2	« Rocking »	650
	« Bending »-« Scissoring »	890
	« Stretching »	2090
SiH_3	« Wagging », « Rocking »	630
	« Bending »	862
	« Bending »	907
	« Stretching »	2140
$(SiH_2)_n$	« Rocking »	630
	« Bending »	845
	« Bending »	890
	« Stretching »	2090-2100

Tab. IV.4 : Les différents types de polyhydrure dans le silicium et leur fréquence de vibration [Broadsky 1977, Lucovsky 1979].

Sur la figure IV.9, le spectre du a-Si:H après dépôt par PECVD et sans recuit montre des pics d'absorption à 630 cm^{-1}, 890 cm^{-1}, 2000 cm^{-1} et 2090 cm^{-1}. Après recuit thermique, seules les bandes d'absorption à 630 cm^{-1}, 890 cm^{-1} et 2090 cm^{-1} subsistent mais leur intensité diminue avec l'augmentation de la température du substrat et de la durée de recuit. La densité des atomes d'hydrogène dans chacune de ces configurations peut être déterminée à partir de l'intégrale des bandes d'absorption caractéristiques selon l'expression :

$$N_H = A \times \int \frac{\alpha}{\omega} d\omega \qquad \text{Eq. IV.5}$$

où A est une constante de proportionnalité propre à chaque configuration, α le coefficient d'absorption, et ω la fréquence de vibration en cm^{-1}. Dans cette section, nous nous sommes intéressés à la concentration totale en atomes d'hydrogène liés que nous avons déterminée à partir de l'expression :

$$C_H = \frac{N_H}{N_H + N_{Si}} \qquad \text{Eq. IV.6}$$

et de la constante de proportionnalité du mode « Wagging » $A_{630\ cm\text{-}1}=(2.1\pm0.2)\text{x}10^{19}\,cm^{-2}$. $N_{Si}=5\text{x}10^{22}\,cm^{-3}$ est la densité atomique du silicium quelle que soit la structure (amorphe ou cristalline) de la couche [Lucovsky 1979, Suzuki 1999]. Les concentrations pour les quatre différents échantillons (après dépôt par PECVD suivi ou non par un recuit sous les différentes conditions) sont reportées dans le tableau IV.3. Dans ce tableau, nous avons également reporté les concentrations atomiques totales en hydrogène obtenues par ERDA pour comparaison. Nous remarquons que la quantité atomique en hydrogène lié dans la couche après dépôt, sans recuit préalable, est égale à 6.5 at. % alors que la quantité totale déterminée par ERDA est de 11.5 %. Cela signifie que près de 4.5 at. % d'hydrogène sont libres, sans liaison covalente avec le réseau silicium puisque non-réactifs en spectroscopie IR. Cet hydrogène libre peut être sous forme d'atomes isolés ou moléculaire et occupe des sites interstitiels ou des microcavités formés lors du dépôt. Après un recuit thermique à 450 °C/ 3 h ou 550 °C/ 3 h sous azote, l'intensité des pics à 630 cm^{-1} et à 2000 cm^{-1} diminue fortement et la quantité de liaisons hydrogène est réduite de façon drastique, en-dessous de 2 at. %. Cependant, les spectres ERDA des couches correspondantes indiquent une réduction plus modérée de l'hydrogène total dans la couche. Une explication probable serait que l'hydrogène dissocié n'exodiffuse pas après le recuit thermique mais reste piégé dans la couche sous forme libre et non-réactif à la spectroscopie IR. Le traitement thermique selon les conditions 450 ° C/3 h suivi de 550 ° C/3 h entraîne une diminution significative de la teneur en hydrogène libre et lié cependant, une valeur résiduelle de 2.3 at. % reste dans le film a-Si. Par ailleurs, les spectres FTIR indiquent qu'après recuit thermique, les atomes d'hydrogène provenant des monohydrures stables sont les premiers libérés puisque le pic à 2000 cm^{-1} qui leur est attribué n'est plus détecté. Ces courbes indiquent également que l'hydrogène restant est révélé par les pics à ~2100 cm^{-1} et à ~900 cm^{-1} attribués aux modes "stretching" et "bending", respectivement des polyhydrures SiH_2 ou SiH_3 ou encore $(SiH_2)_n$.

Les résultats présentés ici sont incohérents avec ceux mentionnés par certains auteurs pour qui, les atomes d'hydrogène des polyhydrures sont censés diffusés en premier. De nombreux travaux ont été rapportés pour expliquer l'origine de cet écart [Lucovsky 1979, Paul 1980, Ruther 1995]. Paul [Paul 1980] a justifié la disparition de la bande d'absorption à 2000 cm^{-1} avant celle à 2090 cm^{-1} en attribuant la fréquence de vibration à 2090 cm^{-1} aux polyhydrures mais aussi aux monohydrures SiH dont l'environnement autour de la liaison Si-H serait différent de celui présentant la vibration allongement à 2000 cm^{-1}. D'une manière générale, la fréquence de vibration des modes allongement dépend des liaisons proches voisines et de l'électronégativité des atomes présents. En effet, Lucovsky [Lucovsky 1979] a montré que la présence d'impuretés fortement électronégatives et liées aux atomes silicium provoque l'attraction des électrons des atomes du silicium. Il s'ensuit une réduction de la longueur de liaison et une augmentation de la constante de force effective, incitant le décalage des modes de vibration allongement vers les fréquences élevées. À titre d'exemple, la

vibration allongement du monohydrure SiH dans le complexe Si_3H se produit à 2000 cm^{-1}. Elle apparaît à 2100 cm^{-1} lorsque un atome de silicium est remplacé par un atome d'oxygène et à 2070 cm^{-1} dans le cas d'une substitution par un atome d'azote. Pour le dihydrure SiH_2 dans le composé Si_2H_2, la vibration allongement a lieu à 2100 cm^{-1}. Elle est localisée à 2140 cm^{-1} en présence d'un atome de substitution d'azote et à 2160 cm^{-1} lorsque l'atome de substitution est l'oxygène.

Wagner *et al.* [Wagner 1983] ont distingué la fréquence de vibration des hydrures SiH_x en fonction de la structure compacte ou poreuse du silicium amorphe. D'après eux, la position des pics de vibration allongement est liée à la structure de la couche. La contribution des hydrures sur la position des fréquences de vibration est plutôt minime. Ils ont attribué la vibration à 2000 cm^{-1} à la présence d'hydrogène sous forme de liaisons simples dans une structure amorphe compacte alors que celle à 2100 cm^{-1} à une structure poreuse dans laquelle des molécules d'hydrogène H_2 peuvent être piégées. Ruther *et al.* [Ruther 1995] ont quant à eux justifié la réduction de l'intensité du pic à 2000 cm^{-1} avant celui à 2100 cm^{-1} et la présence des pics à 890 cm^{-1} et à 2090 cm^{-1} par le groupement des monohydrures SiH dont la fréquence de vibration est localisée vers 2100 cm^{-1} [Shanks 1980] et/ou la conversion des monohydrures en hydrures de degré plus élevé (SiH_2, SiH_3, $(SiH_2)_n$).

Selon ces diverses interprétations, nous pouvons apporter une explication soutenue à nos résultats qui consiste à considérer une contamination des couches par l'oxygène et/ou par l'azote pendant le recuit thermique, provenant de l'atmosphère de recuit. Cela provoque donc le décalage de la fréquence de vibration des monohydrures vers ~2100 cm^{-1}. En effet, sur la figure IV.9, le pic à ~1000 cm^{-1}, caractéristique de la liaison Si-O-Si est présent sur les spectres des couches recuites selon les différentes conditions et non pas sur le spectre non recuit. L'intensité de ce pic augmente avec la durée de recuit thermique. Différentes atmosphères de recuit ont été considérées (azote, argon, vide) mais le pic relatif à la présence d'oxygène y est toujours apparu. Nous supposons que cet oxygène provient des composants du tube en quartz dont les liaisons SiO_2 sont fragilisées à cause de l'usure. Cependant, à cause de la présence du pic autour de 900 cm^{-1}, propre aux vibrations « bending » des hydrures de degré plus élevé, nos résultats semblent corroborer les hypothèses de Ruther *et al.* à savoir la conversion des monohydrures en polyhydrures SiH_2, SiH_3, $(SiH_2)_n$) et/ou en clusters $(SiH)_n$. Par ailleurs, la présence d'hydrogène non réactif en spectroscopie IR indique une forte porosité de la couche et donc une présence de microcavités qui pourrait contribuer au décalage du pic de vibration des monohydrures vers les fréquences élevées comme l'ont mentionné Wagner *et al*.

Des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM) ont été effectuées sur silicium amorphe après recuit, obtenu selon les conditions de dépôt développées dans cette étude. Les mesures ont été réalisées à l'institut de recherche de physique technique et science des matériaux à l'académie des sciences de Hongrie. Les analyses ont confirmé la présence de microcavités dans toute la profondeur de la couche (Fig. IV.10). Ces microcavités sont formées lors du dépôt de la couche et peuvent être dues à la vitesse élevée du dépôt. Cela justifie les longues durées de recuit

nécessaires pour désorber l'hydrogène piégé dans les microcavités. Ces dernières ne sont pas annihilées après le recuit thermique. Nous verrons leur impact sur la structure cristalline de la couche après irradiation laser dans la prochaine section.

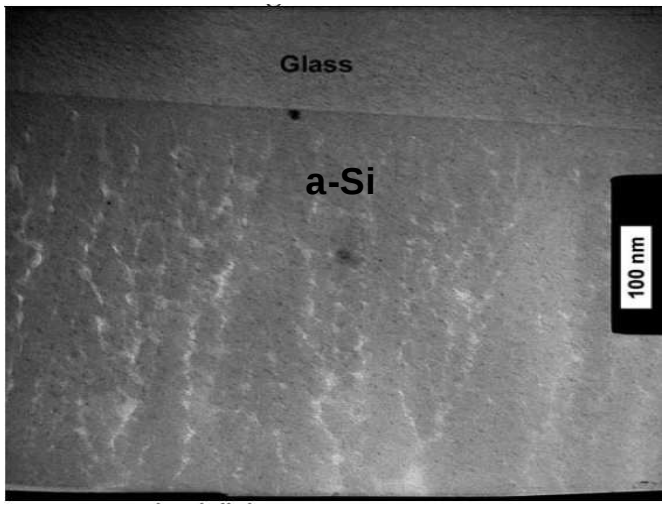


Fig. IV.10 : Coupe transversale obtenue par microscopie électronique en transmission en champ clair de la couche de a-Si déposée par PECVD et recuit à 450 °C pendant 3 h suivi de 550 °C pendant 3 h sous vide. Les pores apparaissent en clair sur l'image sous forme d'arborescence.

Pour résumer, nous pouvons conclure que les couches de silicium amorphe déposées selon les conditions développées dans le cadre de ce travail de thèse nécessite un long recuit thermique pour désorber l'hydrogène et avoir des quantités tolérables, permettant la cristallisation sans détérioration de la couche lors du recuit laser à très haute température. Nous avons constaté que cette quantité d'hydrogène est de 2.3 at. %. Nous avons décidé de procéder le recuit thermique pour la désorption de l'hydrogène en deux temps : un premier recuit à une température de 450 °C pendant 3 h puis, un deuxième à 550 °C pendant 3 h sans passage à la température ambiante. Cette procédure permet une désorption progressive afin d'éviter une rupture brutale des molécules H_2 pouvant causer une formation de cloques (« blistering ») dans le film à très haute température [Ruther 1994, Ruther 1997, Buitrago 2008]. Les recuits ont été réalisés sous vide pour éviter l'incorporation d'impuretés dans la couche.

Après les recuits thermiques, les couches ont été analysées par spectroscopie Raman qui a révélé un pic large autour de 480 cm^{-1} spécifique au silicium amorphe (Fig. IV.11). En effet, aux températures de recuit utilisées (450 °C et 550 °C), la durée d'incubation est très longue, jusqu'à 14 h comme il a été montré dans le chapitre 2. De plus, la présence d'hydrogène dans le film tend à augmenter cette durée [Pécz 2004, Mahan 2010] ce qui empêche la formation de germes cristallins pendant nos durées de recuit. Un pic aux alentours de 425 cm^{-1} est visible sur tous les spectres Raman, y compris celui du verre Borofloat 33. Il est propre aux vibrations de flexion du réseau composé de liaisons Si-O-Si dans le substrat de verre [Best 1985].

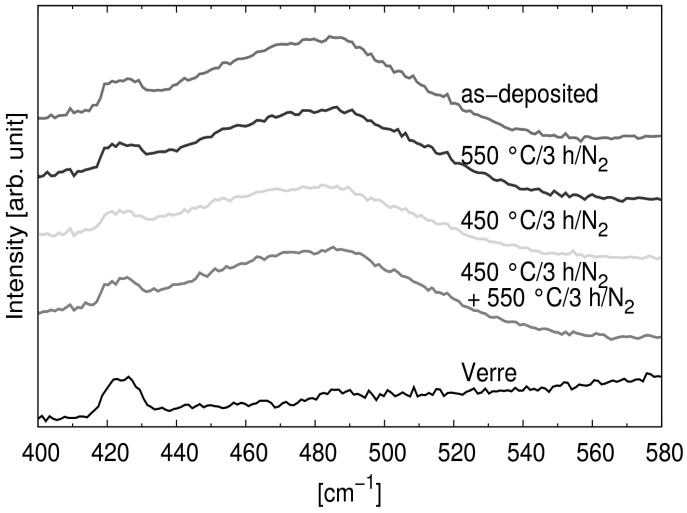


Fig. IV.11 : Spectres Raman des couches de a-Si après dépôt par PECVD et après recuit selon les conditions mentionnées.

IV.2. Irradiation du silicium amorphe

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, la cristallisation consiste en trois étapes : l'incubation, la nucléation et la croissance. Dans cette section, nous nous focalisons sur l'étape de la croissance des grains. Nous montrerons l'influence des paramètres opératoires sur la cristallisation. Les couches recuites au laser ont été principalement caractérisées par microscopie optique en réflexion et en transmission. Ce moyen de caractérisation fournit, par l'aspect visuel des couches, des informations qualitatives sur le procédé de cristallisation par laser continu et sur la morphologie des films irradiés. Des analyses par spectroscopie Raman et par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) ont été également effectuées pour définir la qualité cristalline de la couche, la taille des cristaux mais aussi les défauts structuraux engendrés. Nous distinguerons les défauts macroscopiques (craquelures, ablation, ondulations) des défauts microscopiques (joints de grains, macles, dislocations). Par ailleurs, nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il est possible d'estimer la densité de puissance de cristallisation par des moyens numériques. Cependant, il existe autant de densités de puissance seuils de cristallisation que de paramètres variés. Nous montrerons dans cette partie que ces densités de puissance déterminées ne conduisent pas à la même structure cristalline ; la taille des grains et les défauts structuraux peuvent différer.

IV.2.1. Description du dispositif de recuit laser

Le dispositif pour le procédé de recuit laser continu avec balayage du silicium amorphe est identique à la configuration simulée c'est-à-dire que le laser est maintenu immobile et le substrat se déplace

sous le faisceau laser à l'aide d'une table motorisée, permettant un déplacement suivant deux directions, jusqu'à une vitesse pouvant atteindre 10 cm/s. La focale est réglée à partir des mouvements verticaux du laser. L'irradiation est réalisée sur la face avant, à travers le silicium. Dans le cas où le recuit laser est opéré à une température différente de la température ambiante, le substrat est déposé sur une plaque chauffante. Une plaquette en carbure de silicium (SiC) est utilisée en guise de porte-échantillon pour éviter une contamination métallique de la couche lors de l'irradiation. La figure IV.12 présente une photographie du dispositif d'irradiation laser utilisé et mis au point à IREPA Laser.

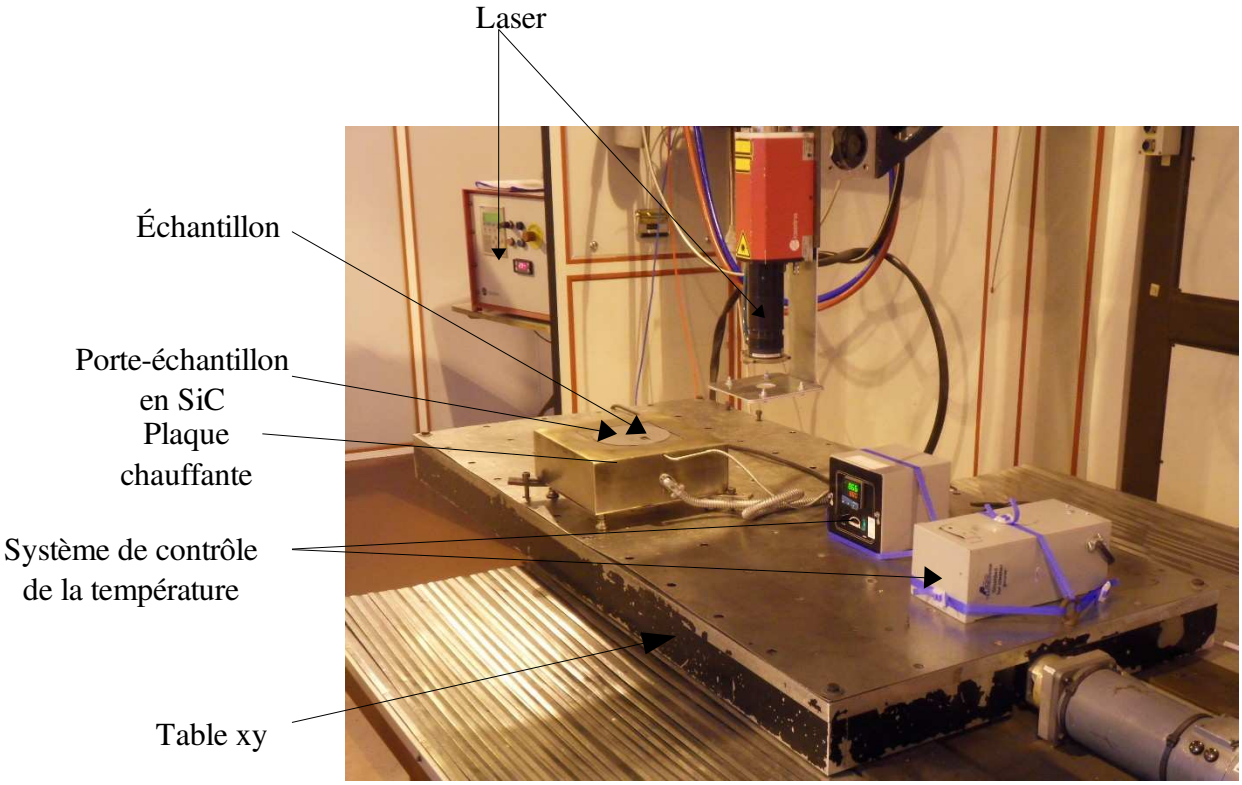


Fig. IV.12 : Photographie du dispositif d'irradiation laser.

IV.2.2. Analyse des couches de a-Si irradiées par laser continu 808 nm

L'image IV.13 présente une photographie d'une région d'un film de silicium amorphe de 360 nm d'épaisseur, irradiée par le faisceau laser continu de profil supposé gaussien (w~200 µm).

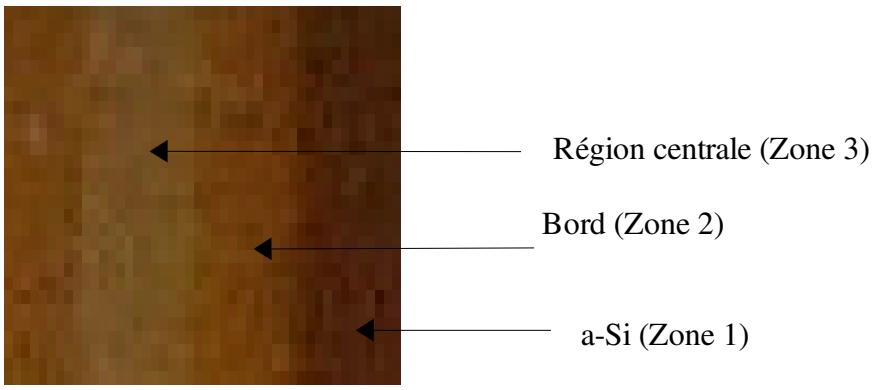
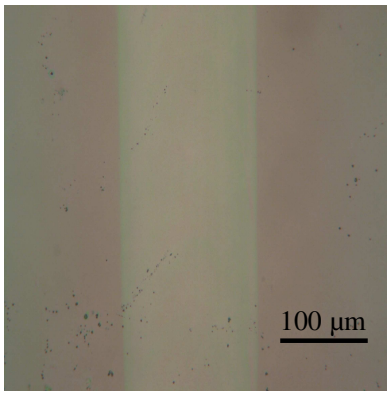


Fig. IV.13 : Photographie d'une région de a-Si PECVD (360 nm) irradiée par le laser continu 808 nm, à une densité de puissance D_0=12.7 kW/cm^2 et à la vitesse de balayage v=4 cm/s.

Sur cette photographie, trois zones se distinguent par leur aspect visuel : une zone caractérisée par une couleur brune identique à celle du silicium amorphe (zone 1), une région de couleur orangeâtre (Zone 2) bordant la région centrale de couleur jaune claire (Zone 3). La couleur orangeâtre est attribuée au silicium cristallisé en phase solide et dont la taille des grains n'excède pas quelques microns voire quelques centaines de nm [Auvert 1981]. Nous supposons donc que cette région est chauffée par les faibles puissances du bord du faisceau laser gaussien mais aussi par conduction thermique de part et d'autre de la région irradiée, d'où l'effet de symétrie observé. La couleur jaune du silicium, dans la région centrale, est quant à elle associée à une cristallisation en phase liquide comme l'ont reporté G. Auvert *et al.* [Auvert 1981]. Ces observations sont nécessaires mais évidemment pas suffisantes pour déduire une possible cristallisation de la couche irradiée. C'est pour ces raisons qu'elles sont complétées par des observations au microscope optique pour apporter des indications quant à la morphologie de la couche.

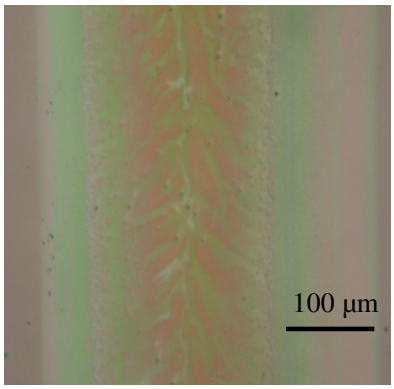
Les images IV.14 a, b, c, d et e montrent les structures observées au microscope optique en réflexion de la surface de films de a-Si PECVD irradiée par différentes densités de puissance, la température du substrat lors de l'irradiation laser étant égale à 700 K et la vitesse de balayage fixée à 4 cm/s.
Sur toutes ces images, quatre zones se distinguent à savoir une zone amorphe, une zone cristallisée en phase solide, une zone irradiée par les bords du faisceau laser une zone centrale cristallisée en phase liquide et présentant diverses apparences en fonction de la densité de puissance laser utilisée se manifestant par :

- Une forte densité de petits cristallites à faible puissance laser (Fig. IV.14a),
- Une ablation du silicium pour les fortes densités de puissance laser (Fig. IV.14d et e) et
- Une structure en chevrons entre les deux configurations précitées, plus marquée et plus large au fur et à mesure que la densité de puissance augmente jusqu'à la limite de l'ablation montrée sur la figure IV.14d.



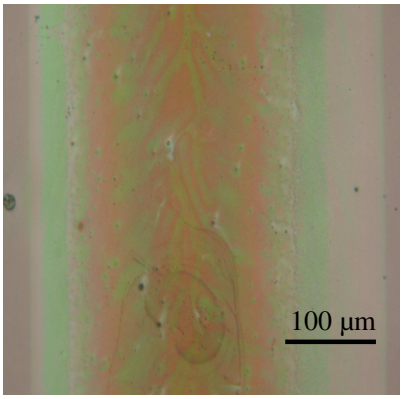
a)

D_0=9.5 kW/cm^2



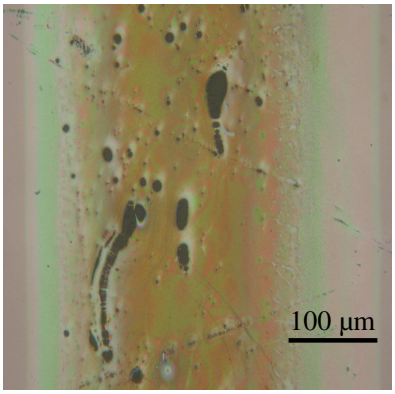
b)

D_0=12.7 kW/cm^2



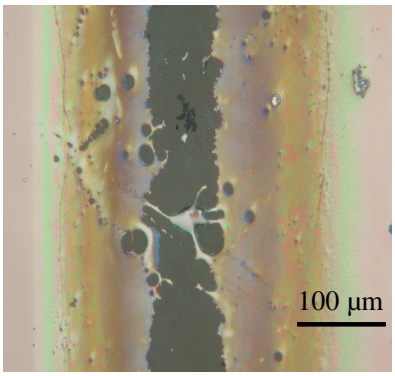
c)

D_0=13.1 kW/cm^2



d)

D_0=13.5 kW/cm^2



e)

D_0=14.3 kW/cm^2

Fig. IV.14 : Images micrographiques en réflexion montrant le changement de structure de la surface d'un film de a-Si PECVD (360 nm d'épaisseur) irradiée au laser (CW-808 nm-Gaussien) en fonction de la densité de puissance laser. La vitesse de balayage est fixée à 4 cm/s.

Le changement de couleur observé peut provenir des interférences induites par les réflexions multiples dans la couche mince de silicium amorphe mais aussi par la diffraction de la lumière illuminant l'échantillon lors des observations au microscope optique. Cette diffraction peut être provoquée soit par une différence en indices de réfraction dans le matériau, soit par une rugosité. Plusieurs auteurs [Auvert 1981, Bensahel 1983, Fork 1996, Andra 1998, Michaud 2006] ont montré que la cristallisation en phase liquide engendre une rugosité de surface. En effet, lors de la resolidification du silicium fondu, la croissance latérale des cristallites vers la région centrale, de masse volumique (2.3 g/cm^3) plus faible que celle du silicium liquide (2.53 g/cm^3), refoule la phase liquide jusqu'à la rencontre entre deux cristallites en croissance. Le silicium fondu contenu entre les deux grains solidifie dans une structure désordonnée sous forme de « pic » comme schématisé sur la figure IV.15 [Fork 1996] formant ainsi les joints de grains.

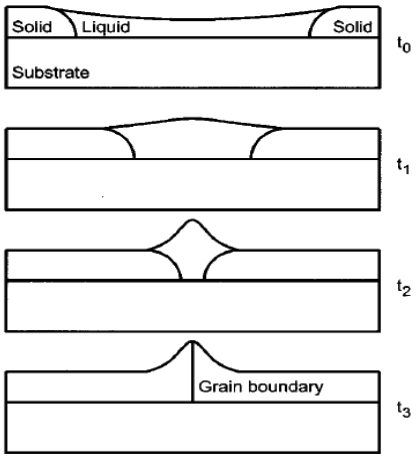


Fig. IV.15 : Schéma de la cristallisation du silicium en phase liquide et formation des joints de grains [Fork 1996].

Auvert *et al.* [Auvert 1981] ont montré que la rugosité de surface peut être utilisée pour distinguer une cristallisation en phase solide d'une cristallisation en phase liquide. Ils ont également montré qu'une forte rugosité de surface est un signe de formation de grains larges qui se produit lorsque les densités de puissance laser sont élevées, proches de la limite d'ablation [Lee 1984, Michaud 2006]. Cette rugosité générée par la différence en densité volumique des phases solide et liquide peut aussi être due à une différence en indice optique entre les cristallites et les joints de grains. En effet, les joints de grains sont des régions fortement désordonnées qui ont des propriétés physiques (notamment les propriétés optiques) similaires à celles du silicium amorphe. Une différence en indice de réfraction entre les cristallites et les joints de grains peut provoquer une différence de phase de la lumière réfléchie et donc la formation du contraste sur les images observées au microscope optique.

La structure en chevrons (Fig. IV.14b, c, et d) ne se produit qu'à partir d'une certaine valeur de densité de puissance laser. Cette valeur correspond à la densité de puissance seuil de cristallisation

définie dans le chapitre III pour laquelle la température maximale atteinte dans le matériau est la température de cristallisation du silicium T_{mc}. En dessous de ce seuil, le silicium amorphe cristallise en phase solide ou en phase liquide (Fig. IV.14a), en très petits cristallites à cause d'une densité importante de sites de nucléation formés dans la région centrale et favorisée par un refroidissement rapide (cf. chapitre II). L'avantage de monter très haut en température dans le matériau, jusqu'à la limite de l'ablation (Fig. IV.14d), permet de réduire la nucléation dans la région centrale et au bord qui ne débute qu'à une température de 200 K en-dessous de la température seuil de cristallisation en phase liquide (Fig.II.3b). Une faible densité de nucléus au bord est formée et permet une croissance latérale en larges grains vers la région centrale. Par ailleurs, nous remarquons que la largeur de la zone cristallisée augmente avec la densité de puissance. Cela signifie que la longueur de diffusion thermique dans cette direction augmente avec la puissance du laser, la largeur du faisceau incident restant inchangée. À la limite de l'ablation, une ablation locale du silicium peut se produire comme nous pouvons le remarquer sur l'image IV.14d.

Dans ce paragraphe, nous avons utilisé les informations fournies par les analyses micrographiques pour définir l'influence de la densité de puissance laser. Ces informations nous ont également permis d'identifier la structure morphologique à atteindre lors du procédé de cristallisation à l'aide d'un laser continu, à savoir une cristallisation dans une structure en chevrons, obtenue pour des densités de puissance laser proche du seuil d'ablation. Dans la suite, nous nous limiterons à cette structure morphologique qui peut être obtenue avec différentes conditions mais néanmoins, avec des améliorations ou des imperfections.

Des analyses Raman ont été réalisées sur les différentes couches de la figure IV.14. Les analyses ont été effectuées sur trois des quates régions (la quatrième région correspondant au silicium amorphe) définies précédemment que nous rappelons ici :

- Les zones caractérisées par une couleur typique à une cristallisation en phase solide dont nous supposons être chauffées par diffusion thermique vu la largeur de la trace laissée après le passage du laser par rapport à celle du faisceau (Zone A),
- La région constituée de petits cristallites au bord de la région irradiée (Zone B),
- L'intérieur de la région irradiée composée de grains en chevrons (Zone C).

L'objectif est de donner des informations quant à la microstructure de ces différentes zones. Les spectres des phases amorphe et monocristalline, centrés à 480 cm^{-1} et 520 cm^{-1}, respectivement sont indiqués pour comparaison.

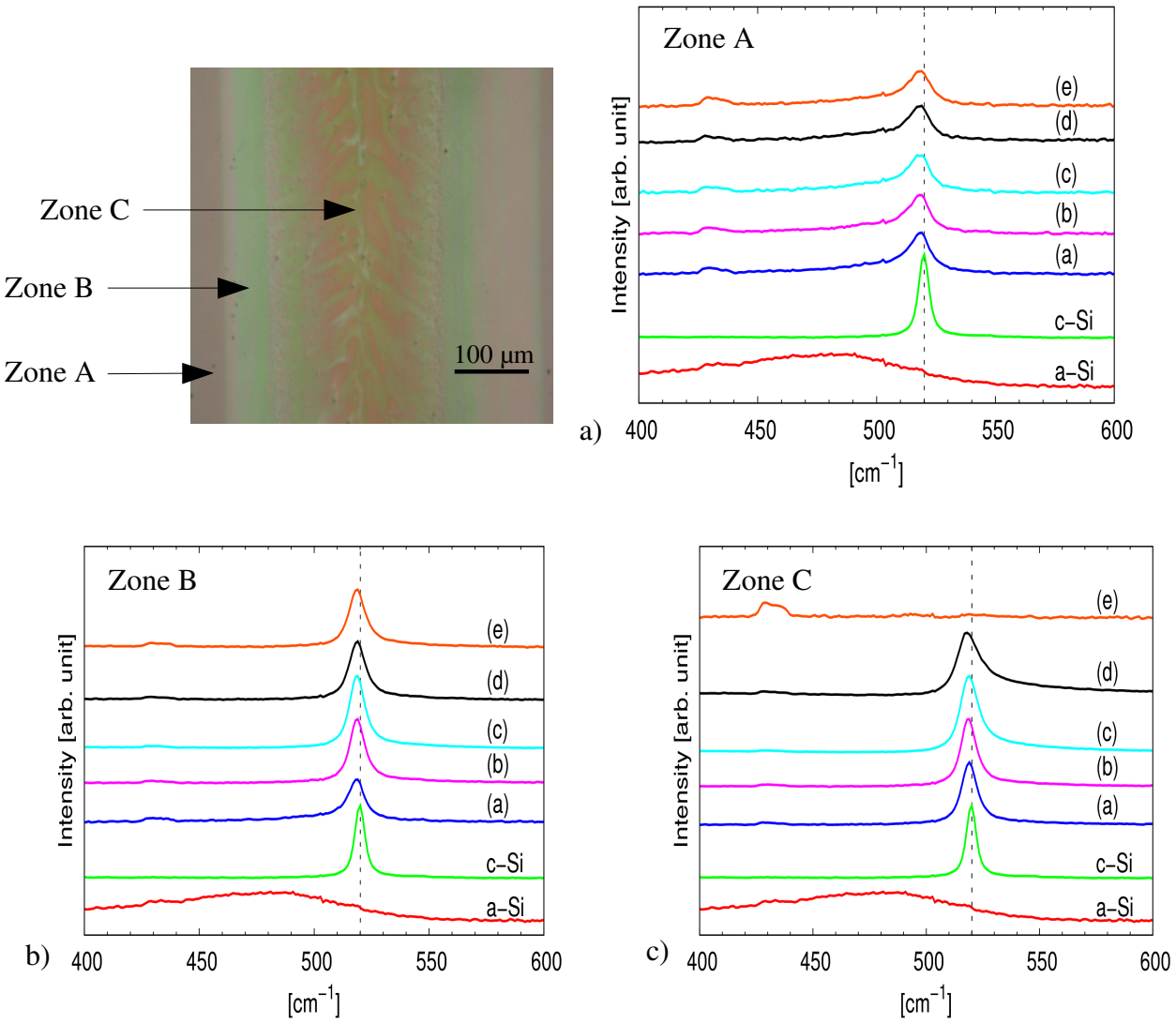


Fig. IV.16 : Spectres Raman du silicium amorphe PECVD irradié à différentes densités de puissance laser, pour une vitesse de balayage de 4 cm/s et une température de substrat T_0=700 K, a) dans les régions périphériques de la ligne laser, b) au bord de la zone irradiée et c) dans la zone à chevrons. Les densités de puissance d'irradiation sont indiquées sur la figure IV.14.

Sur la figure IV.16a (Zone A), tous les spectres du silicium irradié à différentes densités de puissance laser sont quasi-similaires et asymétriques vers les basses fréquences, contrairement aux spectres des figures IV.16b (Zone B) et IV.16c (Zone C) où les pics sont symétriques excepté au seuil d'ablation dans la zone C où une asymétrie vers les grandes fréquences est observée. L'asymétrie vers les basses fréquences indique une contribution simultanée des états amorphe et cristallin résultant probablement d'une cristallisation en phase solide dans la matrice amorphe. L'asymétrie vers les fréquences élevées, observée au seuil d'ablation, peut provenir de l'interaction des phonons optiques avec une concentration importante de trous [Cerdeira 1973, Nickel 2003]. Ces trous peuvent être générés par une forte diffusion d'atomes de bore du verre borosilicate vers le silicium fondu selon le principe de Fano, à cause du chauffage à très haute température du substrat

de verre. Un pic Raman symétrique signifie que tout le silicium a cristallisé. À l'ablation, aucun pic n'est détecté. Le décalage de pics vers les faibles fréquences (~516.5 cm^{-1} dans le cas de la figure IV.16a et ~517 cm^{-1} dans le cas des figures IV.16b et IV.16c) par rapport à la position du pic du silicium monocristallin indique la présence de contraintes de type tractif au sein de la couche. Ce type de contrainte est souvent observé dans les couches de silicium cristallisées par laser et les raisons avancées sont diverses parmi lesquelles : les contraintes thermiques générées par la différence en coefficient d'expansion thermique entre le substrat et la couche de silicium [Lyon 1981], la réduction du volume du matériau après cristallisation (le silicium polycristallin étant plus dense que le silicium amorphe) [Nickel 2003], la température de dépôt du silicium amorphe [Higashi 2001] et une présence de défauts dans la structure cristalline tels que les joints de grains [Jawhari 2000]. Cette dernière raison signifie que plus les dimensions des cristallites formés seront faibles, plus la densité de joints de grains sera importante et plus le pic du silicium cristallisé sera décalé vers les basses fréquences. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur des pics a été déterminée à partir d'un ajustement des pics Raman par une fonction mathématique gaussienne-lorentzienne. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous pour la région centrale (Zone C).

Échantillon	a-Si	c-Si	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
FWHM [cm^{-1}]	46.5	5.2	7.7	6.7	6.5	7	-
Position [cm^{-1}]	480	520	516.6	517	516.8	516.6	-

Tab. IV.5 : Caractéristiques des pics Raman (largeur à mi-hauteur et fréquence de vibration) du silicium polycristallin mesurés au centre de la zone irradiée en fonction de la densité de puissance. Les informations concernant le a-Si et le silicium monocristallin sont indiquées pour comparaison.

Cette méthode de caractérisation permet une indication qualitative quant à la taille des grains formés et à la présence de défauts structuraux [Jawhari 2000]. Lorsque les grains formés sont très petits, les pics Raman sont larges. L'élargissement des pics est dû à une réduction de la longueur de vie des phonons à cause de la présence d'une forte densité de joints de grains. La largeur des pics diminue au fur et à mesure qu'on s'approche de l'intérieur de la région irradiée, signifiant ainsi l'augmentation de la taille des grains et la réduction des défauts. Au sein d'une même région, cette largeur décroît avec l'augmentation de la densité de puissance laser jusqu'au seuil d'ablation. Cela signifie que la taille des cristallites augmente avec la densité de puissance laser, ce qui corrobore les observations micrographiques.

Les analyses Raman ont permis d'indiquer si la couche de silicium amorphe est cristallisée après le recuit laser et la présence de contraintes. Cependant, elles ne permettent pas d'évaluer la taille des cristallites ni le type de défauts à l'origine des contraintes formées. Il convient alors de présenter quelques résultats EBSD afin d'élucider ces derniers points.
Les échantillons n'ont subi aucune préparation spécifique avant les analyses EBSD. Toutefois, un léger traitement de dilatation a été réalisé pour mieux distinguer les joints de grains. Les figures

IV.17a et IV.17b montrent les cartographies d'orientation d'un film de silicium amorphe PECVD de 360 nm d'épaisseur, cristallisé selon les couples densité de puissance - vitesse D_0=10.1 kW/cm^2 - v=3 cm/s et D_0=20.7 kW/cm^2 - v=9 cm/s respectivement, pour une température de substrat de 700 K.

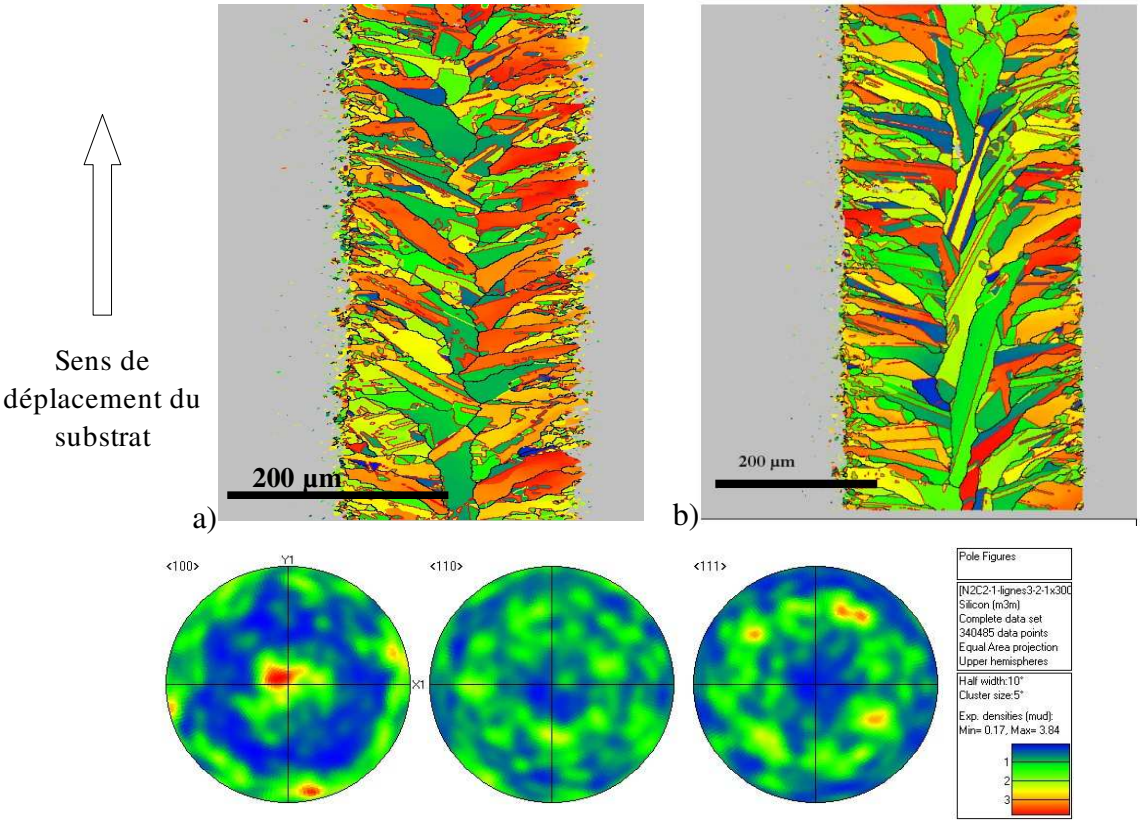


Fig. IV.17 : Cartographie d'orientation d'un film de silicium amorphe PECVD cristallisé selon les conditions a) D_0=10.1 kW/cm^2 - v=3 cm/s et sa figure de pôle correspondante, et b) D_0=20.7 kW/cm^2 - v=9 cm/s, à une température de substrat T_0=700 K.

Ces figures indiquent l'orientation cristallographique de chaque grain et permet leur distinction et la détermination de leur taille. Les figures montrent un aspect similaire à celui observé au microscope optique. Cependant, les couleurs observées dans les deux méthodes de caractérisation ne révèlent pas les mêmes informations. En effet, si les couleurs observées au microscope optique proviennent probablement d'une différence en indice de réfraction et d'une rugosité de surface, les couleurs de l'EBSD indiquent l'angle entre la normale à l'échantillon z et la direction <100> des grains la plus proche de z. Cet angle est compris entre 0° (en rouge) et 56° (en bleu). Ainsi, les grains colorés en rouge ont leur direction <100> parallèle à la normale z. Nous pouvons remarquer qu'aucune orientation ne se distingue de façon absolue par rapport aux autres et la figure de pôle indique une densité de grains avec l'orientation <100> égale à 3.84. Cette dernière valeur indique une texturation moyenne de la couche, une valeur comprise entre 1 et 2 indiquant une faible texturation cristalline et une valeur supérieure à 10 à une forte texturation. Cependant, les couleurs rouge et orange sont celles qui apparaissent le plus au bord et les couleurs bleue et verte au centre. Les bords des régions

irradiées sont occupés par des petits cristallites et le centre par des grains allongés de quelques centaines de microns sur quelques dizaines de microns de large. Cette structure traduit le principe de la cristallisation par laser continu associé à un balayage qui consiste en deux croissances : une croissance épitaxiale latérale en phase liquide à partir des germes cristallins formés en bordure des régions irradiées et une croissance longitudinale par tirage du front de cristallisation à l'aide du balayage laser. Cette dernière se produit dans le sens de balayage laser, là où la fusion permet le maintien du front de cristallisation. Dans notre cas où c'est le substrat qui se déplace sous le faisceau laser, la croissance a lieu dans le sens opposé au déplacement puisque comme nous avons montré dans le chapitre II, les deux configurations (balayage laser et déplacement du substrat) doivent être de sens opposé pour produire le même profil thermique.

La croissance longitudinale concerne les grains latéraux formés aux bords mais aussi les grains dont la nucléation a débuté au centre et dont la croissance s'opère également par épitaxie. D'après la figure IV.17, cette croissance longitudinale n'a pas lieu pour toutes les vitesses de balayage. Pour les faibles vitesses (v=3 cm/s), le tirage du front de cristallisation dans la direction de balayage est presque inexistant et la croissance latérale prédomine. En effet, comme nous avons pu le constater sur la figure III.5a, les faibles vitesses de balayage induisent des gradients thermiques élevés dans le sens de déplacement alors que les vitesses élevées induisent au contraire de faibles gradients thermiques. Notons que les simulations réalisées dans le chapitre III ne concernent pas directement les résultats cités ici puisque, comme nous l'avons signalé, des simplifications ont été considérées afin d'alléger les calculs sans compromettre l'évolution thermique d'une manière générale en fonction des différents paramètres opératoires. Une différence spatiale du lieu de nucléation est provoquée ; pour les faibles vitesses de balayage, la nucléation débute dans une région proche de la zone irradiée par le laser alors que pour les vitesses élevées, la nucléation débute loin de la zone irradiée, favorisant ainsi l'allongement des grains d'où la différence en taille des grains dans cette direction. La chaleur latente libérée au cours de la cristallisation peut provoquer une montée locale de la température, surtout pour les faibles vitesses de balayage pour lesquelles la chaleur est faiblement diffusée. Cela pourrait se manifester, pour ces faibles vitesses, par une solidification plus lente que le balayage laser et la rupture du front de cristallisation dans la direction de déplacement du substrat.

Dans la croissance latérale, la taille des grains est limitée par la densité de nucléus formés. À température égale, la densité de nucléus est plus importante pour les durées d'irradiation élevées (faibles vitesses de balayage) que pour les faibles durées d'irradiation (vitesses de balayage élevées) [Köster 1978]. La largeur des grains se trouve limitée par la rencontre entre deux cristallites en croissance latérale ou initiés au centre.

Les grains obtenus pour v=9 cm/s sont allongés et sont alignés parallèlement à la direction de balayage grâce à la croissance dans cette direction. Cela laisse supposer que la taille des grains augmente avec la vitesse de balayage. Néanmoins, un seuil maximal de vitesse existerait pour lequel les durées d'irradiation seraient similaires à celles des lasers à excimères. Pour cette vitesse, une

forte nucléation serait générée à cause d'un refroidissement rapide du matériau. Nous n'avons pas pu explorer cette vitesse maximale car nous avons été limités par la puissance maximale du laser ainsi que la vitesse de déplacement de la table xy. Dans le meilleur des cas, le front de cristallisation peut s'étendre jusqu'à plusieurs centaines de µm de long.

La figure IV.18 présente les défauts de la structure cristalline des couches de a-Si PECVD cristallisées dont leur cartographie d'orientation est montrée sur la figure IV.17, à savoir les joints de grains en trait noir et les joints de macle type $\Sigma 3^n$; en rouge pour les Σ3, en jaune pour les Σ9 et en vert pour les Σ27.

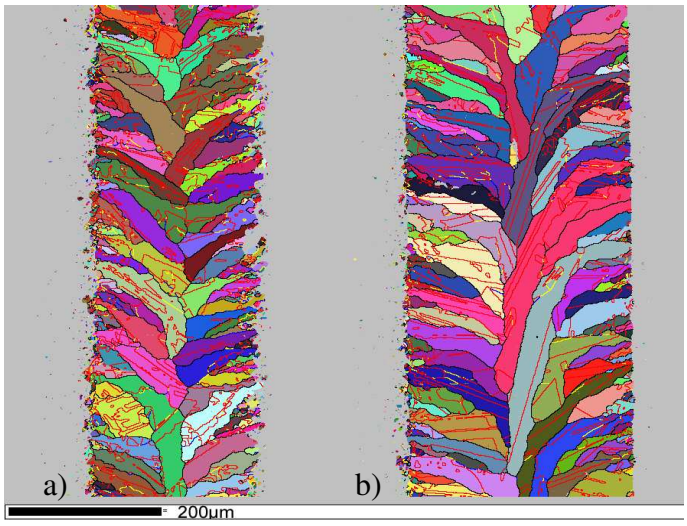


Fig. IV.18 : cartographie des joints de grains (trait noir) et des joints de macle type $\Sigma 3^n$ (Σ3 en rouge, Σ9 en jaune et Σ27 en vert) d'un film de a-Si PECVD cristallisé selon les conditions a) D_0=10.14 kW/cm^2 - v=3 cm/s et b) D_0=20.7 kW/cm^2 - v=9 cm/s, à une température du substrat T_0=700 K.

Cette figure montre que les joints de macle les plus nombreux sont les Σ3 avec une concentration égale à 41 %, déterminée à partir du logiciel ARPGE [Cayron 2011]. Quelques joints de macle de type Σ9, Σ27 et Σ81 sont observés mais leur densité est très faible ~3.9 %, 1.1 % et 0.2 %, respectivement. Nous remarquons que la couche cristallisée avec la faible vitesse de balayage (3 cm/s) présente plus de joints de grains, les cristallites formés étant moins larges. De plus, ces grains possèdent une densité importante de défauts intragranulaires. La figure montre que certains grains centraux ne sont pas liés aux grains périphériques par des joints de macle, ce qui confirme la formation de nucléus au centre de la région irradiée et dont leur croissance par épitaxie évolue dans le sens opposé au déplacement du substrat. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I, les joints de macle Σ3 sont inactifs électriquement. Leur présence dans la couche provoque la subdivision des grains en plusieurs cristallites. La figure IV.19 montre une reconstruction des grains en s'affranchissant des joints de macle, réalisée avec le logiciel ARPGE. Sur cette figure, nous pouvons distinguer les grains dont les nucléus ont été formés aux bords de ceux dont la nucléation a été initiée au centre.

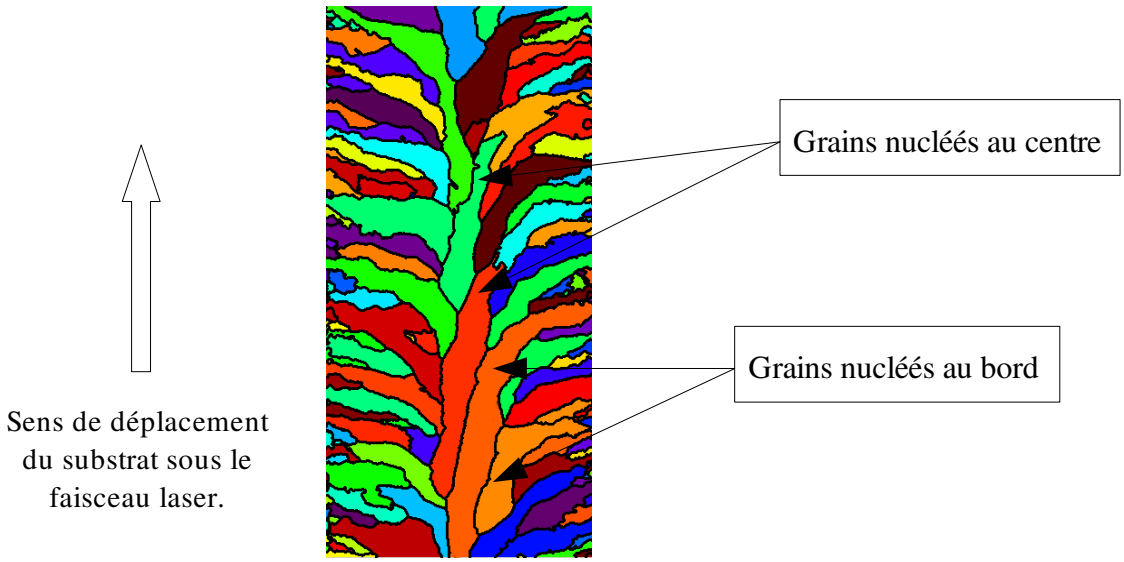


Fig. IV.19 : Reconstruction des grains avec abstraction des joints de macle du film de a-Si PECVD cristallisé selon les conditions D_0=20.7 kW/cm^2 - v=9 cm/s, à une température du substrat T_0=700 K. Les couleurs sont aléatoires.

La figure IV.20 montre une cartographie d'orientation d'une couche de silicium amorphe déposée par EBE, d'épaisseur de 100 nm, cristallisée au laser selon les conditions D_0=53.8 kW/cm^2 - v=7 cm/s, pour un substrat à température ambiante. Les grains sont moins larges que dans le cas précédent des films de silicium amorphe PECVD cristallisés à cause de l'épaisseur du film. En effet, dans les films fins, la vitesse de refroidissement est plus rapide, entraînant la formation d'une densité plus importante de nucléus [Dassow 2000, Nerding 2001, Nerding 2002]. La cartographie d'orientation montre que les grains sont préférentiellement rouges et donc orientés parallèlement à la normale à l'échantillon, z. La figure de pôle indique que la densité de ces grains est égale à 21.77 impliquant une forte texturation <100>.

La figure IV.21 montre une présence de joints de macle Σ3, mais de densité moins importante que les films PECVD. Cela peut provenir de la méthode d'élaboration du silicium amorphe et de la différence en densité des deux matériaux. Rappelons que le film PECVD contient une porosité non négligeable.

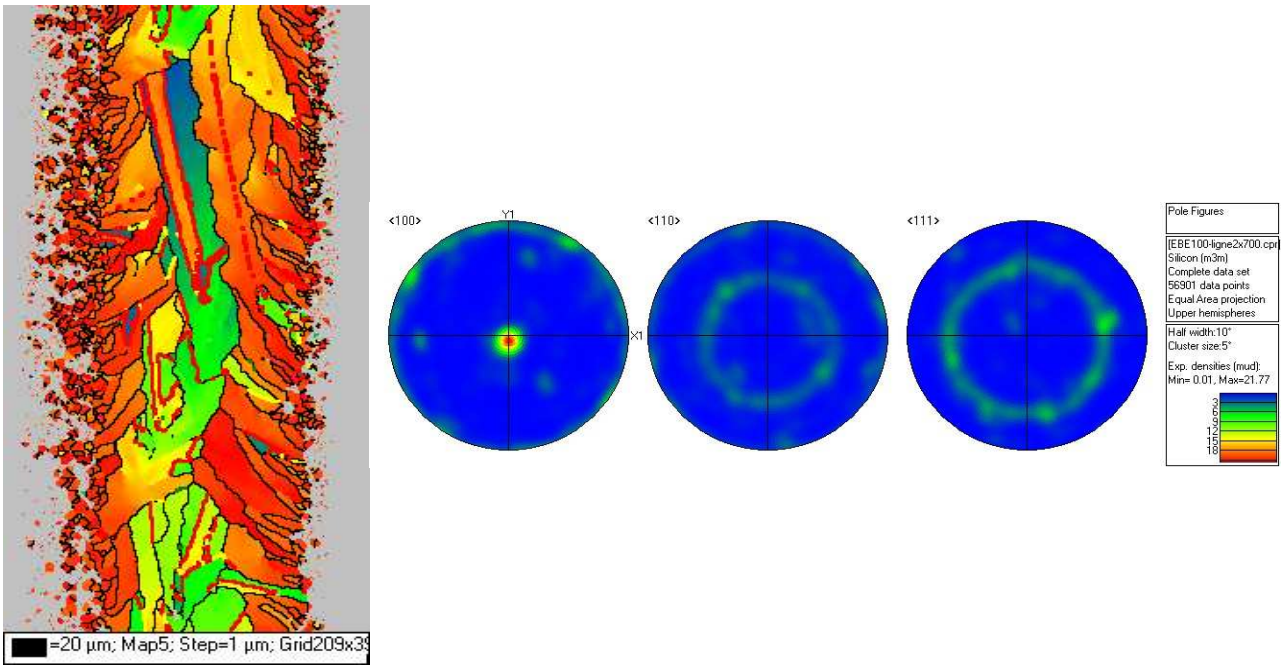


Fig. IV.20 : Cartographie d'orientation d'un film de a-Si EBE cristallisé selon les conditions D_0=53.8 kW/cm^2 - v=7 cm/s et sa figure de pôle correspondante, à une température de substrat T_0=300 K.

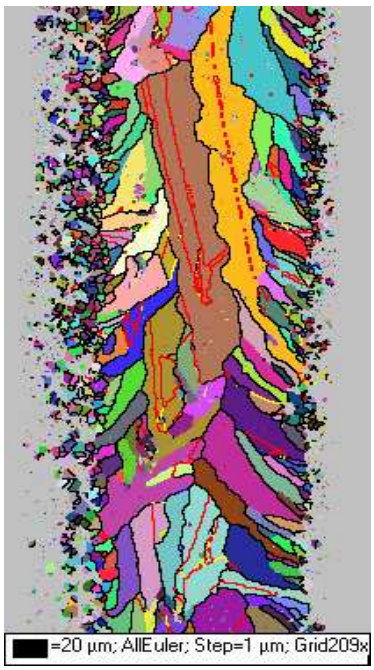


Fig. IV.21 : cartographie des joints de grains (trait noir) et des joints de macle type $\Sigma 3^n$ (Σ3 en rouge, Σ9 en jaune et Σ27 en vert) d'un film de a-Si EBE cristallisé selon les conditions D_0=53.8 kW/cm^2 – v=7 cm/s, à une température de substrat T_0=300 K.

Cette technique d'analyse nous a permis de montrer que la croissance latérale à partir des bords des régions irradiées conduit à une texture <100>. Cette texture est perdue à cause de la croissance longitudinale des grains initiés soit aux bords, soit à l'intérieur de la région irradiée et des joints de macle qui en découlent. L'affaiblissement de la texture à cause des joints de macle est un phénomène courant dans les matériaux cubiques à faible énergie d'empilement [Cayron 2007, Cayron 2011]. Par ailleurs, les films de silicium EBE contiennent moins de défauts intragranulaires après cristallisation contrairement aux films de silicium PECVD. Nous pensons que cette différence provient de la porosité des couches, présente dans les films PECVD et probablement pas dans les couches EBE.

Nous avons également effectué des analyses par microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale des couches afin de détecter la présence de défauts éventuels. Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que les couches déposées par PECVD avec la recette développée dans le cadre de ce travail contiennent une quantité non négligeable de microcavités. Ces dernières ne sont pas annihilées lors du recuit thermique pour la désorption de l'hydrogène. Après l'irradiation laser, le silicium amorphe est cristallisé en larges grains, dans une structure en chevrons, comme nous l'avons montré par les observations micrographiques et les analyses EBSD. Cependant, dans les régions où sont localisées les microcavités, les cristallites formés sont séparés les uns des autres non pas par les joints de grains mais par ces microcavités situées en profondeur (Fig. IV.22a). La figure IV.22b montre une vue en coupe transversale d'une couche déposée par EBE et cristallisée par irradiation laser. Contrairement au cas des couches déposées par PECVD, les couches EBE ne comportent pas de micropores. Les cristallites formés sont aussi larges que ceux dans les films PECVD.

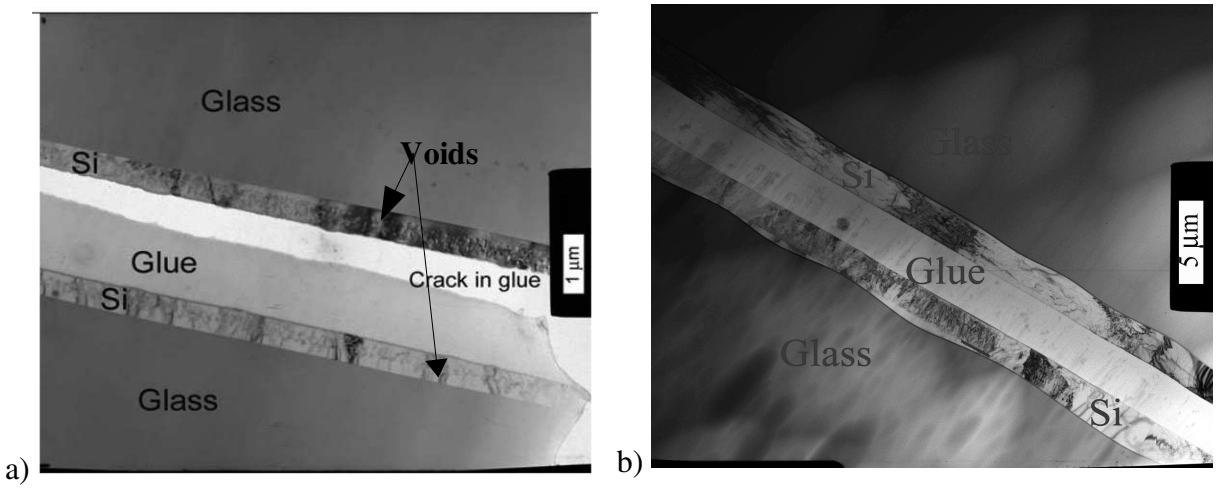


Fig. IV.22 : Coupe transversale vue au microscope électronique en transmission en champ clair a) d'une couche de a-Si déposée par PECVD et b) d'une couche déposée par EBE, après cristallisation par irradiation laser [HIGH-EF].

IV.2.3. Influence des paramètres opératoires

a) Température du substrat

Dans le chapitre III, nous avons montré qu'au seuil d'ablation, le substrat de verre est soumis à sa température de ramollissement pendant une durée deux fois plus longue que la durée pendant laquelle le silicium amorphe reste en phase de fusion (Fig. III.7). Cela signifie que lors du refroidissement, le silicium fondu serait cristallisé pendant que le substrat de verre serait encore ramolli. Alors que la dilatation thermique dans le silicium en phase de cristallisation serait stabilisée, celle du substrat de verre continuerait à évoluer en fonction de la température. Des contraintes thermiques peuvent apparaître à l'interface entre les deux matériaux se manifestant par des craquelures comme illustré sur la figure IV.23 montrant une couche de silicium amorphe PECVD cristallisée après recuit laser. Pour les gradients thermiques trop élevés, un décollement de la couche solidifiée peut survenir [Michaud 2004].
Cette différence en vitesse de refroidissement provient de la conductivité thermique des deux matériaux (plus faible pour le substrat de verre cf. chapitre II).

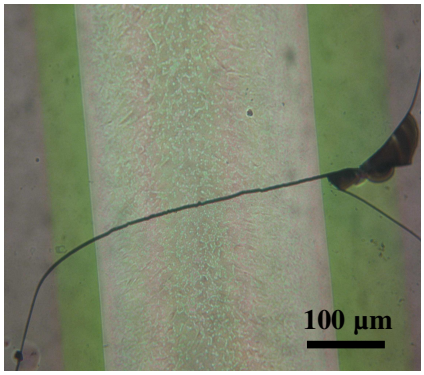


Fig. IV.23 : Image micrographique en réflexion d'un film de a-Si PECVD de 360 nm cristallisé par laser continu. La température du substrat est T_0=300 K.

Les solutions possibles permettant de réduire cette dégradation sont le chauffage du substrat et/ou l'utilisation d'une configuration multicouche telle que l'intégration d'une couche barrière en oxyde. Ce dernier matériau est doté d'un point de fusion très élevé (1989 K) et d'une conductivité thermique assez faible, faisant de lui un isolant thermique. Cela peut empêcher une diffusion thermique excessive vers le substrat de verre si son épaisseur est choisie de façon adéquate.
Dans cette étude, nous avons opéré un chauffage du substrat lors du recuit laser, à des températures proches de la température de contrainte du substrat de verre (~790 K [Schott]). Le chauffage permet de réduire les gradients thermiques et les défauts pouvant en découler [Lee 1998, Van Der Wilt 2000, Pécz 2005]. Par ailleurs, comme l'absorption du silicium amorphe est faible dans l'infrarouge, de fortes puissances laser sont nécessaires pour induire le chauffage du film. Le chauffage du substrat lors de l'irradiation permet de réduire les puissances laser nécessaires pour la

cristallisation en chevrons. Il permet également d'exploiter des vitesses élevées de balayage qui étaient inaccessibles à cause de la puissance nominale du laser (P_{max}=150 W), surtout pour les films très fins.

b) Épaisseur du silicium amorphe et vitesse de balayage

Différentes épaisseurs de a-Si ont été considérées pour la cristallisation par recuit laser continu. Ces épaisseurs ont été choisies en fonction de la figure II.11 pour permettre de faibles pertes du faisceau laser par réflexion et ainsi optimiser l'absorption. La température du substrat est fixée à 790 K pour les raisons citées dans le paragraphe précédent. Pour chaque épaisseur, le couple vitesse-densité de puissance laser est varié jusqu'à l'obtention de la structure morphologique « idéale » définie précédemment. La figure IV.24 montre la variation de la densité de puissance permettant cette structure, obtenue expérimentalement, en fonction de l'épaisseur et de la vitesse de balayage.

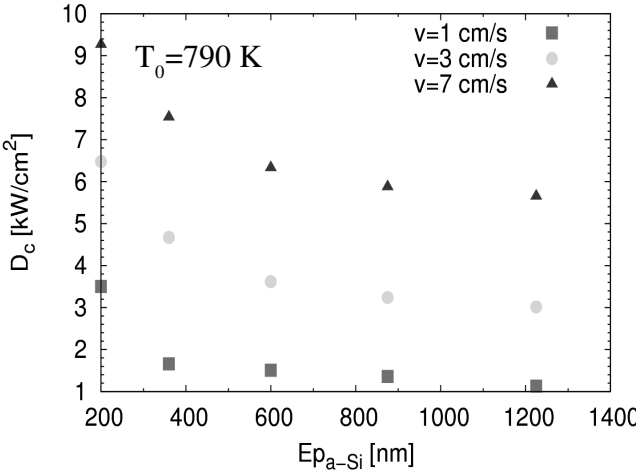
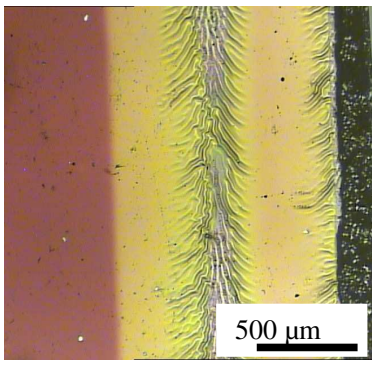


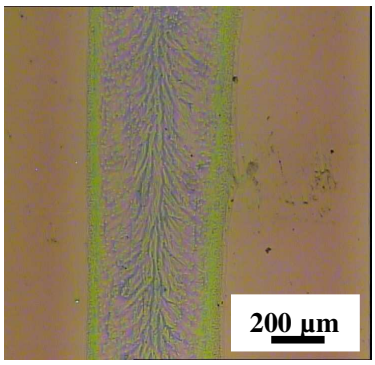
Fig. IV.24 : Variation de la densité de puissance de cristallisation montrant la structure en chevrons en fonction de l'épaisseur du a-Si et de la vitesse de balayage. Valeurs obtenues expérimentalement à T_0=790 K.

Cette figure indique que plus l'épaisseur du film de a-Si est élevée, plus la densité de puissance de cristallisation en chevrons est réduite. Cela est dû à l'accroissement de l'absorption du faisceau laser dans les films épais (cf. propriétés optiques dans chapitre II). La figure montre également qu'aux faibles vitesses de balayage, la densité de puissance est faible et ce, pour toutes les épaisseurs. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, les faibles vitesses de balayage induisent de longues durées d'irradiation (Eq. III.3) pendant lesquelles le a-Si est chauffé. Par ailleurs, les densités de puissance laser n'oscillent pas avec l'épaisseur du a-Si puisque les épaisseurs retenues pour la cristallisation présentent toutes un minimum de réflexion.
Les images micrographiques en transmission de la figure IV.25 montrent la cristallisation en chevrons du a-Si PECVD pour quelques épaisseurs, en fonction de la vitesse de balayage considérée et une largeur de faisceau laser w=600 µm. Le substrat est maintenu à T_0=790 K lors du recuit laser.

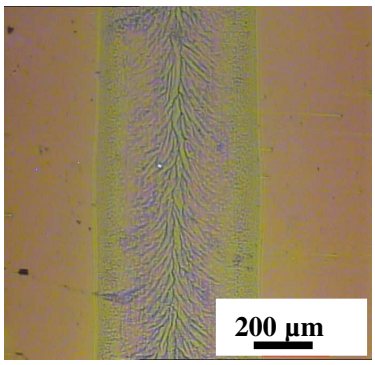
a) a-Si (PECVD) de 200 nm d'épaisseur



D_0=3.5 kW/cm^2, v=1 cm/s

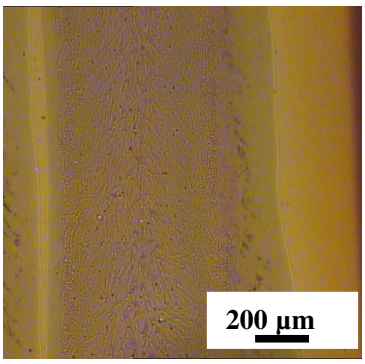


D_0=6.4 kW/cm^2, v=3 cm/s

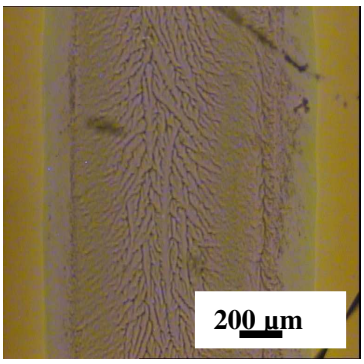


D_0=11.71 kW/cm^2, v=7 cm/s

b) a-Si (PECVD) de 360 nm d'épaisseur

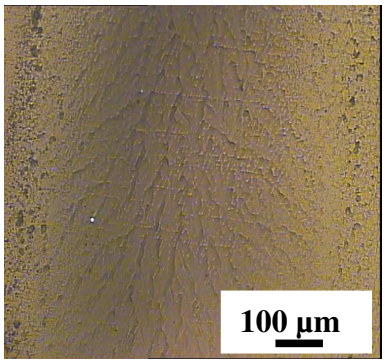


D_0=4.73 kW/cm^2, v=3 cm/s



D_0=9.87 kW/cm^2, v=7 cm/s

c) a-Si (PECVD) de 1200 nm d'épaisseur



D_0=7.24 kW/cm^2, v=7 cm/s

Fig. IV.25 : Images micrographiques en transmission montrant une structure en chevrons après irradiation par laser continu d'un film de a-Si de différentes épaisseurs : a) 200 nm, b) 360 nm et c) 1200 nm. Le couple densité de puissance laser-vitesse de balayage permettant la structure y est indiqué à T_0=790 K.

Selon les observations micrographiques, nous pouvons remarquer que pour une même vitesse de balayage, la taille des grains augmente lorsque l'épaisseur du film de a-Si augmente [Park 2006]. Nous n'avons malheureusement pas pu quantifier cet accroissement de la taille des grains. Cet élargissement des grains avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche peut s'expliquer à travers la vitesse de refroidissement [Dassow 2000, Nerding 2001, Nerding 2002]. En effet, il a été montré que la vitesse de refroidissement est plus rapide dans les films minces que dans les films épais. Cela entraîne donc des vitesses élevées de nucléation dans ces films minces et une densité importante de sites de nucléation, limitant ainsi la croissance en larges grains.
Par ailleurs, nous remarquons que la largeur de la zone cristallisée en chevrons augmente avec la vitesse de balayage. En effet, pour une vitesse élevée, une densité de puissance laser plus importante est nécessaire. Cette augmentation de la densité de puissance induit, dans la direction transversale à celle du balayage, une augmentation de la longueur de diffusion et par conséquent un élargissement de la zone affectée thermiquement. Dans cette direction où seule la diffusion thermique par conduction se produit, l'équation de la chaleur a pour expression :

$$Q = \nabla(-k \nabla T) \qquad \text{Eq. IV.7}$$

Une augmentation de la source thermique Q provoque une diffusion thermique importante dans cette direction, le signe moins étant utilisé pour spécifier le sens de la diffusion de chaleur (températures élevées vers les températures les plus faibles).

Pour un balayage à très faible vitesse (v=1 cm/s), l'apparence de la surface du film de a-Si est différente de celle des autres films irradiés à des vitesses plus élevées. Des espèces d'ondulation sont formées principalement en bordure des passages laser (Fig. IV.26).

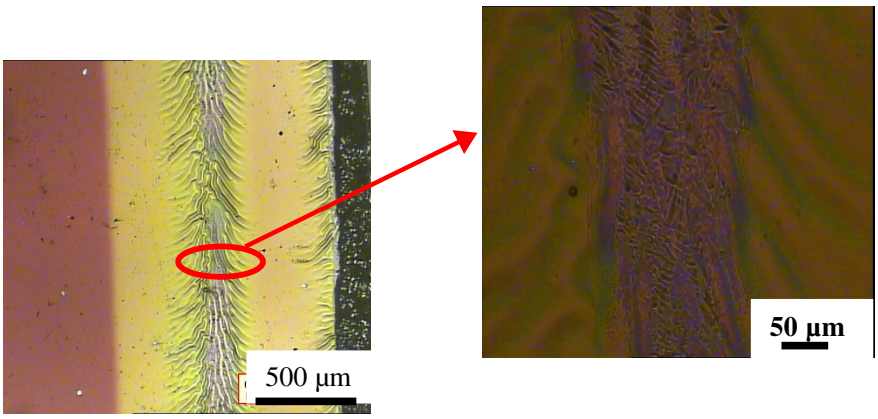


Fig. IV.26 : Image micrographique en transmission d'une région de a-Si PECVD irradiée à la densité de puissance laser D_0=3.5 kW/cm^2 et une vitesse de balayage v=1 cm/s, la température du substrat maintenue à T_0=790 K.

Ces ondulations produisent une rugosité de surface de la couche irradiée comme nous pouvons le constater sur la figure IV.26. Néanmoins, cette rugosité est différente de celle découlant de la croissance des cristallites due à la différence en densité volumique entre le silicium fondu et le silicium solide. Dans le cas étudié précédemment, les « pics » formés correspondaient aux joints de grains et les observations au microscope optique et les analyses EBSD ont montré que leur largeur est de l'ordre de quelques distances interatomiques. Dans ce cas-ci, les « pics » formés sont très larges de quelques dizaines de microns. Plusieurs études ont été menées pour expliquer l'origine de ces ondulations. Certains auteurs [Leamy 1978, Combescot 1984] les ont défini comme des vagues périodiques, espacées les unes des autres par une distance $L = n\lambda/(1 \pm \sin\theta)$, avec n l'indice de réfraction du matériau, λ la longueur d'onde du laser, et θ l'angle d'irradiation du faisceau laser incident, mesuré à partir de la normale à la surface. Pour ces auteurs, ces vagues observées sont dues à aux interférences entre le faisceau laser incident et les faisceaux réfléchis par le matériau ou encore par la diffraction du faisceau laser incident par différentes imperfections à la surface telles que des particules de poussière ou des rayures à la surface du matériau. Ces interférences modifient la réflexion et l'absorption du faisceau et par conséquent, induisent un chauffage non-uniforme du matériau et plus particulièrement, le silicium liquide qui possède un coefficient de réflexion plus élevée que le silicium solide. Il s'ensuit alors une alternance de bandes solides et de bandes liquides au seuil de fusion qui, lors du refroidissement, produisent les ondulations.

En ce qui nous concerne, nous supposons que ce sont des ondes capillaires produites par effet Marangoni thermique tel qu'il a été annoncé par [Anthony 1977, Ostrach 1981, Gugliotti 2004]. Cet effet se produit en présence d'un gradient de tension de surface généré par une différence de température qui provoque un écoulement de matière liquide des zones de faible tension vers les zones de forte tension. En effet, la tension de surface d'un liquide dépend de la température et est exprimée par la relation [Anthony 1977] :

$$\sigma = \sigma_0 - ST \qquad \text{Eq. IV.8}$$

où σ_0 et S sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de surface et T la température. Cette équation montre que les régions avec une tension de surface faible (resp. élevée) correspondent aux régions les plus « chaudes » (resp. les plus « froides »). De ce fait, lorsque la densité de puissance d'irradiation laser est supérieure à la densité de puissance seuil de fusion du silicium amorphe, il s'ensuit un écoulement du silicium fondu dans la direction latérale, dans le sens des gradients thermiques négatifs soit, de l'intérieur de la zone irradiée vers les bords non fondus. Les gradients thermiques sont provoqués dans la direction latérale (z sur la figure IV.27) d'une part, par la distribution énergétique du faisceau de profil gaussien et d'autre part, par les diffusions thermiques par conduction isotrope. Cet « écoulement » se produit de part et d'autre de la région fondue puisque les gradients thermiques générés sont identiques.

Dans la direction de balayage laser, un profil thermique asymétrique est produit à cause de la convection thermique générée par le déplacement du substrat (Fig. III.5). Cela engendre un gradient

thermique positif dans le sens opposé au déplacement du substrat ($\frac{\partial T}{\partial x_1}$, Fig. IV.27c). Ce gradient thermique est plus faible que celui formé par la conduction thermique ($\frac{\partial T}{\partial x_2}$, Fig. IV.27c) orienté dans le sens de déplacement du substrat. « L'écoulement » se produit des régions les plus chaudes vers les régions froides, de façon privilégiée dans le sens opposé au gradient thermique le plus important, soit dans le sens opposé au déplacement du substrat, ce qui donne aux ondulations l'aspect de chevrons visible sur la figure IV.26.

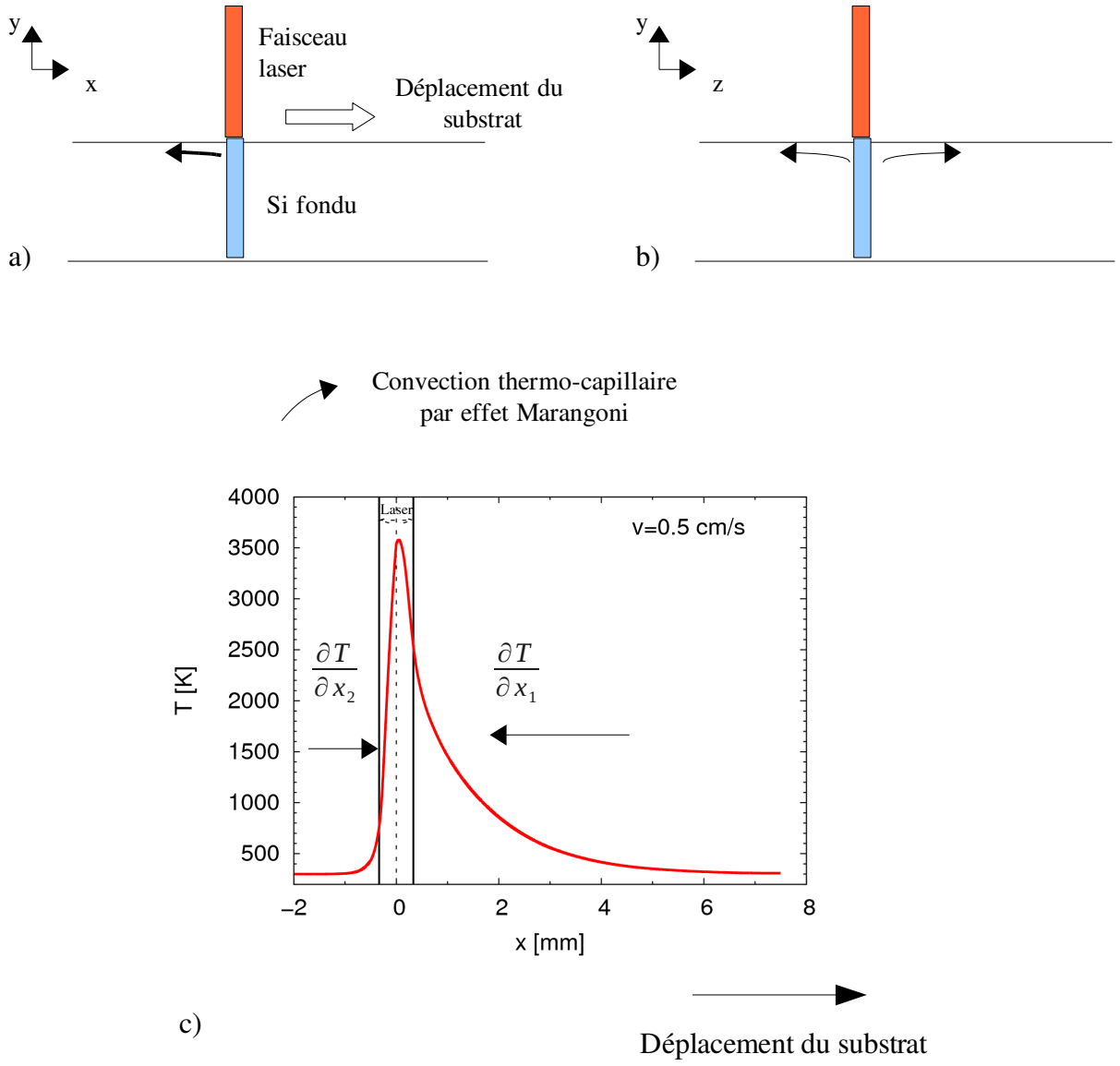


Fig. IV.27 : Schéma de l'irradiation laser avec convection thermo-capillaire par effet Marangoni, provoquée par un gradient thermique a) dans la direction de balayage, b) dans la direction transversale au balayage. c) montre le profil thermique généré par le balayage à une vitesse v=0.5 cm/s ainsi que les gradients thermiques générés.

Les vagues n'apparaissent pas pour toutes les vitesses de balayage considérées. Anthony *et al.* [Anthony 1977] ont en effet montré qu'il existe une vitesse de balayage limite permettant d'éviter la formation des ondulations. Cette vitesse doit être plus élevée que la vitesse d'écoulement du silicium fondu afin que la resolidification se produise avant que le liquide ne se mette en mouvement pour générer les ondulations. La vitesse d'écoulement du fluide peut être déterminée à partir de l'équation de Navier-Stokes. La fréquence d'apparition des ondulations, leur largeur et leur hauteur dépendent de plusieurs paramètres tels que le gradient de température, la vitesse de balayage ... [Anthony 1977]. Dans nos travaux expérimentaux, la vitesse limite à partir de laquelle nous n'observons plus les ondulations est égale à 3 cm/s quelle que soit l'épaisseur de la couche amorphe. Par ailleurs, nous n'excluons pas la déformation du verre à très haute température, notamment pour les faibles vitesses de balayage pour lesquelles la longueur de diffusion thermique en profondeur est plus longue. Kamins [Kamins 1981], Lasky [Lasky 1982] et Okhura *et al.* [Okhura 1983] ont montré qu'une encapsulation du film de a-Si lors de l'irradiation laser permet d'éviter ce problème et de maintenir un aspect plat de la surface après cristallisation.

Les observations faites dans cette section montrent qu'il est préférable d'opérer le balayage à des vitesses de déplacement plus élevées. Cela permet d'éviter l'aspect ondulatoire à la surface des couches mais aussi d'élargir la taille des grains et la zone cristallisée en chevrons comme nous avons pu le constater expérimentalement. Les vitesses rapides de balayage permettent également un chauffage non excessif du substrat de verre puisque la pénétration themique en profondeur est limitée aux premiers 50 µm. Elles permettent également d'obtenir un recuit laser uniforme car la sensibilité de la couche face à une variation infinitésimale de la puissance laser est beaucoup réduite. Cependant les vitesses élevées présentent quelques inconvénients, à savoir la nécessité d'opérer à fortes puissances laser pour atteindre la cristallisation en larges grains.

IV.2.4. Cristallisation et dopage simultanés par laser

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre III, il est possible de recouvrir la surface du silicium amorphe d'oxydes fortement dopés tels que les solutions de verre silicate contenant soit du bore pour un dopage de type P, soit du phosphore pour un dopage de type N puis, d'assurer la diffusion des éléments dopants lors du recuit laser pour la cristallisation.
Nous avons testé la faisabilité de cette méthode qui permettrait de réduire le nombre d'étapes lors de la réalisation d'une jonction de silicium polycristallin. Pour cela, nous avons déposé une fine couche de pâte dopante (« Spin On Dopant ») de chez Filmtronics Inc., d'environ 150 nm d'épaisseur et contenant une forte concentration en atomes de phosphore ($1.5x10^{21}$ cm^{-3}). L'oxyde natif sur le silicium amorphe est conservé pour permettre une bonne adhérence de la solution par hydrophilie. La pâte est ensuite étalée quasi-uniformément par centrifugation à une vitesse de 3000 rpm (rotation per min) pendant 20 s. Après le dépôt, les échantillons ont été étuvés à 80 °C pendant 15 min, suivi

de 200 °C pendant 10 min afin d'évaporer le solvant contenu dans la pâte et d'assurer sa densification. La diffusion des éléments dopants est réalisée lors du recuit laser en phase liquide. Un nettoyage de la surface dans une solution de 2.5 % de HF suivi d'un rinçage à l'eau désionisée pour retirer la pâte restante est réalisé avant caractérisation. Les observations au microscope optique de la surface traitée avec la pâte dopante ont montré une morphologie en chevrons identique à celle montrée sur les images IV.25. Des mesures de la résistance carrée ont été effectuées par la méthode des quatre pointes. Cette méthode permet de mesurer la résistivité des couches minces et, par conséquent, de déduire le niveau du dopage. Les résultats ont montré qu'avec une concentration initiale de $1.5x10^{21}$ cm^{-3} d'atomes dopants, la valeur de la résistance carrée mesurée d'une couche de 200 nm de Si cristallisée par irradiation laser est de $3.4x10^{-2}$ Ω.cm soit, une concentration en porteurs (dopage actif) dans le film de silicium polycristallin égale à ~$6x10^{19}$ cm^{-3}.
Ces résultats sont satisfaisants malgré un manque d'optimisation. Cela est principalement dû à la taille des grains qui limite la densité des joints de grains et donc la recombinaison des porteurs de charge, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I (Fig. I.7).

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons mené une étude numérique et expérimentale du processus de cristallisation de couches minces de silicium amorphe par recuit laser continu émettant dans le proche infrarouge associé à un déplacement du substrat sous le faisceau laser. Ce procédé de cristallisation permet d'obtenir un matériau de silicium polycristallin avec des grains de grande taille et moins de défauts, conditions *sine qua non* pour le bon fonctionnement électrique du matériau semi-conducteur aussi bien pour des applications photovoltaïques que des transistors en couches minces. Les grains larges permettent de limiter la densité des joints de grains, lieu de recombinaison des porteurs de charges minoritaires.
Cette étude avait pour vocation première de comprendre les mécanismes physiques régissant l'interaction d'un laser continu émettant dans le proche infrarouge avec le silicium amorphe de différentes qualités structurales. Le deuxième aspect que nous avons traité, plus appliqué, est de déterminer les conditions opératoires pour cristalliser le silicium amorphe et obtenir un silicium polycristallin à très larges grains. Ces deux aspects ont été traités d'une manière non dissociée dans le manuscrit. Les constatations faites peuvent permettre une meilleure optimisation du procédé afin de réduire les coûts d'élaboration du matériau notamment les budgets thermiques, mais aussi d'améliorer la structure cristalline du silicium polycristallin.

La première étape a donc consisté en la modélisation thermique de l'interaction entre le laser et le silicium amorphe à travers la résolution de l'équation de la chaleur sous le logiciel Comsol Multiphysics. Elle a permis d'évaluer les grandeurs thermophysiques telles que la température atteinte dans le film de silicium amorphe et dans le substrat de verre en réponse aux paramètres physiques variables et intervenant dans l'équation de la chaleur. Parmi ces paramètres nous pouvons citer la densité de puissance laser et la vitesse de balayage. Les conditions de température initiale ainsi que l'épaisseur du film de silicium amorphe ont été également examinées. Différentes hypothèses ont été considérées pour mener à bien la modélisation et éviter les problèmes d'ordre numérique occasionnés par la résolution d'équations fortement non-linéaires. Ces hypothèses nous ont permis d'approcher au mieux la convergence, de réduire les temps de calcul et la capacité mémoire permettant l'utilisation de machine de calcul ordinaire.

Nous avons formulé différents scénarios quant à l'évolution structurale du silicium amorphe en réponse à l'évolution thermique générée par l'irradiation laser jusqu'au seuil de cristallisation. Nous les avons simulés et comparés à des valeurs expérimentales. Les résultats ont montré que les variations des densités de puissance seuils de cristallisation numérique et expérimentale en fonction de l'épaisseur du silicium amorphe ont la même allure et oscillent pour les faibles épaisseurs à cause des interférences produites par les multi-réflexions. Par ailleurs, Il s'est avéré que lors du

recuit laser, à partir d'une certaine épaisseur, il se produit une transition de phase, à l'état solide, du matériau amorphe à un matériau aux propriétés thermo-optiques du silicium monocristallin. Ce phénomène dépend donc de l'épaisseur du film mais aussi de la vitesse de balayage. Cette épaisseur limite se situe autour de 390 nm. Nous nous sommes appuyés sur la théorie des différentes étapes de la cristallisation pour justifier nos observations et avons conclu que ce phénomène apparaît lorsque les durées d'irradiation sont supérieures aux durées d'incubation. Le lien avec l'épaisseur peut s'expliquer à travers le temps caractéristique de cristallisation, inversement proportionnel à l'épaisseur du film. Par ailleurs, la littérature a permis d'appuyer nos observations ce qui a permis de valider notre modélisation numérique de l'interaction laser-silicium amorphe pour la cristallisation.
Sur le plan expérimental, Nous avons entrepris l'élaboration du silicium amorphe. La recette « standard » du laboratoire n'était pas adaptée pour ce type de cristallisation par laser à cause des impuretés présentes constituées d'atomes d'argon. Nous avons donc modifié la recette de dépôt en supprimant l'utilisation de l'argon et de la tension RF pouvant causer la gravure de la couche. La recette considérée ici permet des vitesses de dépôt plus rapides. Cependant les couches formées ont montré une forte présence d'hydrogène sous forme atomique et moléculaire piégé dans des microcavités. Différentes conditions de recuit thermique pour désorber l'hydrogène des couches PECVD ont été considérées. Nous avons remarqué que la quantité d'hydrogène atomique permettant la cristallisation sans détérioration est de 2.3 at. %. Une couche de silicium amorphe déposée par évaporation par faisceaux d'électrons a été considérée comme couche référence, cette méthode d'élaboration ne donnant lieu à aucune contamination des couches.

L'étude numérique et expérimentale de l'effet des paramètres opératoires sur l'histoire thermique de la couche et sur la qualité cristalline du silicium polycristallin (taille des grains et densité de défauts macro et microscopiques) respectivement, a montré que pour produire de fines couches de silicium polycristallin de quelques centaines voire quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, il est indispensable de recourir à un chauffage du substrat pour réduire la puissance laser requise pour la cristallisation. En effet, dans la gamme de longueur d'onde du laser de recuit (IR), le coefficient d'absorption du silicium amorphe est quasi-nul. Le chauffage permet également de réduire les contraintes thermiques pouvant provoquer des craquelures et un détachement du silicium après l'irradiation laser.
Nous avons défini la densité de puissance au seuil de cristallisation, la densité de puissance du laser à partir de laquelle le film de silicium amorphe cristallise dans une structure en chevrons et pour laquelle la température maximale atteinte à l'intérieur de la zone irradiée correspond au seuil de fusion du silicium monocristallin. En effet, à cette température, tout le silicium y compris les germes cristallins formés en phase solide et/ou liquide lors de l'irradiation, fondent. Dans les bordures où la température est moindre à cause du profil supposé gaussien du faisceau laser, les nucléus apparaissent et croissent par épitaxie en phase liquide vers l'intérieur. Le balayage laser

permet également une croissance longitudinale par tirage du front de cristallisation. Des observations au microscope optique en transmission et en réflexion ont été effectuées et ont montré une cristallisation dans une structure en chevrons. Des analyses EBSD ont validé les observations micrographiques et ont montré une structure cristalline avec des grains très larges dans la région irradiée, une dizaine de microns de large sur une centaine de microns de long.

Nous avons remarqué que la taille des grains est limitée par la rencontre entre deux cristaux adjacents et par les gradients thermiques élevés. Une faible densité de nucléus est de ce fait nécessaire pour atteindre les grains les plus larges. Les gradients thermiques élevés, générés par de faibles vitesses de balayage, aussi bien dans la direction longitudinale que dans la direction transversale (par diffusion thermique), induisent de courtes zones affectées thermiquement, limitant ainsi la croissance des nucléus engendrés. La chaleur latente libérée lors de la cristallisation et faiblement diffusée par ces vitesses de balayage peut provoquer une montée locale de la température, ce qui pourrait se manifester par un refroidissement plus lent que le balayage laser et la rupture du front de cristallisation. Nous avons montré que seules les vitesses élevées (à partir de ~7 cm/s) permettent une croissance longitudinale. Dans cette croissance, les grains formés sont allongés jusqu'à plusieurs centaines de µm et sont parallèles à la direction de balayage.

Dans la gamme de nos faibles vitesses (<3 cm/s), des défauts macroscopiques type craquelures et ondulations ont été générés. Ces dernières sont dues à un « écoulement » du silicium fondu par convection thermocapillaire de Marangoni.

Les analyses par spectroscopie Raman ont montré que la structure microcristalline est de bonne qualité malgré la présence de contraintes tractives. Ces contraintes proviennent des défauts présents dans la couche, principalement les joints de macle Σ3 comme nous avons pu le constater à partir des analyses EBSD. Par ailleurs des images d'une coupe transversale d'une couche cristallisée, obtenues par microscopie électronique en transmission, a révélé la formation de grains larges mais séparés les uns des autres par les microcavités créées lors du dépôt. La couche EBE plus dense et sans impuretés s'est révélée être la plus adaptée pour ce type de cristallisation. L'absence d'hydrogène réduit considérablement les coûts thermiques par rapport aux couches de silicium amorphe hydrogéné qui nécessitent un long recuit thermique pour la désorption de l'hydrogène.

Des tentatives de dopage de la couche lors la cristallisation ont été fructueuses malgré un manque d'optimisation. Cela montre que nos couches cristallisées sont d'assez bonne qualité et opérationnelles pour des applications employant le silicium polycristallin telles que le photovoltaïque.

Des simulations en 3D pourraient être envisagées pour considérer les effets de bord dans le cas des faisceaux laser de faible dimension latérale que nous avons négligés dans cette thèse pour des raisons de convergence et de ressources. Leurs analyses en fonction de la vitesse de balayage et de la

puissance laser permettraient de valider les hypothèses émises sur la croissance des grains, établies en fonction de la littérature et des caractérisations effectuées.

Notre modélisation numérique de l'interaction laser-silicium amorphe peut également être améliorée pour prendre en compte le couplage de la température avec les déformations mécaniques. Cela permettrait de prédire, en fonction de la température, les contraintes générées dans les matériaux par dilatation thermique, contraintes pouvant conduire aux craquelures observées. Par ailleurs, la résolution de l'équation de Navier-Stockes permettrait de déterminer la vitesse limite de balayage permettant d'éviter l'écoulement Marangoni.

La simulation des différentes dynamiques de cristallisation avec des méthodes de type Monte Carlo permettrait de suivre l'évolution des nucléus générés en phase solide, dans les films plus épais (~390 nm). Cette méthode de simulation est la plus adaptée pour suivre la croissance épitaxiale en phase solide ou en phase liquide, en utilisant la couche cristallisée au laser comme couche germe. Cette croissance épitaxiale permettrait d'accroître l'épaisseur de silicium cristallisé tout en maintenant la même orientation des grains, pour des applications photovoltaïques où une épaisseur d'au moins 1 µm est nécessaire. Expérimentalement, cette croissance est réalisée par recuit thermique classique ou par recuit laser. Dans leur étude, Sinh *et al.* [Sinh 2002] et Andrä *et al.* [Andrä 2011] ont montré que lorsque la couche germe est un matériau polycristallin sans texturation, la croissance des grains de différentes orientations peut conduire à des défauts de structure. Dans ce cas, l'épitaxie en phase liquide où la croissance des grains est indépendante de l'orientation cristallographique est préférable.

Nous avons montré numériquement que la configuration multicouche permet de réduire les puissances laser pour la cristallisation, de préserver le substrat de verre fragile thermiquement et d'éviter une contamination de la couche de silicium par les impuretés provenant du substrat de verre. Nous avons réalisé quelques essais cependant, des analyses plus poussées des films de silicium cristallisés sont nécessaires pour voir l'influence des matériaux utilisés comme Bar et Cap, de propriétés mécaniques différentes, sur la structure microcristalline générée. Il en est de même pour le dopage laser réalisé simultanément à la cristallisation. Les mesures de résistance carrée ont montré des résultats satisfaisants cependant, des analyses supplémentaires sont nécessaires pour étudier l'effet des impuretés dopantes sur la taille des grains et sur les défauts inter et intragranulaires. Ces informations permettraient de valider la pertinence du recuit laser continu avec balayage pour l'élaboration du silicium polycristallin.

Bibliographie

[Al-Nuaimy 1996] E. A. Al-Nuaimy and J. M. Marshall, « Excimer laser crystallization and doping of source and drain regions in high quality amorphous silicon thin film transistors », Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3857-3859.

[Anderson 2008] C. Anderson and U. Kortshagen, « Seeded solid phase crystallization of amorphous silicon films with embedded nanocrystals », Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1066 (2008) 185-190.

[Andrä 1982] G. Andrä, H.-D. Geiler, G. Götz, K. H. Heinig, H. Woittennek, « Explosive Liquid-Phase Crystallization of Thin Silicon Films during Pulse Heating », physica status solidi (a) 74 (1982) 511-515.

[Andrä 2005] G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, « Laser crystallized multicrystalline silicon thin films on glass », Thin Solid Films 487 (2005) 77-80.

[Andrä 2008] G. Andrä and F. Falk, « Multicrystalline silicon films with large grains on glass: preparation and applications » Phys. Stat. Sol. (c) 5 (2008) 3221-3228.

[Andrä 2011] : G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, J. Plentz, I. Höger, T. Schmidt, F. Falk, « Thin Film Solar Cells Based on Diode Laser Crystallized Polycrystalline Silicon », 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (Hamburg, Germany), 2011, 2803-2806.

[Anthony 1977] T. R. Anthony and H. E. Cline, « Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying », J. Appl. Phys. 48 (197 7) 3888- 3894.

[Auvert 1981] G. Auvert, O. Bensahel, A. Perio, V. T. Nguyen, and G. A. Rozgonyi, « Explosive crystallization of a-Si films in both the solid and liquid phases », Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 724-726.

[Avrami 1939] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. I: General Theory », Journal of Chemical Physics 7 (1939) 1103-1112.

[Avrami 1940] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei », Journal of Chemical Physics 8 (1940) 212-224.

[Avrami 1941] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. II I: Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change » 9 (1941) 177-184.

[Aydinli 1988] A. Aydinli, Y Gündüç and C Topaçli, « Simulation of explosive crystallisation in pulsed laser irradiation a-Si », J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 693-698.

[Badertsher 1981] G. Badertscher, R. P. Salathé, and H. P. Weber, « Dynamics of Laser Crystallization in Amorphous Ge Films », Appl. Phys. 25 (1981) 91-93.

[Baeri 1999] P. Baeri, C. Spinella, and R. Reitano, « Fast Melting of Amorphous Silicon Carbide Induced by Nanosecond Laser Pulse », International Journal of Thermophysics 20 (1999) 1211-1221.

[Bangert 1986] U. Bangert, P. J. Goodhew, C. Jeynes and I. H. Wilson, « Low-energy (2-5 keV) argon damage in silicon » J. Phys. D: Appl. Phys. 19 (1986) 589-603.

[Bensahel 1983] D. Bensahel, G. Auvert, and M. Dupuy, « Explosive crystallization in single-crystal silicon amorphized by implantation », J. Appl. Phys. 54 (1983) 395-397.

[Berthoumieux 1998] E. Berthoumieux, B. Berthier, C. Moreau, J.P. Gallien, A.C. Raoux, « Parameterization of nuclear reactions cross section using R-matrix theory », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136-138 (1998) 55-59.

[Best 1985] M. F. Best, R. A. Condrate, « A Raman study of TiO2-SiO2 glasses prepared by sol-gel processes », J. of Mat. Sci. Lett. 4 (1985) 994-998.

[Beyer 1991] W. Beyer, « Hydrogen effusion: a probe for surface desorption and diffusion », Physica B: Condensed Matter 170 (1991) 105-114.

[Beyer 2000] W. Beyer, « Infrared absorption and hydrogen effusion of hydrogenated amorphous silicon-oxide films », Journal of Non-Crystalline Solids 266-269 (2000) 845-849.

[Biegelsen 1981] D. K. Biegelsen, N. M. Johnson, D. J. Bartelink and M. D. Moyer, « Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing », edited by J. F. Gibbons, L D. Hess, and T. W Sigmon, North-Holland, New-York, 1981, 487.

[Biegelsen 1982] D. K. Biegelsen, N. M. Johnson, D. J. Bartlelink, M. D. Moyer, « Thermal gradient control for enhanced laser induced crystallization of predefined semiconductor areas », United States Patent, 4 330 363, 1982.05.18

[Bobin 2001] J. L. Bobin, H. Nifenecker, C. Stéphan, « L'énergie dans le monde : bilan et perspectives », EDP Sciences, 2001.

[Bourdais 1999] S. Bourdais « Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Polycristallin obtenu par le procédé RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces » Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1999.

[Bourouga 2005] B. Bourouga, G. Le Meur, B. Garnier, J. F. Michaud, T. Mohammed-Brahim, « Heat transfer during a cw laser crystallisation process of a silicon thin film on a glass substrate », Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference, Paris, 2005.

[Bourret 1982] A. Bourret and C. Anterroches, J. Phys. Colloq. 43, Paris, 1982, Cl-l.

[Broadsky 1977] M. H. Brodsky, Manuel Cardona, and J. J. Cuomo, « Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering », Phys. Rev. B 16 (1977) 3556-3571.

[Brotherton1989] S. D. Brotherton, J. R. Ayres, J. B. Clegg and J. P. Gowers, « Electrically Active Defects in Shallow Junctions in Silicon », Journal of Electronic Materials 18 (1989) 173-184.

[Buitrago 2008] R. H. Buitrago, G. A. Risso, M. Cutrera, M. Battioni, L. De Bernadez, J. A. Schmidt, R. D. Arce, R. R. Koropecki, « Plycristalline silicon thin film solar cells prepared by PECVD-SPC », International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3522-3525.

[Calder 1982] I. D. Calder, K. L. Kavanagh, H. M. Naguib *et al.*, « CW laser crystallization of glow discharge a-Si:H on glass substrates », Journal of Electronic Materials 11 (1982) 303-320.

[Carlos 1982] W. E. Carlos and P. C. Taylor, « Molecular hydrogen in *a*-Si: H », Phys. Rev. B 25 (1982) 1435-1438.

[Cayron2007] C. Cayron, « Multiple twinning in cubic crystals: geometric/algebraic study and its application for the identification of the $\Sigma 3^n$ grain boundaries », Acta Cryst. (2007) A63, 11-29.

[Cayron2011] C. Cayron, « Quantification of multiple twinning in faced centred cubic materials », Acta Mater. 59 (2011) 252-262.

[Celler 1983] G.K. Celler, « Laser crystallization of thin Si films on amorphous insulating substrates », Journal of Crystal Growth 63 (1983) 429-444.

[Cerdeira1973] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, Phys. Rev. B 8 (1973) 4734.

[Cerefolini 1995] G. F. Cerofolini, R. Balboni, D. Bisero, F. Corni, S. Frabboni, G. Ottaviani, R. Tonini, R. S. Brusa, A. Zecca, M. Ceschini, G. Giebel, L. Pavesi, « Hydrogen precipitation in highly oversaturated single-crystalline silicon », Physica Status Solidi (a) 150 (1995) 539-586.

[Černý 1998] R. Černý, P. Přikryl, « Nonequilibrium model of laser-induced phase change processes in amorphous silicon thin films », Phys. Rev. B 5 (1998) 194-202.

[Chiang 1990] A. Chiang, I. W. Wu, T. Y. Huang, « Formation of large grains polycrystalline films », United States Patent, 4 904611, 1990.02.27.

[Colinge1982] : J. P. Colinge, E. Demoulin, D. Bensahel, and G. Auvert, « Use of selective annealing for growing very large grain silicon on insulator films », Appl. Phys. Lett. 4 (1982) 346-347.

[Combescot 1984] M. Combescot, J. Bok, and C. Benoit à la Guillaume, « Instability at the melting threshold of laser-irradiated silicon » Phys. Rev. B 29 (1984) 6393-6395.

[Comsol 2008] Comsol Multiphysics Reference Manual, version 3.5, Comsol AB, 2008.

[Cowher 1972] M. E. Cowher and T. O. Sedgwick, « Chemical Vapor Deposited Polycrystalline Silicon » J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1565-1570.

[Csepregi 1975] L. Csepregi, J.W. Mayer and T.W. Sigmon, « Chaneling effect measurements of the recrystallization of amorphous Si layers on crystal Si », Phys. Letters A 54 (1975) 157-158.

[Csepregi 1977] L. Csepregi, E. F. Kennedy, T. J. Gallagher, and J. W. Mayer, T. W. Sigmon, « Reordering of amorphous layers of Si implanted with ^{31}P, ^{75}As, and ^{11}B ions », J. Appl. Phys. 48 (1977) 4234-4240.

[Csepregi 1978] L. Csepregi, E. F. Kennedy, J. W. Mayer, and T. W. Sigmon, « Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si », J. Appl. Phys. 49 (1978) 3906-3911.

[Dassow 2000] R. Dassow, J. R. Kohler, M. Nerding, H. P. Strunk, Y. Helen, K. Mourgues, O. Bonnaud, T. Mohammed-Brahim, and J. Werner, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 621 (2000) Q9.3.

[Degoulange 2008] J. Degoulange, I. Périchaud, C. Trassy, and S. Martinuzzi, « Multicrystalline silicon wafers prepared from upgraded metallurgical feedstock », Solar Energy Materials and Solar Cells 92 (2008) 1269-1273.

[Ditizio 1990] R. A. Ditizio, G. Liu, S. J. Fonash, B.-C. Hseih, and D. W. Greve, « Short time electron cyclotron resonance hydrogenation of polycrystalline silicon thin-film transistor structures » Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1140-1142.

[Donovan 1983] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, and D. C. Jacobson, « Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon », Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 698-700.

[Donovan 1985] E. P. Donovan, F. Spaepen, and D. Turnbull, J. M. Poate and D. C. Jacobson, « Calorimetric studies of crystallization and relaxation of amorphous Si and Ge prepared by ion implantation », J. Appl. Phys. 57 (1985) 1795-1804.

[Efremov 1996] M. D. Efremov, V. V. Bolotov, V. A. Volodin, L. I. Fedina, and E. A. Lipatnikov, « Excimer laser and rapid thermal annealing stimulation of solid-phase nucleation and crystallization in amorphous silicon films on glass substrates », J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 273-286.

[EPIA 2010] Photon International, mars 2010, EPIA Analysis.

[Fabian 1997] J. Fabian and P. B. Allen, « Thermal Expansion and Grüneisen Parameters of Amorphous Silicon: A Realistic Model Calculation », Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1885-1888.

[Falk 2006] F. Falk, G. Andrae, « Multicrystalline laser-crystallized silicon thin layer solar cell deposited on a glass substrate and method of producing », United States Patent, US 7 091 411 (B2), 2006.08.15.

[Falk2006a] F. Falk and G. Andrä, « Laser crystallization - a way to produce crystalline silicon films on glass or on polymer substrates », Journal of Crystal Growth 287 (2006) 397-401.

[Falk 2010] Communication privée, 2010.

[Fan 1981] J. C. C. Fan and C. H. Anderson, « Transition temperatures and heats of crystallization of amorphous Ge, Si, and $Ge_{1-x}Si_x$ alloys determined by scanning calorimetry », J. Appl. Phys. 52 (1981) 4003-4006.

[Fan 1982] J. C. C. Fan and H. J. Zieger, « Method of crystallizing amorphous material with a moving energy beam », United States Patent, 4 309 225, 1982.01.05.

[Fan 1982a] J. C. C. Fan and H. J. Zeiger, « Method for improving the crystallinity of semiconductor films by laser beam scanning and the products thereof », United States Patent, 4 059 461, 1977.11.22.

[Flewitt 2001] A.J. Flewitt, A.P. Dyson, J. Robertson, and W.I. Milne, « Low temperature growth of silicon nitride by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapour deposition », Thin Solid Films 383 (2001) 172-177.

[Fogarassy 1983] 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 d'état de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1983.

[Fogarassy 2000] E. Fogarassy, « Numerical simulation of the surface melt dynamics in excimer laser crystallization of a-Si films on glass for TFT applications », Proceedings of SPIE 3888 (2000) 229.

[Fogarassy 2006] E. Fogarassy, E. Fogarassy and J. Venturini, « Long-Pulse Excimer Laser Crystallization and Doping for the Fabrication of High Performance Polysilicon TFTs », Journal of the Korean Physical Society 4 (2006) 8S40.

[Fork 1996] D. K. Fork, G. B. Anderson, J. B. Boyce, R. I. Johnson, and P. Mei, « Capillary waves in pulsed excimer laser crystallized amorphous silicon », Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2138-2140.

[Gat 1978] A. Gat, L. Gerzberg, and J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng, and J. D. Hong, « CW laser anneal of polycrystalline silicon: Crystalline structure, electrical properties », Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 775-778.

[Geiler 1986] H.D. Geiler, E. Glaser, G. Götz, and M. Wagner, « Explosive crystallization in silicon », Appl. Phys. 59 (1986) 3091-3099.

[Gerl 1997] M. Gerl and J. P. Issi, « Traité des matériaux : Physique des matériaux », Vol. 8, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.

[Ghitani 1993] H. E. Ghitani and M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, « Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells », Journal de Physique III 3 (1993) 1941-1946.

[Gibbons 1984] J. F. Gibbons (editor), « CW Beam Processing of Silicon and Other Semiconductors » in: « Semiconductors and Semimetals », Vol. 17 edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, New York, 1984.

[Girginoudi 1995] D. Girginoudi, S. Girginoudi, A. Thanailakis, N. Georgoulas, J. Stoemenos and J. Antonopoulos, « Stability of structural defects of polycrystalline silicon grown by rapid thermal annealing of amorphous silicon films », Thin Solid Films 268 (1995) 1-4.

[Glassbrenner1964] C. J. Glassbrenner and Glen A. Slack, « Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point », Phys. Rev. A 134 (1964) 1058-1069.

[Gosain 1997] D. P. Gosain, J. Westwater, and S. Usui, « Excimer laser crystallization and doping of a-Si films sputtered below 100 C », Proceedings of AMLCD (1997) 51-54.

[Götz 1986] G. Götz, « Explosive Crystallization Processes in Silicon », Appl. Phys. A 40 (1986) 29-36.

[Graef 1977] M. W. M. Graef, L. J. Gilling, and J. Bloem, « Enhanced crystallinity of silicon films deposited by CVD on liquid layers (CVDOLL process): Silicon on tin layers in the presence of hydrogen chloride » J. Appl. Phys. 48 (1977) 3937-3940.

[Graef 1979] M. W. M. Graef, J. Bloem, L. J. Gilling, J. R. Monkowski, and J. W. C Maes, « The influence of grain size and dopant concentration on the electrical properties of polycrystalline silicon films » Second European Conference PVSEC, Luxembourg, (1979) 65-74.

[Grimaldi 992] M. G. Grimaldi, P. Baeri, M. A. Malvezzi, and C. Sirtori, « Thermodynamic Properties of Amorphous Silicon Investigated by Pulsed Laser Heating », International Journal of Thermophysics 13 (1992) 141-151.

[Grigoropoulos 2006] C. Grigoropoulos, M. Rogers, S. H. Ko, A. A. Golovin, and B. J. Matkowsky, « Explosive crystallization in the presence of melting », Phys. Rev. B 73 (2006) 184125-1-184125-15.

[Gugliotti 2004] M. Gugliotti, M. S. Baptista, and M. J. Politi, « Surface Tension Gradients Induced by Temperature: The Thermal Marangoni Effect », Journal of Chemical Education 81, edited by Ed Vitz, Kutztown University, Kutztown, PA 19530, 2004 824-826.

[Gupta 1988] P. Gupta, V. L. Colvin, and S. M. George, « Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces », Phys. Rev. B 37 (1988) 8234-8243.

[Hahn 2004] G Hahn and A Schönecker, « New crystalline silicon ribbon materials for photovoltaics », J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R1615-R1648.

[Haji 1994] L. Haji, P. Joubert, J. Stoemenos, and N. A. Economou, « Mode of growth and microstructure of polycrystalline silicon obtained by solid-phase crystallization of an amorphous silicon film », J. Appl. Phys. 75 (1994) 3944-3952.

[Han 2006] J. I. Han and Y.-H. Kim, « Low Temperature Polysilicon Thin-Film Transistors on Flexible Substrates », Proc. of ASID ’06, 8-12 Oct, New Delhi.

[Harbeke1984] G. Harbeke, L. Krausbauer, E. F. Steigmeier, A. E. Widmer, H. F. Kappert, and G. Neugebauer, « Growth and Physical Properties of LPCVD Polycrystalline Silicon Films », J. Electrochem. Soc. 13 (1984) 675-682.

[Hatalis 1988] M. K. Hatalis and D. W. Greve, « Large grain polycrystalline silicon by low temperature annealing of low pressure chemical vapor deposited amorphous silicon films », J. Appl. Phys. 63 (1988) 2260-2266.

[He 2007] M. He, R. Ishihara, W. Metselaar, and K. Beenakker, « Agglomeration of amorphous silicon film with high energy density excimer laser irradiation », Thin Solid Films 515 (2007) 2872-2878.

[Higashi 2001] S. Higashi, N. Ando, K. Kamisako, and T. Sameshima, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 40 (2001) 731.

[HIGH-EF] Rapport de fin de projet, Communication privée, (2010).

[Hoyland 2006] J. D. Hoyland and D. Sands, « Temperature dependent refractive index of amorphous silicon determined by time-resolved reflectivity during low fluence excimer laser heating », J. Appl. Phys. 99 (2006) 063516-1-063516-4.

[Im 1993] J. S. Im, H. J. Kim, and M.O. Thompson, « Phase transformation mechanisms involved in excimer laser crystallization of amorphous silicon films », Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1969-1971.

[Ingels 1989] M. Ingels, M. Stutzmann, and S. Zollner, « Materials Issues in Microcrystalline Semiconductors », ed. By P. M. Fauchet, C. C. Tsai, K. Tanaka, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 164 (MRS, Pittsburgh, Pennsylvania), 1989, 229.

[Ishikawa 1998] K. Ishikawa, M. Ozawa, Ch. H. Oh, and M. Matsumura « Excimer Laser Induced Lateral Growth of Silicon Thin Films », Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 731-736.

[Ivanco 1994] J. Ivanco, I. Thurzo, and E. Pincik, « Influence of plasma on silicon surface during low-energy plasma deposition process: The comparative study on Si_3N_4/Si structures » Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2594-2596.

[Iverson 1987] R. B. Iverson and R. Reif, « Recrystallization of amorphized polycrystalline silicon films on SiO_2: Temperature dependence of the crystallization parameters », Appl. Phys. 62 (1987) 1675-1681.

[Jackson 1956] K. A. Jackson, and B. Chalmers, « Kinetics of solidification », Can. J. Phys. 34 (1956) 473.

[Jackson 1985] K. A. Jackson, in Crystal Growth and Characterization, edited by R. Ueda, and J. B. Mullin) North-Holland, Amsterdam, 1985.

[Jawhari 2000] T. Jawhari, « Micro-Raman spectroscopy of the solid state: applications to semiconductors and thin films », Analusis 28 (2000) 15-22.

[Jellison 1987] G. E. Jellison and D. H. Lowndes, « Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry », Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 352-354.

[Jinggang 2003] L. Jinggang, « Light element impurities and related defects in polycrystalline silicon for photovoltaic application », Thesis of the North Carolina State University, 2003.

[Jousse 1991] D. Jousse, S. L. Delage and S. S. Iyer « Grain-boundary states and hydrogenation of fine-grained polycrystalline silicon films deposited by molecular beams », Philosophical Magazine Part B 63 (1991) 443-455.

[Kae-Nune 1995] P. Kae-Nune, Thèse de l'université Paris VI (1995).

[Kalejs 2003] J. Kalejs, B. Bathey, J. Cao, and al., « EFG Ribbon Technology R&D for Large Scale Photovoltaic Manufacturing », in the Proc. of NCPV and Solar Program Review Meeting Mar 24-26, 2003, (Denver, CO), 600-603.

[Kamins 1971] T. I. Kamins, « Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon films », J. Appl. Phys. 42 (1971) 4357-4365.

[Kamins 1981] T. I. Kamins, J. Electrochem. SOC., 128 (1981) 1824.

[Kashchiev 1966] D. Kashchiev, « Nucleation: Basic theory with applications », Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.

[Kawamura 1982] S. Kawamura, J. Sakurai, M. Nakano, and M. Takagi, « Recrystallization of Si on amorphous substrates by doughnut-shaped cw Ar laser beam », Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 394-395.

[Kelton 1983] K. F. Kelton, A. L. Greer, and C. V. Thompson, « Transient nucleation in condensed systems », J. Chem. Phys. 79 (1983) 6261-6276.

[Kim 2005] Y.-H. Kim, C.-H. Chung, S. J. Yun, J. Moon, D.-J. Park, D.-W. Kim, J. W. Lim, Y.-H. Song, and J. H. Lee, « Large-grain polycrystalline silicon film by sequential lateral solidification on a plastic substrate », Thin Solid Films 493 (2005) 192-196.

[Koba 1982] R. Koba and C. E. Wickersham, « Temperature and thickness effects on the explosive crystallization of amorphous germanium films », Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 672-675.

[Kokorowski 1981] S. A. Kokorowski, G. L. Olson, and L. D. Hess, « Kinetics of laser-induced solid phase epitaxy in amorphous silicon films », J. Appl. Phys. 53 (1981) 921-926.

[Köster 1978] U. Köster, « Crystallization of Amorphous Silicon Films », Phys. Stat. Sol. (a) 48 (1978) 313-321.

[Kouvatsos 1999] D. N. Kouvatsos, A. T. Voutsas, and M. K. Hatalis, « Polycrystalline silicon thin film transistors fabricated in various solid phase crystallized films deposited on glass substrates », Journal of Electronic Materials 28 (1999) 19-25.

[Langford 1992] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, « Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon », Phys. Rev. B 45 (1992) 13367-13377.

[Lasky 1982] J. B. Lasky, J. App. Phys. 53 (1982) 9038.

[Launger 1998] T. Launger, J. Moschner, A. G. Aberle, and R. Hezel, « Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces », J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 530-543.

[Leamy 1978] H. J. Leamy, G. A. Rozgonyi, T. T. Sheng, and G. K. Celler, « Periodic regrowth phenomena produced by laser annealing of ion implanted silicon », Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 535-537.

[Lee 1984] K.F. Lee, T.J. Stultz, and J. F. Gibbons, « Beam Recrystallized Polycrystalline Silicon: Properties, Applications, and Techniques » in: « Semiconductors and Semimetals », Vol. 17 edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, New York, 1984, 228-335.

[Lee 1979] K. F. Lee, J. F. Gibbons, and K. C. Saraswat, T. I. Kamins, « Thin film MOSFET's fabricated in laser-annealed polycrystalline silicon », Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 173-175.

[Lee 1998] C. W. Lee, M. K. Ko, S. L. Woo, H. W. Oh, S. J. Gho, and J. Y. Lee, « Comparison of the stress between rapid thermal annealed and excimer laser annealed polycrystalline silicon thin films », Solid State Communications 105 (1998) 771-781.

[Lee 1996] S. W. Lee and S. K. Joo, « Low temperature poly-Si thin film transistor fabrication by metal-induced lateral crystallization », IEEE Electron Device Letters 17 (1996) 160-162.

[Lengsfeld 2003] P. Lengsfeld and N. H. Nickel, « Structural and Electronic Properties of Laser-Crystallized Poly-Si » in: « Laser Crystallization of Silicon », edited by N.H. Nickel, Academic Press, San Diego, 2003.

[Lévy 1995] Francis Lévy, « Traité des Matériaux : Physique et technologie des semi-conducteurs » Vol. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1995.

[Liu 2009] F. Liu, M.J. Romero, K.M. Jones, and M.M. Al-Jassim, O. Kunz, J. Wong, and A.G. Aberle, « Solid-phase crystallization of evaporated silicon thin films on glass for photovoltaics: A combined SEM and TEM study », Thin Film Solar Technology, edited by A. E. Delahoy, L. A. Eldada, Proc. of SPIE 7409 (2009) 740906-1-740906-8.

[Lucovsky 1979] G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights, « Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si:H alloys », Phys. Rev. B 19 (1979) 2064-2073.

[Lyon 1982] S. A. Lyon, R. J. Nemanich, N. M. Johnson, and D. K. Biegelsen, « Microstrain in laser crystallized silicon islands on fused silica » Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 316.

[Mahan 2010] A. H. Mahan, M. S. Dabney, P. A. Parilla, and D. S. Ginley, « The effect of the film H content on the crystallization of laser processed and thermally annealed HWCVD a-Si:H », Phys. Status Solidi C 7 (2010) 596-599.

[Mariuccia 2003] L. Mariuccia, A. Pecora, G. Fortunato, C. Spinella, and C. Bongiorno, « Crystallization mechanisms in laser irradiated thin amorphous silicon films », Thin Solid Films 427 (2003) 91-95.

[Martan 2005] J.Martan, Thèse de l'université d'Orléans, 2005.

[Matsuda 1983] A. Matsuda, « Formation kinetics and control of microcrystallite in μc-Si:H from glow discharge plasma », Journal of Non-Crystalline Solids 59 & 60 (1983) 767-774.

[Matsuda 1999] A. Matsuda, « Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas », Thin Solid Films 337 (1999) 1-6.

[Maurice1990] P. L. Maurice, Colloq. Phys. Colloque Suppl. 51 (Cl) (1990) C1-581.

[McMillan 1979] J. A. McMillan and E. M. Peterson, « Kinetics of decomposition of amorphous hydrogenated silicon films », J. Appl. Phys. 50 (1979) 5238-5241.

[Michaud 2004] J. F. Michaud, « Mise au point d'une technologie de cristallisation de silicium par laser argon continu. Application à la réalisation de transistors en couches minces », Thèse de l'Université de Rennes 1, Rennes, 2004.

[Michaud 2006] J. F. Michaud, R. Rogel, T. Mohammed-Brahim, M. Sarret, « CW argon laser crystallization of silicon films: structural properties », J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 998-1002.

[Moody1982] J. E. Moody and R. H. Hendel, « Temperature profiles induced by a scanning cw laser beam », Appl. Phys. 53 (1982) 4364-4371.

[Mulato 1997] M. Mulato, D. Toet, G. Aichmayr, P. V. Santos, and I. Chambouleyron, « Short-pulse laser-induced crystallization of intrinsic and hydrogenated amorphous germanium thin films », J. Appl. Phys. 82 (1997) 5159-5167.

[Münster 2001] P. Münster, « Silicium intrinsèque et dopé in situ déposé amorphe par SAPCVD puis cristallisé en phase solide », Thèse, Université de Rennes 1, Rennes, 2001.

[Nakazawa 1991] K. Nakazawa, « Recrystallization of amorphous silicon films deposited by low pressure chemical vapor deposition from Si_2H_6 gas », J. Appl. Phys. 69 (1991) 1703-1706.

[Nedjar 2005] B. Nedjar, « An enthalpy-based finite element method for nonlinear heat problems involving phase change », Computers and Structures 80 (2002) 9-21.

[Nerding 2001] M. Nerding, S. Christiansen, S. Vogler, G. Andrae, F. Falk, and H. P. Strunk, in Solid State Phenomena, Vol. 80–81, edited by O. Bonnaud, T. Mohammed-Brahim, H. P. Strunk, and J. H. Werner (Scitec, Uetikon-Zuerich), 2001.

[Nerding 2002] N. Nerding, R. Dassow, S. Christiansen, J. R. Kohler, J. Krinke, J. H. Werner, H. P. Strunk, « Microstructure of laser-crystallized silicon thin films on glass substrate », J. Appl. Phys. 91 (2002) 4125-4130.

[Nickel 1997] N. H. Nickel, G. B. Anderson and R. I. Johnson, « Grain-boundary defects in laser-crystallized polycrystalline silicon », Phys. Rev. B 56 (1997) 12065-12068.

[Norbygaard 2002] T. Norbygaard, « Studies of Grain Boundaries in Materials Subjected to Diffusional Creep », Master Thesis of the Risø National Laboratory, Roskilde, 2002.

[Oguz 1980] S. Oguz, R.W. Collins, M.A. Paesler and W. Paul, « Effects of partial evolution of H from a-Si:H on the infrared vibrational spectra and the photoluminescence », Journal of Non-Crystalline Solids 35 & 36 (1980) 231-235.

[Oguz 1980a] S. Oguz and M. A. Paesler, « Kinetic analysis of hydrogen evolution from reactively sputtered amorphous silicon-hydrogen alloys », Phys. Rev. B 22 (1980) 6213-6221.

[Okhura 1983] M. Ohkura, K. Kusukawa, I. Yoshida, M. Miyao, and T. Tokuyama, Extended Abstracts of 15th Conf. on Solid State Devices and Materials, Japan Society of Applied Physics (August 1983), 43-46.

[Olson 1988] G.L. Olson, J.A. Roth, « Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon », Materials Science Reports 3 (1988) 1-77.

[Ostrach 1981] S. Ostrach, « Motion induced by surface-tension gradients », Bull. Mater. Sci. 4 (1982) 125-132.

[Park 2006] S. J. Park, Y. M. Ku, K. H. Kim, E. H. Kim, B. K. Choo, J. S. Choi, , S. H. Kang, , Y. J. Lim, J. Jang, « CW laser crystallization of amorphous silicon; dependence of amorphous silicon thickness and pattern width on the grain size », Thin Solid Films 511-512 (2006) 243-247.

[Paul 1980] W. Paul, « Dissent from the dihydride model of the vibrational spectra of amorphous silicon-hydrogen alloys », Solid State Communications 34 (1980) 283-285.

[Pécz 2005] B. Pécz, L. Dobos, D. Panknin, W. Skorupa, C. Lioutas, N. Vouroutzis, « Crystallization of amorphous-Si films by flash lamp annealing », Appl. Surf. Sci. 242 (2005) 185-191.

[Peercy 1988] P. S. Peercy, J. Y. Tsao, S. R. Stiffler, and M. O. Thompson, « Explosive crystallization in amorphous Si initiated by long pulse width laser irradiation », Appl. Phys. Lett. 5 (1988) 203-205.

[Pham] H. T. M. Pham, T. Akkaya, C. de Boer, C. C. G. Visser, P. M. Sarro, « Electrical and optical properties of PECVD SiC thin films for surface micromachined devices », 662-666.

[Pierce 1972] D. T. Pierce, W. E. Spicer, « Electronic Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies », Phys. Rev. B 5 (1972) 3017-3029.

[Pihan 2005] E. Pihan « Élaboration et caractérisations de silicium polycristallin par cristallisation induite par aluminium de silicium amorphe : application au photovoltaïque » Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2005.

[raman.pdf] www.biophyresearch.com/pdf/raman.pdf.

[Randle 2006] V. Randle, « Mechanisms of grain boundary engineering » Acta Mat. 54 (2006) 1777-1783.

[Raoux 2009] S. Raoux, M. Wuttig, « Phase Change Materials: Science and Applications », Springer, New-York, 2009.

[Remes 1997] Z. Remes, M. Vanecek, A. H. Mahan and R. S. Crandall, « Silicon network relaxation in amorphous hydrogenated silicon », Phys. Rev. B 56 (1997) 710-713.

[Remes 1998] Z. Remes, M. Vanecek, P. Torres, U. Kroll, A.H. Mahan, R.S. Crandall, « Optical determination of the mass density of amorphous and microcrystalline silicon layers with different hydrogen contents », Journal of Non-Crystalline Solids 227-230 (1998) 876-879.

[Roorda 1989] S. Roorda and W. C. Sinke, « Rapid nucleation in pulsed laser heating amorphous Si », Appl. Surf. Sci. 36 (1989) 588-596.

[Roorda 1990] S. Roorda, D. Kammann, W.C. Sinke, G.F.A. van de Walle, A.A. van Gorkum, « Influence of layer thickness on nucleation in amorphous silicon thin films », Materials Letters 9 (1990) 259-262.

[Roth 1977] J. A. Roth and C. L. Anderson, « Silicon epitaxy by solid-phase crystallization of deposited amorphous films », Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 689-691.

[Ruther 1994] R. Ruther, J. Livingstone, « Hydrogenated amorphous silicon: Hydrogen content, bonding configurations and morphology in sputter-deposited, in-chamber annealed thin films », Thin Solid Films 251 (1994) 30-35.

[Ruther 1995] R. Ruther, J. Livingstone, N. Dytlewski, D. Cohen, « Bond switching, Si-H cluster formation and hydrogen effusion upon thermal annealing in hydrogenated amorphous silicon thin films », Thin Solid Films 271 (1995) 151-156.

[Ruther 1997] R. Ruther, J. Livingstone and N. Dytlewski « Large-grain polycrystalline silicon thin films obtained by low-temperature stepwise annealing of hydrogenated amorphous silicon », Thin Solid Fitms 310 (1997) 67-74.

[Saleh 2004] R. Saleh, L. Munisa, W. Beyer, « Microstructure characterization in dc sputtered a-SiC:H films by inert gas effusion measurements », Journal of Non-Crystalline Solids 338-340 (2004) 517-520.

[Sameshima 1993] T. Sameshima and S. Usui, « Pulsed laset-induced melting followed by quenching of silicon films », J. Appl. Phys. 74 (1993) 6592-6598.

[Sameshima 2005] T. Sameshima and N. Andoh, « Heating Layer of Diamond-Like Carbon Films Used for Crystallization of Silicon Films », Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 7305-7308.

[Sano 2007] N. Sano, M. Maki, N. Andoh, T. Sameshima, « Infrared Semiconductor Laser Crystallization of Silicon Thin Films Using Diamond-Like Carbon as Photoabsorption Layer », J. J. App. Phys. 46 (2007) 1254-1257.

[Sardin 1990] G. Sardin and J. L. Morenza, « Unifying model of thermal and light-induced degradations of a-Si:H » Sol. Energy Mater. 20 (1990) 189-198.

[Sarret1994] M. Sarret, A. Liba, F. Le Bihan, P. Joubert, B. Fortin, « n-type polycrystalline silicon films obtained by crystallization of in situ phosphorus-doped amorphous silicon films deposited at low pressure », J. Appl. Phys. 76 (1994) 5492-5497.

[Schmidt 2002] W. Schmidt, B. Woesten, J. Kalejs, « Manufacturing technology for ribbon silicon (EFG) wafers and solar cells » Prog. Photovolt.: Res. Appl. 10 (2002) 129-140.

[Schott]: *www.schott.com/hometech/english/download/brochure_borofloat_e.pdf.*

[Schroder 2006] D. K. Schroder, « Semiconductor material and device characterization », 3rd, John Wiley & Sons, (2006).

[Seager 1978] C. H. Seager and D. S. Ginley, « Passivation of grain boundaries in polycrystalline silicon », Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 337-340.

[Seager 1982] C. Seager, D. Sharp, J. Panitz, J. Hanoka, « Hydrogen Passivation of Polycrystalline Silicon PHotovoltaic Cells » Journal de Physique Colloques 43 (C1) (1982) C1-103-C1-116.

[Seifert 1993] W Seifert, G Morgenstern and M Kittler, « Influence of dislocation density on recombination at grain boundaries in multicrystalline silicon » Semicond. Sci. Technol. 8 (1993) 1687-1691.

[Sera 1990] K. Sera, F. Okumura and S. Kaneko, « Excimer laser doping into Si thin films », J. Appl. Phys. 67 (1990) 2359-2363.

[Seto 1975] J.Y.W. Seto « The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films », J. Appl. Phys. 46 (1975) 5247-5254.

[Shamsa 2006] M. Shamsa, W. L. Liu, A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, « Thermal conductivity of diamond-like carbon films », Appl. Phys. Lett. 89 161921 (2006) 1-3.

[Shanks 1980] H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond and S. Kalbitzer, « Infrared Spectrum and Structure of Hydrogenated Amorphous Silicon » Phys. Status Solidi (b) 100 (1980) 43.

[Sidhu 1999] L.S. Sidhu, S. Zukotynski, « Monohydride clustering in the amorphous silicon matrix », Journal of Non-Crystalline Solids 246 (1999) 65-72.

[Sinh 2002] N. D. Sinh, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, J. Bergmann, « Optimization of layered laser crystallization for thin-film crystalline silicon solar cells », Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002) 295-303.

[Sinke 1988] W. Sinke, T. Warabisako, M. Miyao, T. Tokuyama, S. Roorda, F.W. Saris, « Transient structural relaxation of amorphous silicon » Journal of Non-Crystalline Solids 99 (1988) 308-323.

[Sinke 1988a] W. C. Sinke, S. Roorda and F. W. Saris, « Variable strain energy in amorphous silicon », Journal of Materials Research 3 (1988) 1201-1207.

[Sinke 1989] W. C. Sinke, A. Polman, S. Roorda, and P. A. Stolk, « Explosive crystallization of amorphous silicon: triggering and propagation », Appl. Surf. Sci. 43 (1989) 128-135.

[Smets 2003] A. H. M. Smets, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, « Vacancies and voids in hydrogenated amorphous silicon », Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1547-1549.

[Spinella 1998] C. Spinella and S. Lombardo, « Crystal grain nucleation in amorphous silicon », J. Appl. Phys. 84 (1998) 5383-5414.

[Stemmer 1991] M. Stemmer and S. Martinuzzi, « Polycrystalline Semiconductors », Springer Proc. in Phys. 54, edited by J. H. Werner and H. P. Strunk, Berlin, 1991, 84.

[Stiffler 1988] S. R. Stiffler, M. O. Thompson, and P. S. Peercy, « Supercooling and Nucleation of Silicon after Laser Melting », Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2519-2522.

[Stolk 1993] P. A. Stolk, A. Polman, and W. C. Sinke, « Experimental test of kinetic theories for heterogeneous freezing in silicon », Phys. Rev. B 47 (1993) 5-13.

[Street 1991] R.A. Street, « Hydrogen chemical potential and structure of a-Si:H », Phys. Rev. B 43 (1991) 2454-2457.

[Stultz 1981] T. J. Stultz and J. F. Gibbons, « The use of beam shaping to achieve large-grain CW laser-recrystallized polysilicon on amorphous substrates », Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 498-500.

[Subramanian 1997] V. Subramanian, P. Dankoski, L. Degertekin, B. T. Khuri-Yakub and K. C. Saraswat, « Controled two-step solid-phase crystallization for high-performance polysilicon TFT's » IEEE Electron Device Letters 18 (1997) 378-381.

[Subramanian 1998] V. Subramanian, « Control of nucleation and grain growth in solid-phase crystallized silicon for high-performance thin film transistors », Thesis of the Stanford University,1998.

[Sun 1996] B. K. Sun, X. Zhang and C. P. Grigoropoulos, « Spectral optical functions of silicon in the range of 1.13-4.96 eV at elevated temperatures », Int. J. Heat Mass transfer. 40 (1997) 1591-1600.

[Suzuki 1999] K. Suzuki, M. Takahashi, M. Saitoh, « Influences of hydrogen contents in precursor Si film to excimer laser crystallization », Appl. Phys. A 69 (1999) S263-S266.

[Sze 1981] S.M. Sze and Kwok K. Ng « Physics of Semiconductor Devices », Third Edition, John Wiley and Sons, New York (1981).

[Sze 2007] M. Sze, « Physics of semiconductors devices », 3rd edition, New-York, Wiley, 2007.

[Tan 2005] G. L. Tan, M. F. Lemon, D. J. Jones, and R. H. French, « Optical properties and London dispersion interaction of amorphous and crystalline SiO2 determined by vacuum ultraviolet spectroscopy and spectroscopic ellipsometry », Phys. Rev. B 72 205117 (2005) 1-10.

[Thompson 1984] M. O. Thompson, G. J. Galvin, and J. W. Mayer, P. S. Peercy, J. M. Poate and D. C. Jacobson, A. G. Cullis, and N. G. Chew « Melting Temperature and Explosive Crystallization of Amorphous Silicon during Pulsed Laser Irradiation » Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 2360-2363.

[Toet 1996] D. Toet, B. Koopmans, P. V. Santos, R. B. Bergmann, and B. Richards, « Growth of polycrystalline silicon on glass by selective laser-induced nucleation », Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3719-3721.

[Toet 1999] D. Toet, P. M. Smith, T. W. Sigmon, T. Takehara, C. C. Tsai, W. R. Harshbarger, M. O. Thompson, « Laser Crystallization and Structural Characterization of Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films », J. Appl. Phys. 85 (1999) 7914-7918.

[Tsai 1979] C.C. Tsai, H. Fritzsche, « Effect of annealing on the optical properties of plasma deposited amorphous hydrogenated silicon », Solar Energy Materials 1 (1979) 29-42.

[Ujihara 2001] T. Ujihara, G. Sazaki, K. Fujiwara, N. Usami, and K. Nakajima, « Physical model for the evaluation of solid-liquid interfacial tension in silicon », J. Appl. Phys. 90 (2001) 750-755.

[Unamuno 1989] S. de Unamuno and E. Fogarassy, « A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers », Appl. Surf. Sci 36 (1989) 1-11.

[Valassiades 1983] O. Valassiades, C. A. Dimitriades, L. Papadimitriou, et al., in the Proc. of the Fifth E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference 1983, (Greece), edited by W. Palz and F. Fittipaldi, Reidel, Dordrecht, 1043.

[Van Der Wilt2000] P. Ch. Van Der Wilt, R. Ishihaha and J. Bertens, « Location controlled large grains in near agglomeration excimer laser crystallized silicon films », Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 621 (2000) Q7.4.1.

[Voller 1987] V. R. Voller, C. Prakash, « A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems » Int. J. Heat Mass Transfer 30 (1987) 1709-1719.

[Von Allmen 1980] M. Von Allmen, « Laser and electron beam processing of materials », edited by C. W. White and P. S. Peercy, Academic Press, 1980.

[Von Allmen 1995] M. Von Allmen, A. Blatter, « Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications », 2nd Edition, Springer, New-York, 1995.

[Voutsas 1995] : A. T. Voutsas, M. K. Hatalis, J. Boyce, and A. Chiang, « Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition », J. Appl. Phys. 78 (1995) 6999-7006.

[Voutsas 2001] T. Voutsas, H. Nishiki, M. Atkinson, J. Hartzell and Y. Nakata, « Sputtering technology of Si films for low-temperature poly-Si TFTs », SHARP Technical Journal 3 (2001) 1-8.

[Wagner 1983] H. Wagner and W. Beyer, « Reinterpretation of the silicon-hydrogen stretch frequencies in amorphous silicon », Solid State Communications 48 (1983) 585-587.

[Willems 1989] G. J. Willems, H. E. Maes, « Hydrogen as the cause of pit formation during laser recrystallization of silicon-on-insulator films », J. App. Phys. 66 (1989) 4444-4455.

[Winters 1967] H. F. Winters, E. Kay, « Gas incorporation into sputtered films », J. Appl. Phys. 38 (1967) 3928-3934.

[Yoon 1997] S. Y. Yoon, K. H. Kim, C. O. Kim, J. Y. Oh, J. Jang, J. Appl. Phys. 82 (1997) 5865.

[Yuan 2009] Z. Yuan, Q. Lou, J. Zhou, J. Dong, Y. Wei, Z. Wang, H. Zhao, G. Wu, « Numerical and experimental analysis on green laser crystallization of amorphous silicon thin films », Optics & Laser Technology 41 (2009) 380-383.

[Zellama 1979] K. Zellama, P. Germain, S. Squelard, and J. C. Bourgoin, P.A. Thomas, « Crystallization in amorphous silicon », J. Appl. Phys. 50 (1979) 6995-7000.

[Zellama 1981] K. Zellama, P. Germain, S. Squelard, B. Bourdon, J. Fontenille and R. Danielou, « Possible configuration model for hydrogen in amorphous Si:H. An exodiffusion study », Phys. Rev. B 23 (1981) 6648-6667.

[Zerga 2005] A. Zerga, « Caractérisation, modélisation et simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposé par RTCVD » Thèse de l'Université de Tlemcen, Algérie, 2005.

[Zhou 2001] Guo-Fu Zhou, « Materials aspects in phase change optical recording », Materials Science and Engineering: A 304-306 (2001) 73-80.

Communications de l'auteur

Articles dans des revues avec comité de lecture

Z. Said-Bacar, Y. Leroy, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, « Modeling of the CW laser irradiation of amorphous silicon films », Applied Surface Science 257 (2011) 5127-5131.

Z. Said-Bacar, P. Prathap, C. Cayron, F. Mermet, Y. Leroy, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, « CW laser induced crystallization of thin amorphous silicon films deposited by EBE and PECVD », Applied Surface Science, soumis.

Actes de conférences internationales

Z. Said-Bacar, Y. Leroy, F. Falk, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, « Poly-Si films by CW laser annealing of thin a-Si layers: Numerical and Experimental results », 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, September 05-09, 2011, Hamburg Germany.

Z. Said-Bacar, P. Prathap, C. Cayron, F. Mermet, Y. Leroy, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, « CW laser induced crystallization of thin amorphous silicon films deposited by EBE and PECVD », E-MRS Spring Meeting, Symp. J, May 09-13, 2011, Nice France.

Z. Said-Bacar, Y. Leroy, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, « Modeling of the CW laser irradiation of amorphous silicon films », E-MRS Spring Meeting, Symp. R, June 07-11, 2010, Strasbourg France.

Résumé :

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration du silicium polycristallin en phase liquide, sur substrat de verre borosilicate, en utilisant l'irradiation par laser continu de forte puissance d'un film de silicium amorphe. Des simulations numériques modélisant l'interaction laser-silicium amorphe ont été effectuées grâce à un modèle que nous avons développé sur l'outil COMSOL. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution des transferts thermiques dans les différentes structures Si/verre irradiées par laser et ainsi pu évaluer l'impact des paramètres expérimentaux tels que la vitesse de balayage, la puissance du laser, la température du substrat sur les seuils de transition de phase du Si amorphe (fusion, cristallisation, évaporation). Ces résultats de simulation ont été confrontés à des données réelles obtenues en réalisant différentes expériences d'irradiation de films Si amorphe. Les résultats de cette comparaison ont été largement discutés.
Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales et morphologiques de films Si polycristallin obtenus par l'irradiation laser de films Si amorphe. En particulier, nous avons mis en évidence les effets d'impuretés telles que l'hydrogène ou l'argon présentes dans les couches Si amorphe préalablement au traitement laser. Nous avons également montré que la croissance des cristallites de silicium s'opère par épitaxie à partir d'un effet de gradient thermique latéral et longitudinal, produit respectivement par le profil énergétique du faisceau laser et la diffusion thermique par conduction, et par convection thermique dans la direction de balayage. L'optimisation des conditions opératoires nous a permis de réaliser des films Si polycristallin à larges grains, jusqu'à plusieurs centaines de µm de long sur plusieurs dizaines de µm de large. Ces structures sont très intéressantes pour des applications en électronique et en photovoltaïque.

Mots clés : cristallisation phase liquide, silicium amorphe hydrogéné, silicium polycristallin, couche mince, laser continu, simulation numérique, changement de phase.

Formation and characterizations of polycristalline silicon produced by liquid phase crystallization of amorphous silicon

Abstract:

The objective of this thesis is the elaboration of polycrystalline silicon, on borosilicate glass substrate, by a Continuous Wave laser annealing of amorphous silicon operating in the liquid phase regime. Numerical simulations of the laser-amorphous silicon interaction have been carried out using COMSOL tool. We were able to monitor the evolution of the heat transfer in the different laser irradiated Si/glass structures. Thus, we have evaluated the effects of experimental parameters such as the scan speed, the laser power, the substrate temperature on the phase transition thresholds (melting, crystallization, evaporation). The modeling data were compared to the experimental data obtained on laser irradiated amorphous Si films, and the results were thoroughly discussed.
In a second part, we have investigated the structural and morphological properties of polysilicon films prepared by CW laser irradiation of different amorphous silicon. We have shown that the presence of impurities such as hydrogen or argon in the amorphous silicon affects strongly the quality of the formed polysilicon film. We also found that the Si crystal growth occurs epitaxially from lateral and longitudinal thermal gradient produced respectively by the laser beam profile and thermal conduction, and by thermal convection in the scanning direction. The optimization of the experimental procedure led to the formation of polysilicon films with large grains up to several hundred microns long and tens microns in width. Such materials are of great interest to electronic and photovoltaic devices.

Keywords: liquid phase crystallization, hydrogenated amorphous silicon, polycrystalline silicon, thin film, Continuous Wave laser, modeling, phase change.