



**HAL**  
open science

# DYNAMIQUE HORS EQUILIBRE DE PHENOMENES DE TRANSPORT DANS UN SOLIDE ABSORBANT, SOUMIS A UNE IMPULSION LASER

Jean-Yves Degorce

► **To cite this version:**

Jean-Yves Degorce. DYNAMIQUE HORS EQUILIBRE DE PHENOMENES DE TRANSPORT DANS UN SOLIDE ABSORBANT, SOUMIS A UNE IMPULSION LASER. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT: . tel-00008479v1

**HAL Id: tel-00008479**

**<https://theses.hal.science/tel-00008479v1>**

Submitted on 14 Feb 2005 (v1), last revised 14 Feb 2005 (v2)

**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.

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par **JEAN-YVES DEGORCE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

**SPECIALITE : LASERS ET MATIERE DENSE**

---

**DYNAMIQUE HORS EQUILIBRE DE PHENOMENES DE TRANSPORT  
DANS UN SOLIDE ABSORBANT, SOUMIS A UNE IMPULSION LASER**

---

Soutenue le 6 janvier 2005

Après avis de :

<b>M. J. BOULMER</b>	Directeur de Recherche au CNRS Institut d'Electronique Fondamentale, Orsay	<b>Rapporteurs</b>
<b>M. J. REIF</b>	Directeur de Recherche Braudenburgische Technische Universität, Cottbus	

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M. C. STENZ</b>	Professeur à l'Université Bordeaux 1	<b>Président du jury</b> <b>Rapporteur</b> <b>Rapporteur</b>
<b>M. J. BOULMER</b>	Directeur de Recherche au CNRS	
<b>M. J. REIF</b>	Professeur à B.T.U.- Cottbus	
<b>M. J.C. GAUTHIER</b>	Directeur de Recherche au CNRS	
<b>M. W. MARINE</b>	Directeur de Recherche au CNRS	
<b>M. M. MEUNIER</b>	Professeur à l'Ecole Polytechnique de Montréal	

# Remerciements

Les différents modèles développés dans cette thèse, ont été élaborés et vérifiés grâce à un grand nombre de mesures expérimentales. Ces mesures ont été réalisées par des étudiants de Maîtrise (Master) ou PhD (Doctorat) travaillant également sur le projet de recherche LTRIM. Je remercie en particulier : François Magny (étudiant de Maîtrise) pour la qualité de ses mesures de réflectivités transitoires sur le silicium, Yougui Liao (étudiant de PhD) pour la précision des mesures microscopiques (TEM, SEM) et son expertise en gravure sélective, Alain Lacourse (ex étudiant de Maîtrise, maintenant ingénieur à LTRIM) pour l'ensemble des mesures électriques. Jean-Numa Gillet, par sa compétence en informatique (programmation Matlab en particulier), a contribué à l'optimisation des différents programmes nécessaires à la modélisation globale du procédé, il est en outre auteur principal du modèle électrique (TMA) rapidement décrit au chapitre 3.

Je remercie Michel Meunier, Professeur à l'École Polytechnique de Montréal, directeur du LPL et codirecteur de ma thèse, qui, en me faisant confiance à priori et en m'offrant une totale liberté de travail dans et une ambiance intellectuellement stimulante, a très largement contribué à la réussite de cette thèse.

Grâce à l'accueil de l'équipe du laboratoire CELIA de l'université Bordeaux 1, il a été possible de surmonter les nombreux problèmes administratifs et de valider ce travail de recherche par une thèse de Doctorat. Je remercie en particulier : Jean-Claude Gauthier, directeur du CELIA et directeur de ma thèse, pour l'efficacité et la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard ; François Salin directeur de la PALA pour avoir su, en premier, m'accueillir et me conseiller et Christian Stenz, professeur à l'université Bordeaux 1 et président du jury, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour ses nombreux encouragements.



# Table des Matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1 Processus photo thermiques.....	5
2 Source d'énergie secondaire.....	8
2.1 Propriétés optiques.....	8
2.2 Modifications des propriétés optiques.....	10
3 Procédés laser.....	11
4 Description des différents chapitres.....	12
<b>1 Modèle analytique simple permettant de caractériser le domaine fondu induit par un chauffage laser focalisé</b>	<b>15</b>
Résumé.....	15
1.1 Présentation du procédé.....	15
1.2 Fabrication.....	19
1.3 Modèle Analytique.....	20
1.3.1 Modèle analytique tridimensionnel.....	21
1.3.2 Vérification expérimentale.....	27
1.3.3 Modèle analytique unidimensionnel.....	33
1.3.4 Vérification expérimentale.....	39
1.4 Conclusion.....	45
Référence.....	46
Publication et conférences à propos de ce sujet.....	47
<b>2 Modélisation tridimensionnelle de la distribution de température au sein d'un matériau soumis à un recuit laser en phase liquide.</b>	<b>49</b>
Résumé.....	49
2.1 Introduction.....	49
2.2 Présentation du problème.....	54
2.3 Formulation mathématique.....	55
2.4 Modèle numérique.....	58
2.5 Résultats du modèle numérique.....	61
2.5.1 Interface à l'équilibre thermodynamique.....	61
2.5.2 Interface hors équilibre.....	66
2.5.3 Comparaison entre les modèles «équilibre» et «hors équilibre».....	70
2.6 Vérifications expérimentales.....	72
2.6.1 Mesure du rayon du domaine fondu.....	73
2.6.2 Expérience de mesure transitoire de la réflectivité du Si.....	74
2.6.3 Comparaison théorie expérience.....	78
2.7 Exemples d'applications du modèle thermique.....	81
2.7.1 Contrôle du taux de refroidissement lors d'un recuit laser en phase liquide.....	81
2.7.2 Autres applications en cours de développement.....	82
Conclusion.....	83
Références.....	84
Publications et conférences présentées sur ce sujet.....	85

<b>3 Modélisation de la diffusion de dopants dans un composant électronique soumis à un recuit laser en phase liquide</b>	<b>87</b>
Résumé.....	87
3.1 Présentation du composant avant procédé : propriétés géométrique et électriques.....	87
3.2 Création de la résistance : Les paramètres fondamentaux.....	89
3.3 Mécanismes de diffusion du bore dans le Si solide et liquide : détermination de l'expression du coefficient de diffusion $D$ .....	94
3.4 Modèle numérique.....	97
3.4.1 Présentation.....	97
3.4.2 Equations du modèle.....	99
3.4.3 Résultats obtenus.....	101
3.4.4 Passage d'une modélisation 2-D à une modélisation 3-D.....	103
3.4.5 Comparaison des résultats numériques avec des mesures expérimentales.....	105
3.5 Conclusion.....	108
Références.....	109
<b>4 Modèle général et méthode de mesure d'un coefficient de ségrégation, appliqués au procédé de dopage en surface par laser excimer</b>	<b>111</b>
Résumé.....	111
4.1 Introduction.....	111
4.2 Présentation du modèle.....	113
4.2.1 Mise en place des équations.....	113
4.2.2 Coefficient de ségrégation.....	118
4.3 Méthode originale de calcul de $k$ .....	118
4.4 Expériences de recuit laser.....	121
Conclusion.....	126
Références.....	127
Articles et conférences présentés sur ce sujet.....	128
<b>5 Modélisations du transport balistique dans les métaux et de la création de porteurs libres dans les semi-conducteurs induits par une impulsion laser femtoseconde</b>	<b>129</b>
Résumé.....	129
5.1 Présentation.....	130
5.2 Interaction rayonnement métal.....	134
5.2.1 Présentation du modèle.....	134
5.2.2 Le terme source $S(z,t)$ .....	135
5.2.3 Résultats et comparaison avec l'expérience.....	138
5.2.4 Conclusion.....	142
5.3 Interaction rayonnement semi-conducteur.....	143
5.3.1 Propriétés optiques.....	143
5.3.2 Évolution et distribution de l'énergie dans le matériau.....	148
5.3.3 Modèle double température généralisé.....	149
5.3.4 Application de notre modèle à la compréhension du processus d'ablation du silicium dans différents milieux (Vide, Air, Eau).....	152
5.4 Conclusion.....	157
Références.....	159
Publication et conférence sur ce sujet.....	160
<b>Conclusion générale et perspectives d'avenir</b>	<b>161</b>

# INTRODUCTION

Les procédés utilisant l'interaction entre la lumière et la matière ne datent pas d'aujourd'hui comme le prouve cette gravure (Fig I.1) représentant Archimède défendant Syracuse contre l'invasion romaine (214 av. J.C.). Grâce à un miroir parabolique de son invention, réfléchissant la lumière du soleil, il pouvait, du moins c'est ce que nous transmet la légende, brûler les vaisseaux de l'envahisseur : le général romain Marcellus.



**Fig. I.1.** Archimède défendant Syracuse contre l'envahisseur grâce à l'action destructrice du rayonnement lumineux sur les galères romaines.

Franchissant rapidement quelque 2000 ans d'histoire, nous retrouvons avec l'avènement des lasers dans les années 60 des procédés induits par l'interaction entre le rayonnement laser et la matière, que l'on qualifie couramment de «Procédés Laser». A partir du moment où l'on interrompt le parcours du faisceau laser avec un matériau absorbant quel qu'il soit, il y a interaction entre le rayonnement laser et la matière. Nous entrons dans le champ des procédés laser lorsque l'on provoque cette rencontre dans des buts technologiques. Ces procédés évoluent parallèlement avec le développement de nouveaux types de laser. Depuis leur

apparition en 1960 avec le laser au rubis salué par un prix Nobel décerné aux physiciens A.M. Prokhorov, N.B. Basov et C. Towns (Fig I.2) jusqu'au laser femtoseconde et même attoseconde actuellement, l'évolution est impressionnante comme le résume le tableau (I.1) ci-dessous.



A. M. Prokhorov



N.B. Basov



C. Towns

**Fig I.2.** Physiciens prix Nobel 1964 pour la réalisation du premier laser

<p>1917: Albert Einstein: Concept d'émission stimulée</p> <p>1954, Charles Townes et Arthur Schawlow : invention du maser (<b>M</b>icrowave <b>A</b>mplification by <b>S</b>timulated <b>E</b>mission of <b>R</b>adiation)</p> <p>1958, Charles Townes et Arthur Schawlow théorie du laser visible</p> <p>Concept d'émission stimulée soutenue dans un système à plusieurs niveaux énergétiques. Nikolai Basov and Alexander Prokhorov.</p> <p>1964: Basov, Prokhorov, and Townes partagent le prix Nobel en 1964 pour le développement du concept du MASER et LASER.</p> <p>1960 Theodore Maiman a inventé le premier <b>LASER</b> : <b>L</b>ight <b>A</b>mplification by the <b>S</b>timulated <b>E</b>mission of <b>R</b>adiation ) (laser au ruby)</p> <p>1961 Ali Javan, William Bennet, and Donald Herriot : premier laser à gaz (He-Ne)</p> <p>1964: Premier laser à gaz de puissance: (CO<sub>2</sub>) (C.K.N. Patel).</p> <p>1970- 1980 Invention, développement et commercialisation du laser excimère (UV)</p> <p>....</p> <p>Laser ultra-rapide Ti:Sapphire (Moulton 1986 et Spencer et al 1991) impulsion de l'ordre de la femtoseconde</p> <p>Les dernières années: la course aux lasers attosecondes: En 2001: (Deux équipe CEA, France, LOM Hollande, LOA, Palaiseau : 250 as ; Canada (Paul Corkum ), Autriche et Allemagne: 650 as) Aujourd'hui: près de 100 as!)</p>
---

**Tableau I.1.** Résumé des principales évolutions dans la technologie du Laser.

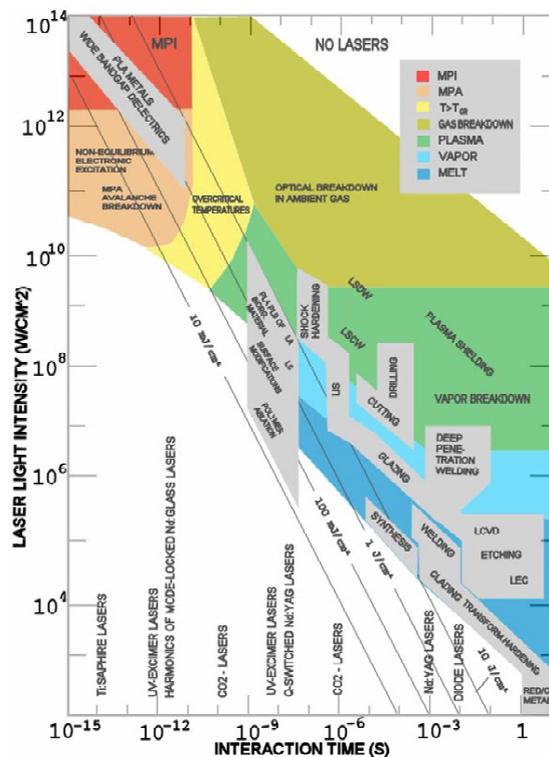
La multiplicité des procédés laser dans des domaines très variés tels que : la microélectronique, la métallurgie, la conception de microsystemes, la photonique, le biomédical, la biologie et de façon plus large la micro/nanotechnologie, est due aux propriétés uniques du rayonnement laser.

La très grande cohérence spatiale du faisceau laser permet une focalisation sur de très petites dimensions avec, par conséquence, une densité d'énergie très élevée au point de focalisation de la lumière. La monochromaticité et la possibilité d'adapter la longueur d'onde du faisceau, offrent des possibilités d'application et d'investigation dans des domaines où

l'excitation d'une bande étroite du spectre d'énergie est nécessaire. Le contrôle temporel de l'impulsion laser sur des durées allant du continu à la femtoseconde ouvre la voie à un vaste champ d'applications avec en particulier la possibilité dans le cas d'impulsions brèves, d'éviter les mécanismes associés à la dissipation énergétique dans le matériau absorbant soumis à l'irradiation laser. Les diverses combinaisons de toutes ces propriétés, donnent accès à d'immenses possibilités de développement tant d'un point de vue théorique sur la compréhension des mécanismes d'interaction rayonnement/matériau que d'un point de vue plus pratique dans le domaine extrêmement varié des procédés laser.

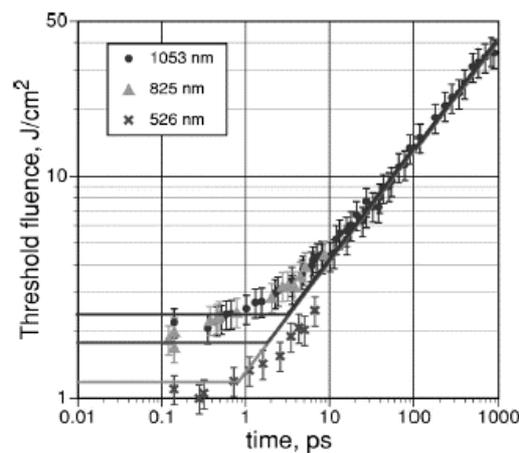
Les phénomènes induits par l'interaction entre le rayonnement laser et les solides absorbants peuvent être classés suivant deux catégories principales, deux régimes d'interaction :

(i) régime sans éjection de matière et (ii) régime avec éjection de matière. On inclura dans le cas (i) tous les procédés sans vaporisation, éjection de liquide, apparition de plasma. Il est possible de visualiser dans un diagramme (intensité  $I$ , durée d'impulsion  $\tau$ ) (Fig. I.3) les phénomènes physiques les plus importants liés à l'interaction entre le rayonnement et le Si.



**Fig. I.3.** Indications des différents phénomènes physiques associés à l'interaction rayonnement matière sur un diagramme ( $I$ ,  $\tau$ ). [D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry* ed. Springer (2000)]

Comme cela est visible sur le diagramme (Fig. I.3), la limite inférieure du domaine caractérisant la fusion : «melt», possède une pente inférieure à 1 en valeur absolue. Il est même relativement facile de déduire la pente de cette courbe en examinant les résultats expérimentaux donnant l'évolution de la fluence seuil (Fusion, Ablation) en fonction de la durée d'impulsion laser (Fig. I.4). La courbe expérimentale montre assez clairement deux comportements limite distincts. Pour les durées d'impulsion relativement longues ( $> 10$  ps), la fluence seuil est proportionnelle à  $\tau^{1/2}$ , ce qui dans le diagramme de la figure (I.3) donne une pente égale à  $-1/2$  pour les durées  $\tau > 10^{-11}$ s. Ce phénomène s'explique qualitativement par le fait que l'énergie incidente doit, pour maintenir le matériau au seuil de fusion, compenser les pertes par diffusion de la chaleur dans le matériau (proportionnelles à  $t^{1/2}$ ) qui interviennent lors de durées d'impulsions relativement longues (supérieures à quelques picosecondes). Dans le cas d'impulsions de très courtes durées ( $< 1$ ps) les processus de dissipation de l'énergie dont les temps caractéristiques sont plus longs, n'interviennent pas et la fluence seuil reste constante quelque soit la durée d'impulsion.



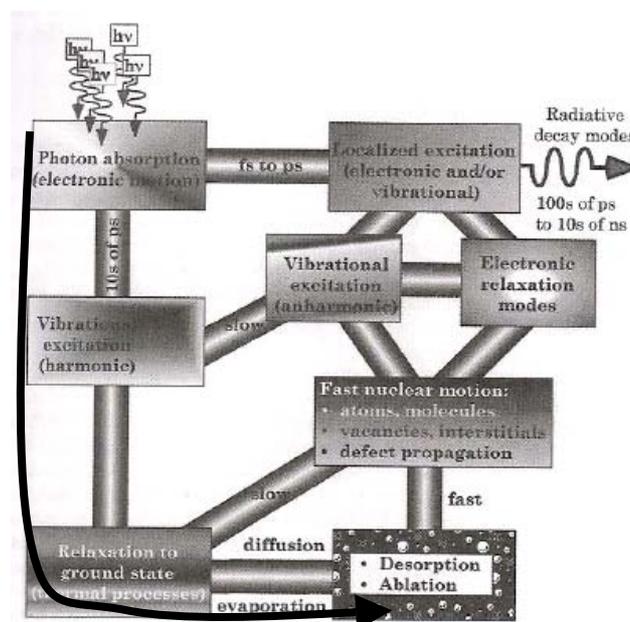
**Fig. I.4.** Fluence seuil pour le phénomène d'ablation en fonction de la durée d'impulsion pour de l'or. [E.G. Gamaly et al. Phys. Plasma (2002)]

Comme nous venons de l'entrevoir, avant toute étude théorique de procédé faisant intervenir l'interaction entre laser et solide absorbant, il est fondamental d'avoir en tête les différents processus de photo excitation des matériaux ainsi que leurs durées caractéristiques. Il n'est bien entendu pas possible dans cette introduction, de reprendre en détails les différents mécanismes impliqués lorsque les photons incidents interagissent avec les différents degrés de

liberté du matériau, ceci peut faire l'objet d'un cours complet de photo excitation de la matière [Haglund, Miller *laser desorption and ablation* ed. Ac. Press (1998)]. Il est en revanche utile, à l'aide par exemple de schémas explicatifs, de résumer les différentes excitations prenant naissance dans un matériau absorbant solide soumis à un rayonnement incident. C'est la démarche que nous adopterons dans les paragraphes à venir.

## 1 Processus photo thermiques

L'énergie des photons incidents peut emprunter de nombreux «chemins» lors des différents mécanismes d'excitation et de relaxation du solide irradié. Ces chemins sont résumés ci-dessous (Fig. I.5). Dans les chapitres à suivre, nous étudierons les mécanismes liés au processus photo thermique indiqué par une flèche (Fig. I.5). Les temps caractéristiques associés à la dégradation de l'énergie depuis l'énergie du rayonnement incident jusqu'à l'énergie thermique diffusée dans le solide peuvent être décomposés selon quelques étapes élémentaires. La chaleur ne constitue pas en effet le tout premier produit du rayonnement laser absorbé par le matériau. Dans un premier temps, le rayonnement interagit avec tout type d'excitation optiquement active avec, dans le cas particulier d'un solide, les excitations électroniques (excitations inter et intrabande, excitons, polarons, plasmons).



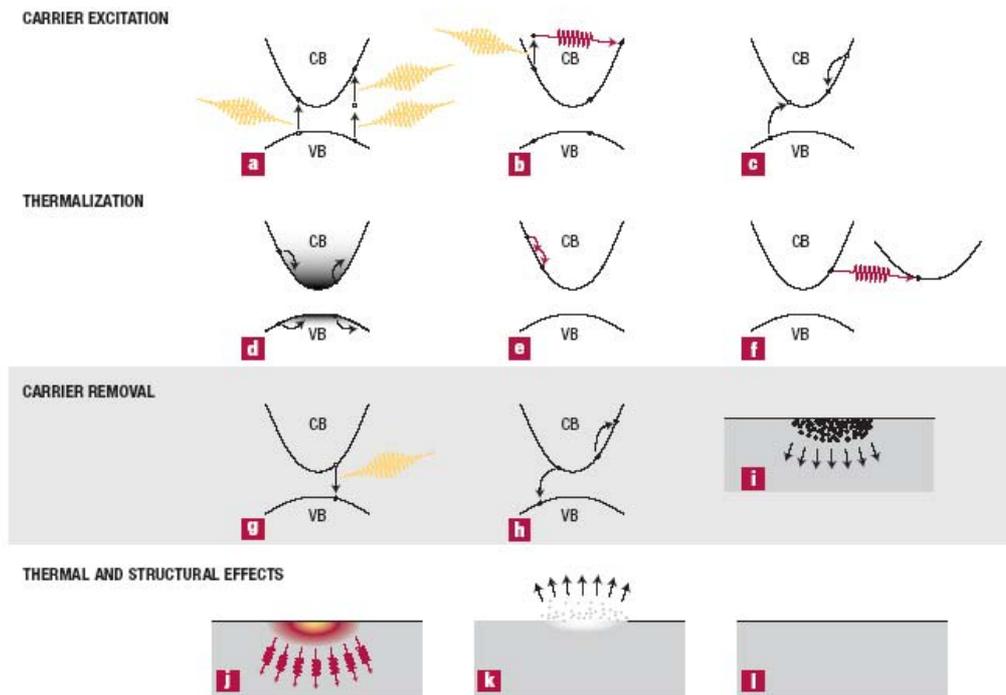
**Fig. I.5** Les différents «chemins» empruntés par l'énergie après absorption du rayonnement incident. On peut remarquer une compétition entre les mécanismes localisés et répartis. La flèche indique le chemin menant à la diffusion thermique (Photo thermique). [Haglund, Miller *laser desorption and ablation* (1998)].

La dégradation de la belle organisation créée par le rayonnement laser intervient par la suite lors de la conversion de l'excitation initiale en chaleur. Cette conversion s'effectue selon trois processus aux temps caractéristiques très différents :

Le premier consiste en une mise au hasard spatiale et temporelle du mouvement initial des particules excitées (thermalisation). Cette étape se produit sur un temps caractéristique ou temps de relaxation qui dépend du type d'excitation initiée par le rayonnement. Dans le cas d'un métal, le rayonnement est quasi exclusivement absorbé par les électrons de la bande de conduction. Le temps de relaxation caractéristique électron-électron :  $\tau_{e-e}$ , est de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-12}$  seconde. Après cette durée, les électrons sont dits « thermalisés ». Pour un semi-conducteur, les mécanismes d'absorption de la lumière sont beaucoup plus complexes puisqu'au départ, la bande de conduction est dépourvue d'électrons. Nous reviendrons sur les différents mécanismes de création puis d'excitation des porteurs de charge en décrivant leurs grandeurs caractéristiques associées dans le chapitre sur l'interaction femtoseconde. Cela dit, les temps de relaxation électron-électron sont dans le cas du silicium, du même ordre de grandeur que celui indiqué dans le cas d'un métal.

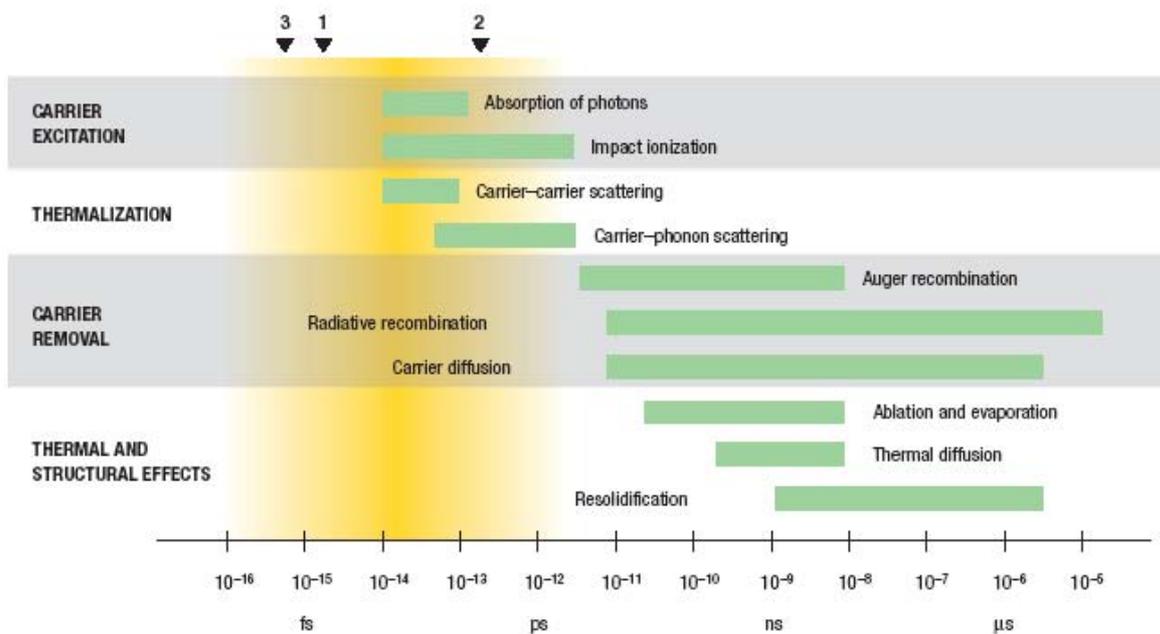
Le second processus de transfert consiste en une interaction électron-phonon qui, par suite des grandes différences de masse entre électrons et phonons, s'effectue sur des durées beaucoup plus importantes que celles concernant le processus précédent. Le temps caractéristique de cette interaction, dit temps de relaxation  $\tau_{e-ph}$  est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-11}$  seconde.

Enfin, l'interaction phonons-phonons intervient sur des temps caractéristiques supérieurs à  $10^{-12}$  ou  $10^{-11}$ s. Cette interaction permet de dissiper l'énergie initialement absorbée par les électrons, à l'ensemble du matériau. Il s'agit alors d'un processus purement thermique dont les transferts énergétiques sont régis par l'équation de la chaleur. Les paramètres du matériau : conductivité thermique  $\kappa$ , chaleur spécifique  $c_p$  et masse volumique  $\rho$  permettent de déterminer la facilité avec laquelle le flux de chaleur se déplace dans le milieu. Les figures suivantes (Fig. I.6 et I.7)) résument, lors de l'interaction entre photons et solides, les différents types d'excitations et de relaxations ainsi que leur durée caractéristiques associées.



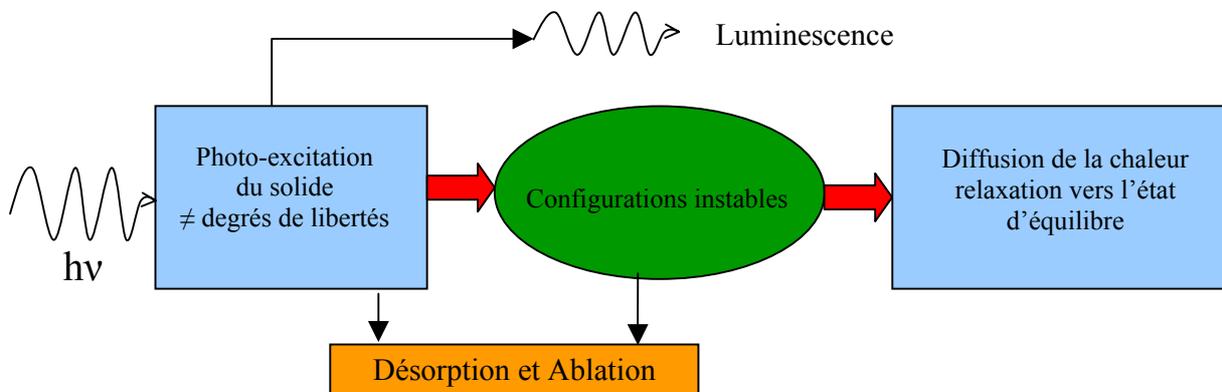
**Fig. I.6 :** Procédés d'excitations et relaxations d'un semi conducteur soumis à un rayonnement incident.

a : absorption multiphotonique, b : absorption par porteurs libres, c : ionisation par chocs, d : distribution des porteurs avant diffusion, e : interactions porteurs-porteurs, f : interaction porteurs-phonons, g : recombinaison radiative, h : recombinaison Auger, i : diffusion des porteurs excités, j : diffusion thermique, k : ablation, l : resolidification, condensation. [Sundaram, Mazur, Nature-Materials (2002)]



**Fig. I.7** Durées caractéristiques des divers processus de photo excitations/relaxations des solides. Chaque barre verte représente un ordre de grandeur de la durée du processus indiqué. Les triangles au sommet de la figure, indiquent l'état de l'art actuel dans la production d'ondes électromagnétiques pulsées. (1) visible, (2) Rayons X, (3) UV. [Sundaram, Mazur, Nature-Materials (2002)]

Cette thèse présente, à partir de la modélisation d'un procédé laser, une étude des phénomènes de transport dans un solide absorbant. Les transports énergétiques (électrons-électrons, électrons-phonons, phonons-phonons) se produisent lors de «l'écoulement» de l'énergie depuis l'excitation de rayonnement incident jusqu'à la relaxation finale vers l'état d'équilibre. Ce chemin est représenté en rouge sur la figure 1.8. Les «voies latérales» d'évacuation de l'énergie, par rayonnement (Luminescence) ou par éjection de matière (Désorption, Ablation) ne seront pas étudiées dans la suite de cette thèse.



**Fig. 1.8** Représentation symbolique des différents chemins empruntés par l'énergie lors des processus de désexcitation. Les flèches rouges indiquent le chemin le long duquel apparaissent les phénomènes de transport étudiés dans ce mémoire.

En plus des transports énergétiques, la modélisation de ce procédé nécessite une étude de transports d'espèces minoritaires en phase liquide (diffusion et ségrégation de dopants) lors du processus de fusion solidification induit par le rayonnement dans le matériau.

## 2 Source d'énergie secondaire

### 2.1 Propriétés optiques :

Une fois l'énergie incidente absorbée selon les différents mécanismes décrits ci-dessus, il se forme au sein du solide une source d'énergie secondaire dont la distribution spatiale et temporelle est directement liée aux propriétés d'absorption  $\alpha$  et de réflexion  $R$  du

rayonnement pour la longueur d'onde considérée. L'expression de la source secondaire d'énergie dépend de l'intensité du rayonnement présente dans le matériau. Cette intensité décroît en fonction de la profondeur  $z$  selon une loi de transport classique appelée équation de Beer-Lambert :  $dI = -\alpha(\lambda)I dz$ . La source d'énergie, par unité de volume et de temps, prend la forme suivante :

$$Q(r,t) = (1-R)\alpha I(r,t) \quad (\text{I.1})$$

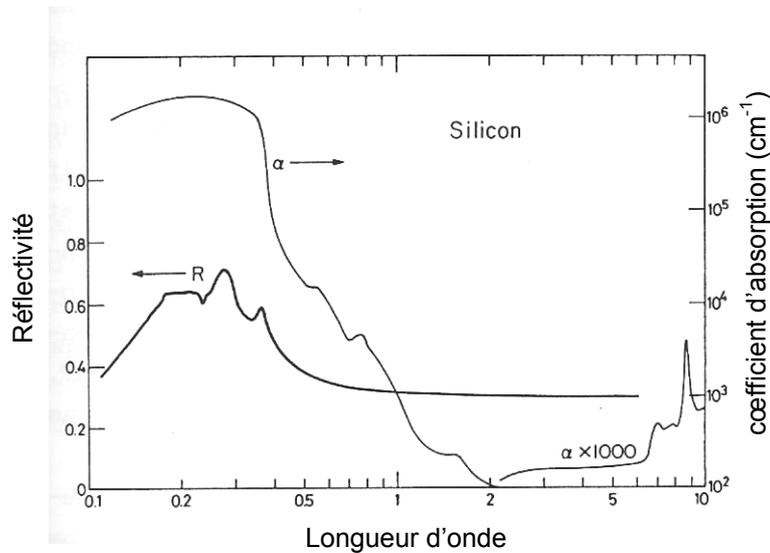
Les coefficients de réflexion  $R$  et d'absorption  $\alpha$  sont définis à partir de l'expression de la permittivité électrique du solide, cette permittivité dépendant elle-même des mécanismes intimes d'interaction entre le rayonnement et le matériau absorbant (Fig. I.5, I.6, I.7). Les expressions de  $R$  et  $\alpha$  sont les suivantes :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

Où  $n$  et  $\kappa$  sont les indices de réfraction et d'extinction du matériau définis à partir de l'indice complexe  $\tilde{n} = n + i\kappa$  et de la permittivité électrique complexe :  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  avec :

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}.$$

Dans la mesure où l'on souhaite pouvoir modéliser la source d'énergie induite au sein du matériau, il est fondamental, pour le matériau considéré, de connaître précisément la valeur de  $R$  et  $\alpha$  à la longueur d'onde correspondant au rayonnement laser utilisé. Dans le cas particulier du silicium sur lequel nous allons concentrer notre attention dans les chapitres à venir, le comportement de  $R$  et  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (Fig I.9), déterminé expérimentalement pour de faibles intensités, montre un brusque changement pour  $\lambda = 1.13 \mu\text{m}$  correspondant à l'énergie  $h\nu = 1.1\text{eV}$  nécessaire à la transition indirecte (assistée par un phonon) d'un électron entre la bande de valence et la bande de conduction. On remarque par ailleurs une seconde évolution à  $0.36 \mu\text{m}$  ( $3.4\text{eV}$ ) correspondant cette fois à la création directe d'un porteur libre.



**Fig. I.9** Évolution de  $R$  et  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde pour le silicium [von Allmen (1995)].

## 2.2 Modifications des propriétés optiques :

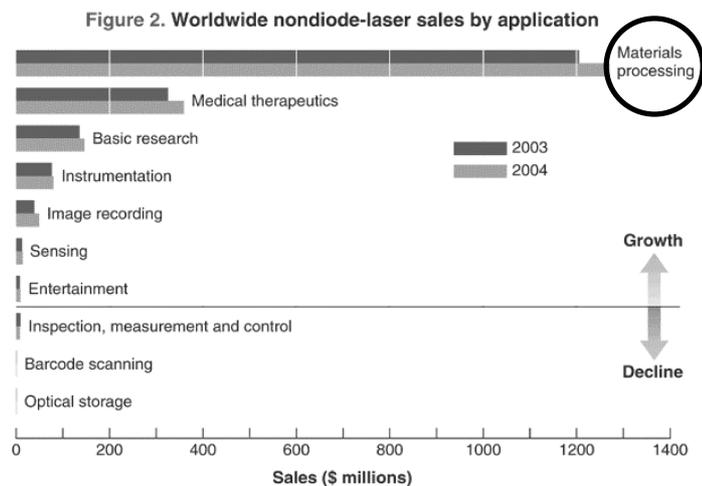
Les courbes décrivant les propriétés optiques ( $\alpha$ ,  $R$ ) en fonction de la longueur d'onde (Fig. I.9), sont déterminées, comme nous l'avons précisé ci-dessus, dans des conditions de faible intensité. Il est important de noter que lorsque l'intensité du rayonnement augmente, le comportement optique du matériau absorbant peut changer de façon parfois même violente à cause de l'augmentation de la densité de photons incidents et de l'augmentation de la température du matériau. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des semi conducteurs pour lesquels le mécanisme d'absorption est directement lié à la création de porteurs libres. Aux fortes intensités ( $\approx 10^{13} \text{ Wcm}^2$ ), la création d'un grand nombre de porteurs libres ( $10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  pour le Si) augmente de façon très importante l'absorption du rayonnement qui en retour augmente fortement localement la température qui elle-même participe à la création de porteurs libres et ainsi de suite. Ce processus d'avalanche, fortement non linéaire, mène à certains phénomènes bien connus expérimentalement tel que le «thermal runaway». Tous ces phénomènes sont commentés dans de nombreuses références dont [M. von Allmen *Laser-Beam interactions with materials* ed. Springer (1995)] donne certainement la description la plus complète.

D'autre part, un éventuel changement de phase à la surface du matériau irradié modifie également ses propriétés optiques. Le comportement optique d'un semi conducteur en phase liquide devient, par suite de la rupture des liens cristallins, celui d'un métal.

Enfin, nous devons faire attention à l'état de surface du matériau irradié, une modification de la morphologie de surface par suite d'un changement de phase et d'un effet de convection, peut modifier fortement la réflexion. La présence d'une couche d'oxyde plus ou moins épaisse en surface du matériau fait également varier de façon significative le coefficient de réflexion [A.M. Prokhorov *Laser Heating of Metals* ed. A. Hilger (1990)]. Il faut finalement considérer l'ensemble de ces éléments si l'on veut pouvoir modéliser efficacement la quantité d'énergie introduite dans le matériau. C'est la raison pour laquelle nous avons porté une attention toute particulière sur la définition de  $R$  et  $\alpha$  dans le chapitre concernant la modélisation numérique de l'aspect thermique du procédé.

### 3 Procédés laser

Les diverses combinaisons de toutes les propriétés physiques du rayonnement laser et de son interaction avec la matière, donnent lieu à une grande quantité d'applications possibles. L'industrie des procédés laser est multiple, nous pouvons établir un classement en terme économique permettant de juger de l'importance des développements respectifs des divers types de procédés (tableau I.2).



**Tableau I.2.** Classement sur une base économique (chiffre d'affaire) des ventes de laser pour les divers procédés. [Laser Focus World (Jan. et Fev. 2004)].

Nous présentons dans les chapitres à venir une étude théorique (modélisation) d'un procédé laser photo thermique qui permet par suite d'un recuit laser en phase liquide et d'une diffusion de dopants, de fabriquer une résistance de valeur parfaitement ajustée. Si il s'agit d'une recherche théorique, cette recherche se fait dans le contexte appliqué des procédés laser. Parmi les procédés décrits (Tableau I.2), nous plaçons notre étude, dans la catégorie des «Materials Processing» le cadre plus restreint étant celui de la micro électronique de composants analogiques. Le procédé exerce sur la théorie des contraintes très importantes en limitant les paramètres physiques (durées, longueurs, température,...) a un domaine de valeur fixé. Loin de restreindre la théorie à de la simple application, le procédé peut par son contexte très particulier engendrer de la recherche théorique. Dans notre cas, le composants électroniques impose la présence de matériaux (couches d'oxydes, contacts métalliques, dopants, ...) qui permettent le développement connexe d'autres domaines de recherches plus fondamentaux. Nous avons ainsi, au détour de cette recherche, développé un certain nombre de modèles ou expertises théoriques tels que : le contrôle de la diffusion et de la ségrégation d'une espèce minoritaire dans un milieu solide/liquide à interface mobile, la compréhension et le contrôle des instabilités de surface induites par le rayonnement laser, nous tentons de corrélérer les différents types d'ablation aux dimensions des nanoparticules formées...

#### **4 Description des différents chapitres**

Les cinq chapitres à suivre sont construits à partir de cinq articles publiés et de nombreuses conférences et «proceedings» dont les références sont données, en plus des références classiques, à la fin de chaque chapitre. Ces différents chapitres décrivent l'évolution spatiale et temporelle (dynamique) des phénomènes de transport (thermique, espèce minoritaire, électronique) dans un solide absorbant (silicium, or). Le contenu peut être résumé comme suit :

L'objectif du premier chapitre de ce document est d'établir un lien entre les paramètres d'excitation laser (dimension, intensité, durée) et les grandeurs caractéristiques essentielles du procédé telles que dimensions, durées et températures atteintes dans le matériau absorbant (Silicium). J'utilise pour cela un traitement analytique des équations décrivant les phénomènes de recuit laser en phase liquide (problème de Stephan). Le problème de Stephan ne possède aucune solution exacte. Je développe ici une approche originale, basée sur un bilan énergétique, qui, dans deux cas limite de modélisation (1-D et 3-D), permet d'exprimer

simplement les grandeurs caractéristiques du procédé en fonction des paramètres d'excitation laser. Ce traitement analytique permet en l'occurrence de faire apparaître une variable secondaire qui, pour les procédés nanoseconde, semble jouer un rôle fondamental. La confrontation entre le modèle théorique et les mesures l'expérience, apporte une certaine solidité à notre démarche.

Dans un second chapitre, nous tentons d'apporter une description la plus exhaustive et précise possible du problème thermique induit par le rayonnement laser. Une telle description nécessite une résolution numérique des différentes équations. La vitesse importante de l'interface solide/liquide nous amène naturellement à prendre en compte les aspects hors équilibre du changement de phase. La résolution numérique d'une telle combinaison de difficultés liées à la prise en compte d'un phénomène hors équilibre soumis à de très importantes discontinuités spatiales et temporelles est actuellement originale. Des mesures de réflectivité transitoire de la surface du silicium valident notre modèle numérique.

Les troisième et quatrième chapitres sont consacrés aux problèmes de diffusion et de ségrégation des dopants au sein du composant de silicium soumis à l'impulsion laser focalisée. Il s'agit dans ce cas aussi, d'une résolution numérique d'un problème trop complexe pour être traité de façon analytique. Diffusion et ségrégation sont intimement liés au champ de température existant dans le matériau, ce chapitre fait par conséquent appel aux résultats du chapitre précédent sur le calcul spatial et temporel du champ de température. Nous profitons, dans le chapitre 4, de l'expertise acquise dans le domaine de la ségrégation diffusion pour définir une méthode originale de calcul de coefficient de ségrégation hors équilibre dans le problème très actuel du dopage de surface « shallow doping ».

Cette thèse se termine sur la présentation d'un modèle théorique de l'interaction laser matériau dans le cas particulier d'impulsion ultra courte (sub-picoseconde). L'extrême brièveté de l'interaction entre les photons et les électrons, sans modifier la physique du procédé, demande une description des phénomènes sur des échelle de temps 1 million de fois plus brèves que celles décrites dans les chapitres précédents. La fluence restant approximativement au voisinage de  $1 \text{ Jcm}^{-2}$ , l'intensité est 1 million de fois plus importante que lors des modèles nanoseconde. Le modèle numérique mis au point pour comprendre les processus d'échanges énergétiques lors de telles interactions, s'inspire du très connu «Two-Temperature Model» (TTM) [Anisimov et al. JEPT (1974)] et le complète en y ajoutant, en

particulier, une étape initiale de création de porteurs libres, nécessaire à une modélisation de l'interaction entre un laser et un semi conducteur. Ce modèle original et complet, traitant des transferts énergétiques depuis l'arrivée du premier photon sur la surface du solide absorbant jusqu'à la thermalisation finale (10 ps), est comparé à des mesures expérimentales de réflectivité transitoire sur l'or et de diamètres de domaines ablaté sur le silicium.

# **Modèle analytique simple permettant de caractériser le domaine fondu induit par un chauffage laser focalisé**

### **Résumé :**

Le contrôle et le développement d'un procédé laser nanoseconde utilisant la fusion du silicium pour créer une micro résistance, requièrent une maîtrise tant expérimentale que théorique de la physique impliquée dans le procédé. Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une étude analytique du phénomène de fusion induite par rayonnement laser pour des durées caractéristiques d'impulsion laser allant de la micro à la nanoseconde. Nous avons développé ici un modèle théorique original basé sur un simple bilan énergétique permettant d'obtenir les principales grandeurs caractéristiques liées au phénomène de recuit laser. Deux conditions limites ont été exploitées: (i) La source d'énergie induite par le rayonnement laser possède une distribution quasi ponctuelle et (ii) La source d'énergie induite par le rayonnement laser possède une distribution quasi uniforme. Dans ces deux cas nous établissons une équation aux dérivées partielles dont les solutions font apparaître le rôle fondamental joué par la variable  $I\tau^{1/2}$ , où  $I$  représente l'intensité du rayonnement laser et  $\tau$  sa durée. Cette variable détermine à elle seule la plupart des grandeurs caractéristiques du domaine fondu dans le cas des procédés. Les vérifications expérimentales tant pour le modèle 1-D que 3-D, confirment les expressions analytiques obtenues. Ces expressions sont d'une aide essentielle pour la prévision des phénomènes de recuits thermiques induits par des impulsions laser sur un matériau solide.

### **1.1 Présentation du procédé**

Lorsque l'Homme utilise les propriétés de la nature à des fins d'applications, on parle alors de « procédés ». Un procédé consiste donc à provoquer puis utiliser tel ou tel phénomène naturel à des fins d'exploitation industrielle. Nous étudions dans cette thèse un procédé d'interaction

entre rayonnement et matériau qui, en appliquant la définition précédente, consiste à provoquer l'interaction entre un rayonnement et un matériau pour utiliser les phénomènes physiques induits à des fins industrielles. Le rayonnement provient ici d'un laser pulsé, le matériau est absorbant et constitué d'un circuit électronique sur substrat de silicium et les phénomènes de transport induits permettent la réalisation d'une micro résistance. Cette micro résistance, parfaitement ajustée, pourra être intégrée à des circuits électroniques analogiques.

Des microprocesseurs, aux circuits de téléphonie cellulaire, en passant par les circuits de traitement du son d'une chaîne stéréo, les circuits électroniques se retrouvent dans une multitude d'applications de la vie quotidienne. On classe le mode d'opération des circuits électroniques selon trois catégories : les circuits numériques, les circuits analogiques et les circuits mixtes. Les circuits numériques traitent les signaux numériques, des signaux à deux niveaux de tension dont la tension haute représente le « un » logique et la tension basse représente le « zéro » logique. Les circuits analogiques traitent des signaux à caractère continu. Les circuits mixtes traitent simultanément ces deux types de signaux. Les ordinateurs utilisent principalement les signaux numériques, alors que les téléphones cellulaires et les chaînes stéréo comportent des circuits mixtes. Dans les systèmes qui interagissent avec le monde physique, les signaux numériques sont souvent transformés en signaux analogiques, pour générer des paroles ou une musique par exemple.

Dans le cas des signaux analogiques, la tension de sortie est une fonction du signal recherché. Le signal analogique de sortie est donc d'autant plus fidèle que la tension est adaptée de façon précise. Or, lors de la fabrication des circuits, comme dans toute fabrication de la plus simple à la plus complexe, on introduit une certaine part d'imprécision, qui bien entendu nuit à la qualité du circuit.

Une façon de résoudre ce problème est d'ajuster certaines résistances dans le circuit fini, on peut ainsi jouer sur la valeur du signal de sortie et en ajuster précisément les caractéristiques. Par exemple, le gain d'un amplificateur opérationnel est déterminé principalement par le rapport de deux résistances. En ajustant la valeur d'une ou des deux résistances, on peut contrôler le gain avec précision. Il existe actuellement plusieurs méthodes d'ajustement de résistances dont les plus répandues utilisent un laser. Dans la plupart des cas, le laser est employé pour prélever une partie du matériau résistif, ce qui a pour effet d'augmenter la résistance. Un inconvénient majeur de ces méthodes réside dans la taille relativement élevée de la résistance par rapport aux dimensions du circuit. D'autres méthodes utilisent un courant élevé pour modifier la résistivité du matériau. Même si ces

résistances occupent un espace restreint, la technique requiert des plots supplémentaires pour faire passer le courant dans la résistance à modifier, ce qui augmente l'encombrement de l'ensemble.

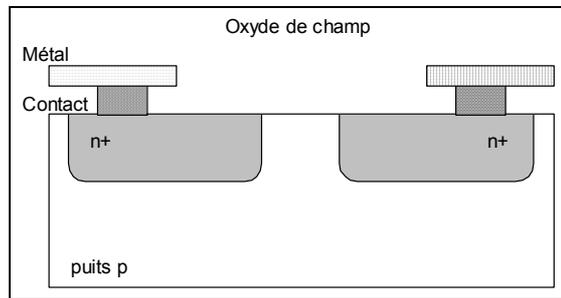
Les intérêts fondamentaux de la méthode que nous présentons ici, en plus de la grande précision espérée des résistances fabriquées, résident dans le fait que d'une part, l'encombrement est ni plus ni moins celui d'un transistor, et, que d'autre part, aucune étape de fabrication additionnelle n'est nécessaire pour traiter les procédés conventionnels CMOS actuels. La méthode présentée ici est dérivée d'un travail publié dans les années 1980 par Chapman et al.[1]. La technique consiste à illuminer une structure similaire à celle d'un transistor à effet de champ MOS sans grille avec un faisceau laser type Nd :YAG, focalisé dont la distribution gaussienne d'intensité est donnée par :  $I(r) = I_0 \exp(-(r/r_0)^2)$  .

Le rayonnement laser chauffe le silicium jusqu'à la fusion, ce qui permet la diffusion rapide des dopants dans le silicium fondu, créant un canal conducteur permanent de faible résistance. Nous nommerons par la suite cette résistance par son nom de : résistance diffusée.

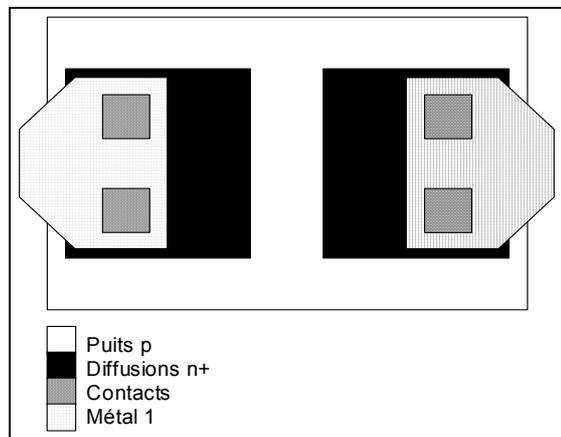
Sous la direction des professeurs M. Meunier et Y. Savaria, Yves Gagnon débute des travaux sur la restructuration des circuits intégrés en 1996. Durant ces travaux, les résultats de Chapman sont reproduits avec succès [20]. Compte tenu du potentiel commercial important d'un dispositif dont la résistance peut être contrôlée avec grande précision, cette technique a fait l'objet d'un brevet [22]. C'est ainsi qu'en 1999, l'entreprise LTRIM fut créée pour commercialiser une technologie unique d'ajustement par faisceau laser. Actuellement, les résistances réalisées à LTRIM, le sont à partir de recettes mises au point par des techniques de test erreur. Ce n'est pas une impulsion laser, mais des trains d'impulsions qui sont utilisées, dont l'intensité est constamment adaptée de façon à obtenir la résistance désirée. Globalement, la technique de fabrication est la suivante :

La structure est celle d'un transistor à effet de champ MOS dont on a enlevé la grille (Fig. 1.1). Elle comprend trois régions de silicium dopé formant deux jonctions p-n face à face. Pour une résistance diffusée de type  $n^+ - p - n^+$ , les régions de gauche et de droite sont fortement dopées de type n et sont insérées dans un puits de type p. Dans le cas de la résistance  $p^+ - n - p^+$ , les types de dopage sont inversés. Le silicium est recouvert d'oxyde de champ et le dispositif est relié au circuit par les contacts et les métallisations. La résistance de cette structure est très élevée; le seul courant pouvant y passer est le courant de fuite d'une

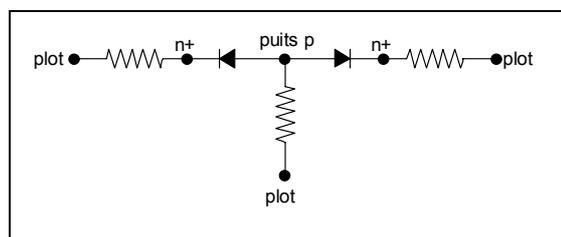
diode polarisée en inverse. Cette structure est donc considérée comme un circuit ouvert jusqu'à la fabrication de la résistance diffusée (Fig. 1.2, 1.3).



**Fig. 1.1** Schéma de coupe d'une structure de résistance diffusée de type npn



**Fig. 1.2** Dessin des masques d'une structure de résistance diffusée de type npn



**Fig. 1.3** Schéma électrique d'une structure de résistance diffusée de type npn

## 1.2 Fabrication

Dans un transistor à effet de champ MOS, la couche d'inversion créée par l'application d'une tension à la grille permet le passage du courant entre les régions fortement dopées. La résistance de ce canal conducteur varie avec la tension de grille qui modifie la quantité de charges injectées dans le canal.

Dans une résistance diffusée, le canal conducteur est formé par la diffusion des dopants des régions dopées vers la région centrale [20]. Le coefficient de diffusion des dopants dans le Silicium liquide est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , dix mille à cent mille fois supérieure au coefficient de diffusion en phase solide. La longueur caractéristique de diffusion sur une durée  $t$  est définie par :  $l_d = \sqrt{Dt}$ . Pour une impulsion laser d'intensité suffisante pour permettre la fusion du silicium et d'une durée de  $1\mu\text{s}$ , la distance parcourue par les dopants  $l_d$  est de l'ordre de 200 nm et ceci de part et d'autre du canal central. Il est donc possible avec une seule impulsion laser de réaliser le contact ohmique entre les deux zones dopées. Ce contact ohmique, où résistance diffusée est schématisé sur les figures (4,5,6).

La zone fondue par le laser, représentée par la zone hachurée entre les deux régions  $n^+$ , constitue la résistance diffusée.

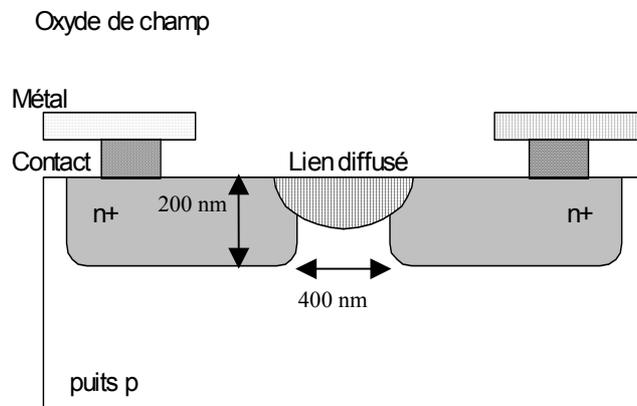


Fig. 1.4 Schéma de coupe d'une résistance diffusée de type npn avec un lien créé.

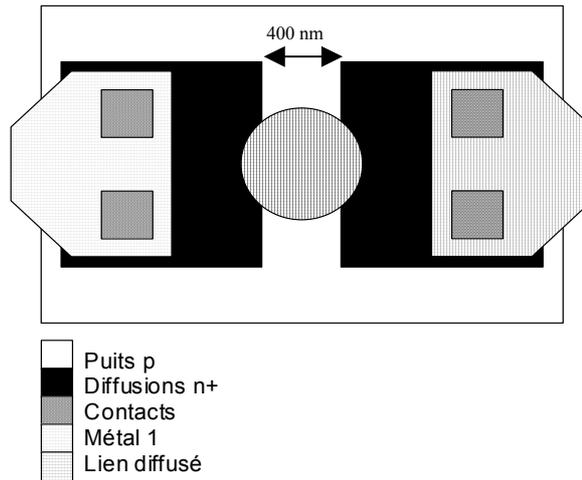


Fig. 1.5 Schéma de dessus d'une résistance diffusée de type npn avec un lien créé.

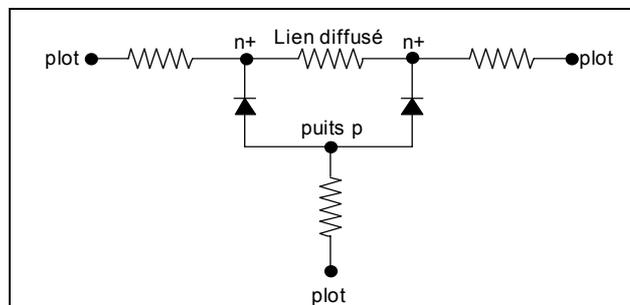


Fig. 1.6 Schéma électrique d'une résistance diffusée de type npn avec un lien créé.

### 1.3 Modèle Analytique

Avec cette tentative de modéliser l'aspect thermique du procédé LTRIM à l'aide d'un modèle analytique, le projet part essentiellement de zéro. Nous sommes bien conscient qu'un modèle analytique ne peut à lui seul prendre en compte l'ensemble des dépendances en température des différents paramètres du silicium et expliquer de manière exhaustive le procédé de fabrication. Cela dit, en comparant l'importance relative des différents échanges énergétiques mis en jeu, il doit être possible de dégager des comportements en fonction des différents paramètres laser que sont : l'intensité  $I$ , la durée de l'impulsion  $\tau$ , et le rayon du faisceau laser focalisé  $r_0$ . L'idée de départ donnée par M. Meunier étant d'utiliser un tel modèle pour trouver à partir des paramètres du laser, une variable secondaire essentielle dont dépendrait la résistance du procédé LTRIM, vaste programme. Cela dit, la résistance étant fonction de la distribution des dopants cette distribution étant quasi exclusivement déterminée par la

diffusion en phase liquide, contrôler le procédé revient à déterminer la dimension et la durée d'existence du domaine.

### **1.3.1 Modèle analytique tridimensionnel**

La durée de l'impulsion laser, de 50 ns à 100 ns nous place sans ambiguïté dans le cadre des procédés purement thermiques définis en introduction. La focalisation d'un faisceau laser sur un matériau, mène à un chauffage localisé qui lui-même peut être suivi de vaporisation ou d'éjection de matière, processus appelé ablation [2]. Tous ces mécanismes contribuent à la dissipation de l'énergie introduite par le faisceau laser, dans le matériau. La répartition spatiale et temporelle de ces phénomènes de dissipation, dépend des propriétés du faisceau laser et de celles du matériau. Nous nous plaçons clairement dans le cas où l'effet de l'énergie du faisceau laser incident se réduit à une augmentation locale de la température suivi d'un phénomène de fusion ; il s'agit ici d'éviter le phénomène d'ablation qui nuirait à la qualité de la résistance diffusée. L'objectif de cette étude est de déterminer l'évolution spatiale et temporelle de la zone fondue.

Dans le cas général, l'étude du chauffage et de la fusion du matériau dont le paramètre représentatif est la température, se déduit des solutions de l'équation de la chaleur. Or, dans un cas général, prenant en compte les variations en fonction de la température des paramètres du matériau, aucune solution exacte (Analytique) ne peut être établie [12]. Une résolution générale ne peut être envisagée que dans le cadre d'un modèle numérique [4,6,7], ce que nous développerons dans le chapitre 2. En se fixant un certain nombre de simplifications, il est malgré tout possible d'obtenir des solutions analytiques. L'approximation 1-D a été largement étudiée dans la littérature [4,6,7], dans ce cadre, valable si la dimension du faisceau laser est importante par rapport à la longueur caractéristique de diffusion thermique, il est possible d'obtenir certaines solutions. Une solution originale mettant en évidence un paramètre fondamental du procédé sera d'ailleurs présentée en deuxième partie de ce chapitre. Cependant, pour une impulsion de durée importante avec un faisceau focalisé sur un rayon de petite dimension ou de dimension comparable à la profondeur du domaine fondu, la diffusion latérale de la chaleur est du même ordre de grandeur que sa composante perpendiculaire ce qui ne correspond plus à l'hypothèse de l'approximation 1-D.

On présente ici un modèle 3-D original parce que unique, construit à partir d'un bilan énergétique. Ce modèle repose sur les approximations suivantes :

## Hypothèses

(i) La source énergétique induite dans le matériau par le rayonnement laser incident peut être considérée comme ponctuelle :

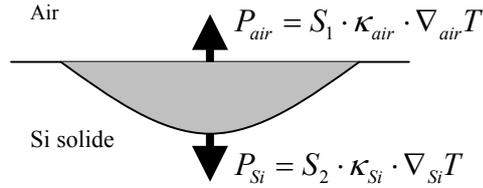
Le faisceau est perpendiculaire à la surface plane du matériau. Ce faisceau focalisé gaussien possède par conséquent une distribution énergétique du type :  $I(r) = I_0 \exp(-(r/r_0)^2)$  La longueur caractéristique de diffusion de la chaleur pour un matériau de coefficient de diffusion thermique  $D$  est défini par  $l_d = \sqrt{Dt}$  où  $t=0$  représente le début de l'impulsion laser. Un modèle unidimensionnel de procédé laser se place dans le cadre correspondant à l'approximation  $r_0 \gg l_d$ . Dans ce cas, le faisceau laser semble avoir une parfaite uniformité à la surface du matériau (source étendue) et pour un matériau isotrope, les isothermes peuvent être représentées par des plans perpendiculaires à la direction du faisceau laser et donc parallèle à la surface. On se place par contre dans le cadre d'un modèle tridimensionnel de procédé laser si  $r_0 \ll l_d$ . La source apparaît dans ce cas comme ponctuelle à la surface du matériau. Les photons qui pénètrent dans le matériau sont absorbés progressivement selon une loi de Beer-Lambert caractérisée par une longueur de pénétration  $l$  (inverse de l'absorption). Nous développons notre modèle dans le cadre de l'approximation d'une source ponctuelle en surface et en profondeur où  $l$  et  $r_0$  sont tous deux petits par rapport à la longueur de diffusion thermique :

$$r_0 \ll \sqrt{Dt} \text{ et } l \ll \sqrt{Dt} \quad (1.1)$$

(ii) Les pertes thermiques en surface du domaine fondu peuvent être négligées :

Les pertes thermiques du domaine liquide interviennent à travers deux interfaces, voir Fig. (1.6) : D'une part la surface supérieure ( $S_1$ ) exposée aux rayonnements laser représente l'interface silicium liquide/air, cette surface possède par raison de symétrie approximativement la forme d'un disque. D'autre part, l'interface Si liquide/Si solide ( $S_2$ ). Cette surface s'appuyant sur le contour du disque, est par définition plus grande que la précédente. La différence importante entre la conductivité thermique de l'air ( $\kappa_{air}$ ) et celle de silicium ( $\kappa_{Si}$ ) :  $\kappa_{air}/\kappa_{Si} = 1000$  nous permet de déduire que  $P_{Si}/P_{air} \gg 1$  et par suite, les pertes thermiques dans l'air peuvent être négligées.

Cette approximation a déjà été discutée dans la littérature [8], cet article fait de plus appel aux phénomènes de pertes thermiques par convection et rayonnement.



**Fig. 1.6** Comparaison des pertes énergétiques à travers les deux interfaces Si liquide/air et Si liquide/solide

(iii) Le domaine fondu est hémisphérique:

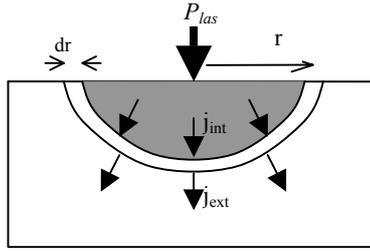
Partant des hypothèses précédentes d'isotropie du matériau, de source énergétique induite ponctuelle et de non échange énergétique entre le silicium et le milieu extérieur, il s'en déduit naturellement que le champ de température est à symétrie sphérique  $T(r)$ . Les effets de convection par variation de densité possèdent des temps caractéristiques très supérieures aux durées de procédé de l'ordre de  $1\mu s$ . Il existe une convection à temps de réaction très court dont l'effet provient d'une variation de la tension superficielle en fonction de la température (convection de Marangoni) [9]. Cette convection se détecte par une importante déformation de la surface de type «Sombrero». Bien qu'une légère déformation de la surface du Si soit visible sur les images de microscopie à force atomique (AFM) (Fig. 1.8), la déformation verticale reste faible par rapport à la dimension de la zone fondue. Les effets de cette convection seront par conséquent négligés dans la suite de notre modèle.

(iv) Tout se passe comme si l'énergie laser incidente était transportée instantanément à l'interface liquide solide :

Durant un intervalle de temps  $\tau$ , le faisceau laser libère, par unité de temps, une certaine quantité d'énergie  $P$ . Cette puissance  $P$ , prend en compte le coefficient de réflexion du Si liquide  $R_l$ :

$$P = P_{las} (1 - R_l)$$

cette énergie est utilisée d'une part pour chauffer le Si liquide ( $dE_{ch}/dt$ ), d'autre part pour faire fondre une coquille hémisphérique d'épaisseur  $dr$  de Si solide à l'interface solide/liquide ( $Ldr/dt$ ), et enfin, pour chauffer le Si solide par diffusion.



**Fig. 1.7** schéma du domaine fondu hémisphérique obtenu par action du laser sur le Si dans les conditions correspondant au modèle de la source ponctuelle.

Le bilan énergétique s'énonce comme suit:

$$P = j_{ext} 2\pi r^2 + L \frac{dr}{dt} 2\pi r^2 + \frac{dE_{ch}}{dt} \quad (1.2)$$

$L$  représente la chaleur latente de fusion du Si. On approxime la densité de courant thermique  $j_{ext}$  par linéarisation :

$$j_{ext} = -\kappa_s \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_f} \approx \kappa_s \frac{\Delta_s T}{\xi \sqrt{Dt}} \quad (1.3)$$

où  $\kappa_s$  est la conductivité thermique du Si solide,  $r_f$  le rayon fondu et  $\Delta_s T = T_{fus} - T_\infty$ .  $T_{fus}$  représente la température de fusion du Si,  $T_\infty$  est la température loin du procédé ou température ambiante et enfin,  $\xi$  (compris entre 1 et 2) est un coefficient d'ajustement dépendant de la «dimensionnalité» du problème.

L'énergie dépensée pour chauffer le Si liquide se définit par :

$$\frac{dE_{ch}}{dt} = c_l 2/3 \pi r^3 \frac{dT_l}{dt} \quad (1.4)$$

$c_l$  est la capacité thermique du silicium liquide et  $T_l$  la température moyenne de la phase liquide. Il nous faut comparer l'intensité de trois termes :

$$(i) P_{diff} = \kappa_s \frac{\Delta_s T}{\xi \sqrt{Dt}} 2\pi r^2 \quad (ii) P_{fus} = L \frac{dr}{dt} 2\pi r^2 \quad (iii) P_{ch} = c_l \frac{2}{3} \pi r^3 \frac{dT_l}{dt} \quad (1.5)$$

En passant en valeur moyenne:

$$P_{ch} = c_l \frac{2}{3} \pi r^3 \frac{\Delta_l T}{\tau} \text{ et } P_{fus} = L 2\pi r^2 \frac{r}{\tau} \quad (1.6)$$

En utilisant les paramètres proches de ceux observées expérimentalement pour notre procédé laser pour une température voisine de la température d'interface solide/liquide :

$$r=1\mu m, D=0.1cm^2s^{-1}, \kappa_s=0.3Wcm^{-1}K^{-1}, \Delta_l T=T_{vap}-T_{fus}=900^\circ K \text{ pour le Si,}$$

$$\Delta_s T=T_{fus}-T_\infty=1400^\circ K, \tau=1\mu s \text{ et } L=4129J/cm^3.$$

L'équation (1.5) nous donne :

$$P_{diff}=0.083W, P_{fus}=0.025W, P_{ch}=0.0017W$$

Ce bilan énergétique est nettement dominé par  $P_{diff}$  et  $P_{fus}$  hypothèse que l'on confirme par ailleurs avec les calculs numériques complets qui suivront au chapitre 2. Finalement, d'un point de vue énergétique, tout se passe comme si l'énergie introduite par le laser dans le matériau, était directement transférée à l'interface liquide solide.

Cette constatation sera par la suite traduite en termes mathématiques par :

$$P = P_{diff} + P_{fus} \quad (1.7)$$

### *Solution du modèle analytique 3-D*

Il s'agit maintenant, à partir des hypothèses précédentes, de traduire en terme mathématique l'évolution du rayon de la «cuvette» fondue en fonction du temps :  $r(t)$ , puisque l'hypothèse (iii) nous amène à décrire le domaine fondu par son rayon  $r$ . Il est d'autre part bien entendu que ce modèle n'est valable que si, hypothèse (i),  $r(t) \gg r_0$  est respectée (source ponctuelle), le problème de la singularité à  $t = 0$ , a été étudié de manière exhaustive dans l'article Saucier et al. [10]. L'hypothèse (iv) amenant l'équation (1.7) se traduit par :

$$P = \kappa_s \frac{\Delta_s T}{\xi \sqrt{Dt}} 2\pi r^2 + L 2\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (1.8)$$

Nous introduisons les grandeurs sans dimension suivantes :

$$x \equiv 2\pi \frac{r}{r_0}; \quad \tau \equiv 4\pi \frac{Dt}{r_0^2}; \quad p \equiv \frac{P}{DLr_0} \quad (1.9)$$

l'équation (1.8) peut être réécrite sous une forme équivalente :

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{p}{x^2} - \frac{A}{\tau^{1/2}} \quad (1.10)$$

$A$  représente une constante sans dimension, uniquement fonction des propriétés physiques du matériau.  $A \equiv \frac{\kappa_s \Delta_s T}{\xi DL}$  Cette constante possède une valeur typique proche de 1 pour la plupart des matériaux semiconducteurs,  $A=0.78$  pour le Si.

Malheureusement, cette équation différentielle ordinaire, ne possède pas de solution analytique exacte. En tant que problème mathématique en lui-même, cette équation a donné lieu à deux articles [7, 21]. La description mathématique des solutions n'entre pas directement dans le cadre de cette thèse, mais une méthode des perturbations appliquée à l'équation différentielle (1.10), suivie d'une analyse du comportement asymptotique de  $x(\tau)$  pour  $\tau \rightarrow \infty$  nous amène à considérer la solution analytique approchée suivante :

$$r(\tau, p) = \frac{2A^{1/4} p^{1/4} \tau^{3/8}}{\sqrt{1 + 4A^{3/2} p^{-1/2} \tau^{1/4}}} \quad (1.11)$$

Cette solution, comparée à la solution numérique de l'équation (1.10), possède une précision supérieure à 3% pour des temps  $t > 0.03\mu s$ . Cette relation, issue des hypothèses initiales donnant l'évolution du rayon de la cuvette fondue en fonction de la puissance du laser et la durée du procédé, peut être évaluée expérimentalement. Pour effectuer cette comparaison avec des mesures expérimentales, nous faisons l'approximation raisonnable suivante : le rayon

maximum du domaine fondu est atteint en fin d'impulsion laser. Cette approximation qui sera par la suite vérifiée par calculs numériques et par mesure expérimentale de la réflectivité transitoire de la surface du silicium, permet d'obtenir analytiquement l'expression du rayon fondu en remplaçant le temps  $\tau$  de l'expression 1.11, par la durée d'impulsion du laser  $\tau_l$ . Cette relation :

$$r(\tau_l, p) = \frac{2 A^{1/4} p^{1/4} \tau_l^{3/8}}{\sqrt{1 + 4 A^{3/2} p^{-1/2} \tau_l^{1/4}}} \quad (1.12)$$

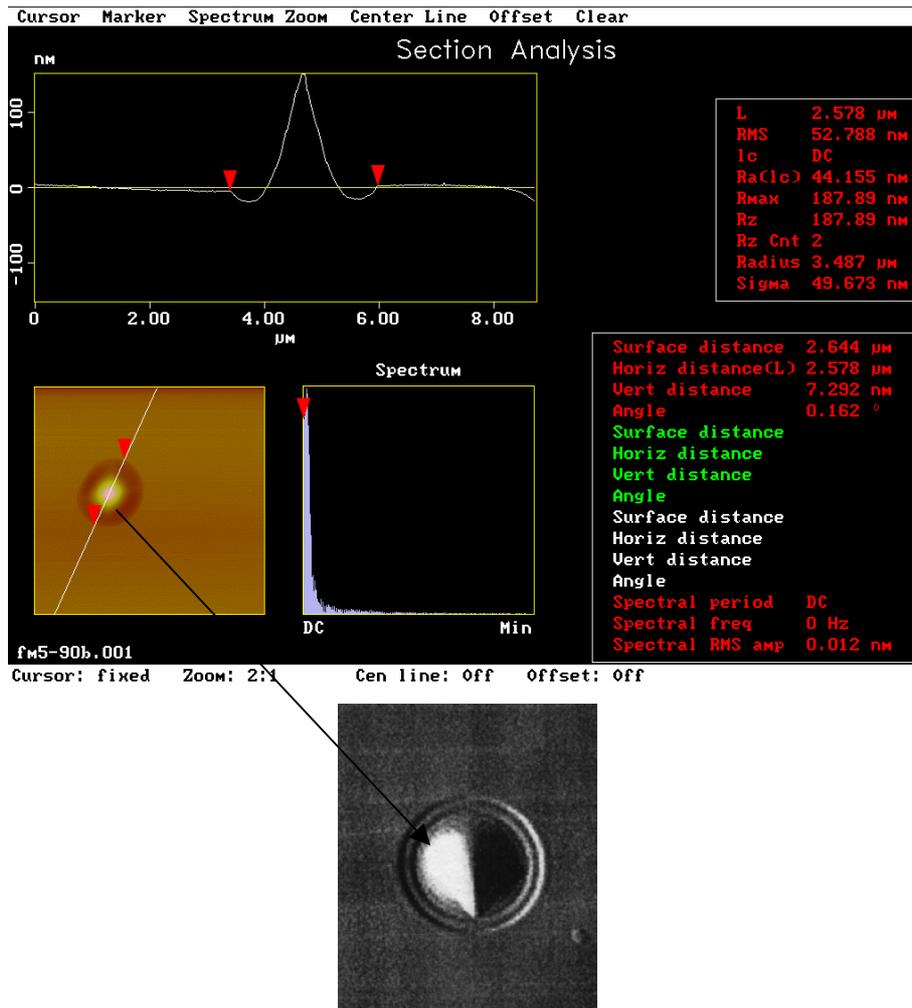
est évaluée expérimentalement dans le paragraphe suivant.

### 1.3.2 Vérification expérimentale

Deux études expérimentales simples ont permis d'évaluer la précision de l'expression analytique (1.12) du rayon fondu en fonction de la puissance du laser et de sa durée d'impulsion

(a) mesure directe du rayon fondu :

Le rayon maximum du domaine fondu est atteint à la fin de l'impulsion laser. Il suffit pour évaluer expérimentalement l'expression 1.12, de mesurer pour différents couples (Puissance, Durée d'impulsion) le rayon du domaine fondu. On irradie du silicium avec une source laser focalisée Nd :YAG à 532 nm, dont on fait varier la durée de l'impulsion et la puissance. Le rayon gaussien ( $1/e$ ) du laser est  $r_0 = 1.8 \mu m$ . Le rayon fondu est mesuré au microscope à force atomique (AFM), (Fig 1.8).

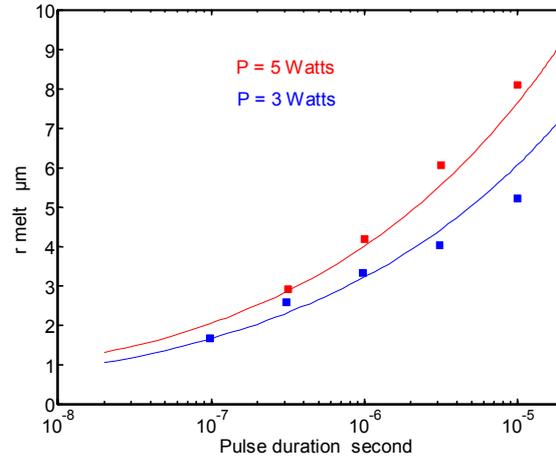


**Fig. 1.8** Mesure AFM du rayon du domaine fondu par impulsion laser

On perçoit nettement sur cette image, une déformation de la surface. Il est à noter, que cette déformation en forme de sombrero, possède des dimensions verticales de l'ordre de 100 nm, pour un diamètre de l'ordre de 3μm. La déformation verticale, qui prend d'autant plus d'importance que la durée de l'impulsion et que la puissance introduite par le laser sont importantes, est due au phénomène de diffusion de Marangoni. Cette diffusion est guidée par des variations de la tension superficielle en fonction de la température [9].

Les rayons mesurés sont portés sur la (Fig 1.9 a) pour chaque durée d'impulsion correspondante. L'accord entre les résultats théoriques fournis par l'équation (1.12) et les mesures expérimentales est de très bonne qualité et ce, pour les deux puissances différentes du faisceau laser  $P_{las}$  de 3 et 5W respectivement. Le bon comportement expérimental de cette relation analytique, lui confère un certain poids et nous permettra d'anticiper avec une

précision correcte la taille du domaine fondu pour une certaine puissance et durée de l'impulsion laser et les hypothèses utilisées se trouvent par la même confirmées :  
« The proof is in the pudding ».



**Fig. 1.9 a** Rayon du domaine fondu par une impulsion laser de 3 et 5 W (sur la cible), focalisée sur un rayon de 0.7 μm et de durée variable. Les courbes théoriques sont en trait plein et les valeurs expérimentales notées par les points

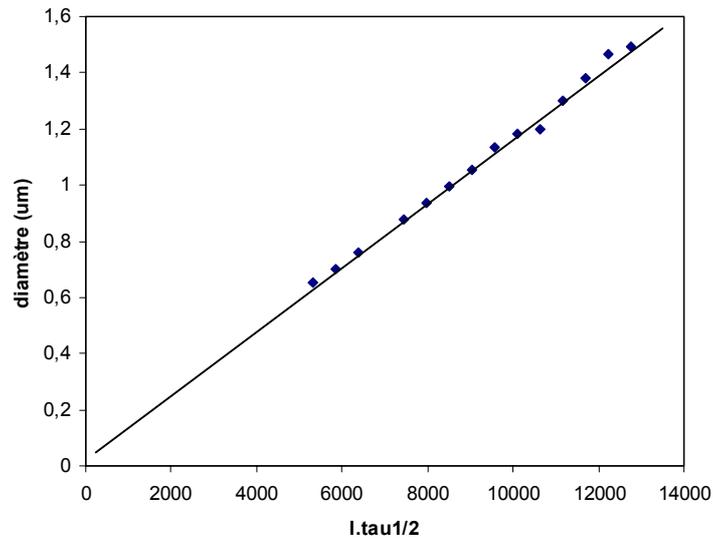
- *Solution approximative* :

Partant de l'équation 1.8 du bilan énergétique :  $P = \kappa_s \frac{\Delta_s T}{\xi \sqrt{Dt}} 2\pi r^2 + L2\pi r^2 \frac{dr}{dt}$  et utilisant

l'hypothèse de l'immobilité de l'interface solide liquide qui se traduit par :  $dr/dt = 0$  et par conséquent :  $r^2/t^{1/2} = \text{constante}$ , nous permet finalement, en exprimant la valeur de la constante, d'obtenir une relation simple liant le rayon à l'intensité et la durée d'impulsion :

$$\frac{r}{r_0} = \frac{I_0 \tau^{1/2}}{(I_0 \tau^{1/2})_{\text{seuil}}} \quad (1.13).$$

Cette équation donne une dépendance très simple entre  $r$ ,  $I$  et  $\tau$  le comportement est très voisin de la solution complète (1.11). L'intérêt essentiel de cette relation simplifiée est de faire apparaître la variable combinée  $I_0 \tau^{1/2}$ , variable dont l'intérêt sera démontré dans le cas du modèle 1D dans les paragraphes à venir. Il est intéressant de tracer l'évolution du rayon fondu  $r$  en fonction de cette variable combinée  $I_0 \tau^{1/2}$ . On peut vérifier sur la (figure 1.9 b) la qualité de l'accord entre théorie et expérience. Cette variable  $I_0 \tau^{1/2}$  que nous découvrons là, va s'avérer jouer un rôle encore plus important dans le cas du modèle 1-D.

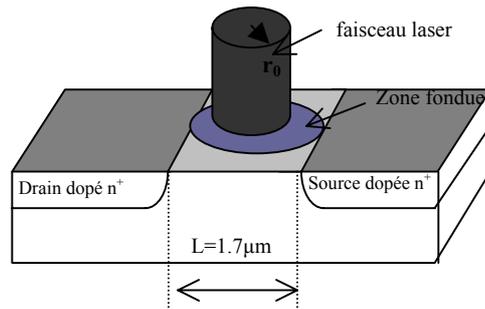


**Fig. 1.9 b** Évolution du diamètre de la zone fondue en fonction de la variable  $I_0\tau^{1/2}$ .

(b) Mesure de résistance

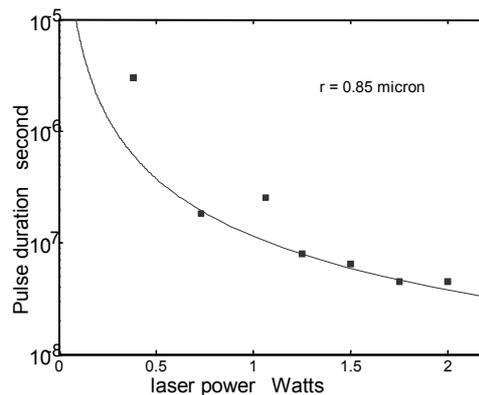
Nous poursuivons l'analyse de ce modèle théorique avec une expérience réalisée dans les locaux de LTRIM sur le composant lui-même. Comme nous l'avons déjà vu, la diffusion des dopants est confinée dans la cuvette fondue pour de simples raisons de vitesse de diffusion. L'expérience consiste, par un ajustement très précis, et par essais successifs, d'évaluer pour une valeur de puissance laser donnée, la durée minimum de l'impulsion laser permettant de réaliser un lien résistif. On considère avoir formé un lien résistif si la résistance lue à l'ohmmètre est non infinie. Physiquement, cela signifie que les dopants ont diffusés des domaines dopés vers le centre du gap (figure. 1.10). Pour que ces dopants aient la possibilité de diffuser, il suffit que le domaine fondu atteigne les zones dopées. La mesure de résistance devient alors une mesure indirecte de la dimension du domaine fondu. Il faut s'assurer que la durée d'existence du Si fondu est suffisante pour permettre aux dopants de réaliser la jonction, c'est-à-dire parcourir la distance  $L/2$  voir (figure. 1.10). Étant donné la valeur du coefficient de diffusion des dopants (arsenic) dans le Si liquide, la longueur de diffusion à une température moyenne de  $2500\text{ K}$  sur une durée de  $1\mu\text{s}$  est de  $1.8\mu\text{m}$  [11] ce qui est largement suffisant pour créer le lien ohmique sur une distance totale  $L = 1.7\mu\text{m}$

Par conséquent, cette expérience nous assure, aux erreurs de centrage près, que la dimension du domaine fondu, correspond à la distance  $L$  séparant les deux zones dopées : (figure 1.10)



**Fig. 1.10** composant LTRIM soumis à une impulsion laser limite permettant l'établissement d'un lien ohmique.

La figure 1.11 montre les valeurs expérimentales des couples (Puissance, durée) permettant d'obtenir une valeur finie (lisible sur un multimètre c-a-d entre  $10^7$  et  $10^8 \Omega$ ) de résistance avec une seule impulsion laser. Même dans le cas d'impulsion laser de faible durée, le temps est assez long pour permettre la diffusion d'une quantité suffisante de dopants menant à une valeur mesurable de la résistance.



**Fig. 1.11** Valeurs expérimentales et théoriques de la puissance et de la durée minimum de l'impulsion laser induisant une diffusion suffisante pour établir un lien ohmique drain source.

Ces couples de points ( Puissance, Durée ) peuvent être obtenus à partir de la solution analytique (1.11). La valeur du rayon de la cuvette fondue est cette fois fixée par la demi-largeur drain-source, et il suffit d'un point de vue mathématique, de résoudre  $p = f(\tau)$  pour  $x = L/2$ .

$$p = \frac{x^2}{32A\tau^{3/2}} \left( 32A^2\tau + x(x + \sqrt{x^2 + 64A^2\tau}) \right) \quad (1.14)$$

La courbe obtenue est comparée avec succès sur la (figure 1.11) aux valeurs expérimentales. Dans le cas de puissances faibles, le régime est proche d'un régime permanent, et les valeurs expérimentales sont moins régulièrement réparties, on peut raisonnablement penser que lorsque le rayon ne varie que très lentement dans le temps, une légère erreur de centrage du dispositif peut permettre ou non le contact ohmique. Cette constatation peut expliquer les écarts entre théorie et expérience à faible puissance.

Il est enfin possible avec ce modèle d'obtenir un ordre de grandeur de la durée de refroidissement du domaine fondu. En effet, le bilan énergétique durant la phase de refroidissement s'obtient en supprimant le terme provenant du chauffage par le faisceau laser. Ce qui en utilisant les notations précédentes nous donne :

$$0 = L2\pi r^2 dr + \frac{\kappa_s \Delta_f T}{\xi \sqrt{Dt}} 2\pi r^2 \quad (1.15)$$

Il est simple alors d'intégrer cette équation entre l'instant  $\tau$  où cesse l'impulsion laser, à cet instant, le rayon fondu atteint son maximum  $r_f$ , et l'instant final  $t_f$  où disparaît la cuvette fondue,  $r = 0$ .

$$t_f = \left[ \frac{\xi D^{1/2} L}{2\kappa_s \Delta_s T} r_f(P, \tau) + \tau^{1/2} \right]^2 \quad (1.16)$$

$r_f$  est déduit de la solution analytique (1.11). La durée totale d'existence de la zone fondue  $\tau_e$  est obtenue en additionnant la durée de l'impulsion laser (qui correspond à la formation de la cuvette) à  $t_f$  durée de disparition de cette zone fondue soit :

$$\tau_e = \tau + t_f$$

Nous n'avons pas effectué de mesure de durée de fusion dans le cadre de l'approximation 3-

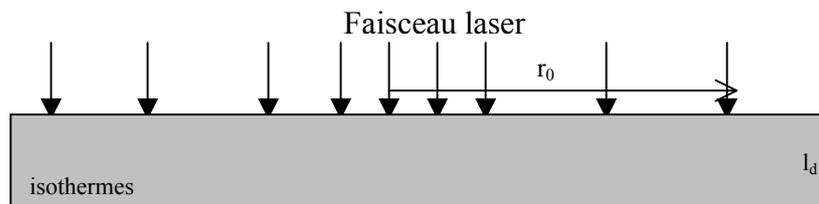
D. La valeur numérique du coefficient  $\frac{\xi D^{1/2} L}{2\kappa_s \Delta_s T}$  étant dans le cas du Si voisine de 2, cela nous

laisse entrevoir une durée  $t_f$  voisine de la durée d'impulsion  $t$  et par conséquent, une durée totale d'existence de la zone fondue voisine de deux fois le temps d'impulsion laser. Les

conditions de puissance et de durée de l'irradiation laser actuellement utilisés pour le procédé LTRIM correspondent en effet à la modélisation 1-D développée dans le prochain paragraphe. Nous comparerons dans ce cadre la durée théorique de fusion aux mesures expérimentales.

### 1.3.3 Modèle analytique unidimensionnel

Nous avons discuté dans l'introduction sur le modèle analytique, des hypothèses caractéristiques menant aux modèles 1-D ou 3-D. Il est nécessaire dans certains cas de limiter le budget thermique du matériau afin d'éviter tous les phénomènes destructifs associés [12,13]. On est, dans ce cas, amené à travailler expérimentalement sur des durées d'impulsion laser plus courtes. D'autre part, certains procédés requièrent l'utilisation de laser non focalisée [12,13], dans ce cas la notion de source étendue devient évidente. Dans ce cadre, la longueur caractéristique de diffusion thermique définie par  $l_d = \sqrt{Dt}$  devient faible par rapport au rayon du faisceau laser  $r_0$ . La source d'énergie semble donc très étalée en surface et la diffusion radiale devient désormais négligeable. La direction privilégiée de diffusion de la chaleur est donnée par le faisceau laser incident et dans cette approximation, les isothermes sont des plans parallèles à la surface du matériau Fig (1.12).



**Fig. 1.12** Réseau d'isothermes dans le cadre de l'approximation 1D où  $r_0 \gg l_d$

Ces caractéristiques correspondent au cadre expérimental dans lequel se situe une grande partie des procédés laser actuels en microélectronique comme nous le verrons dans le cas du «shallow doping» [14]. Il n'est bien entendu toujours pas question de vaporisation ou d'ablation du silicium, on se situe par conséquent dans une gamme d'intensité laser modérée ( $0.5$  à  $2 J/cm^2$ ) et pour des durées d'impulsion de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes.

Certains auteurs ont formulé des modèles unidimensionnels [4,6,7], une revue de ces différents modèles est disponible en références [12,13]. Les expressions obtenues pour les paramètres du procédé sont souvent fort complexes. A l'heure du numérique, le principal intérêt des modèles analytiques est de dégager des expressions simples pouvant fournir de bons ordres de grandeurs pour le procédé en question. Dans notre cas, il s'agit en utilisant le modèle précédent d'essayer comme l'indiquait M. Meunier, de trouver une variable secondaire de contrôle permettant de définir aussi correctement que possible les paramètres caractéristiques du procédé tels que le seuil de fusion, dimensions (rayon et profondeur) fondues, durée de vie du domaine fondu.

*Seuil de fusion du matériau :*

L'idée repose comme dans le cas précédent sur un bilan énergétique effectué en chaque point du matériau. A chaque instant on établit un bilan en densité d'énergie ( $Jcm^{-2}$ ) entre l'énergie incidente en chaque point du faisceau laser et l'énergie diffusée à l'intérieur du matériau solide. On intègre ce bilan sur la durée de l'impulsion laser. Le matériau atteint le point de fusion si la température au point le plus chaud (centre) atteint la valeur  $T_f$  (Température de fusion). L'énergie correspondante est appelée énergie seuil. Le point le plus énergétique se trouvant au centre, on effectue le bilan au centre du faisceau laser gaussien (mais étalé pour répondre à l'approximation 1D). L'intensité dans le faisceau est distribuée selon :

$$I(r) = I_0 \exp(-(r/r_0))^2.$$

Le bilan énergétique au centre du faisceau :

$$I_0 dt = \frac{1}{1-R} j_s dt \quad (1.17)$$

$j_s$  étant la densité de courant de chaleur entrant dans le matériau solide et R le coefficient de réflexion du solide. L'énergie totale rayonnée par le laser permettant d'atteindre la fusion :

$$\Phi_m = \int_0^{\tau} I_0 dt = \frac{1}{(1-R)} \int_0^{\tau} j_s dt \quad \text{avec} \quad j_s = \kappa_s \frac{\Delta_s T}{\xi \sqrt{Dt}} \quad (1.18)$$

Le coefficient  $(1-R)$  n'est pas constant puisque le coefficient de réflexion est fonction de la température du solide tout particulièrement au voisinage du point de fusion [15] mais son intégrale de 0 à  $\tau$  ne dépend que du matériau et peut donc être considérée comme une constante que je persiste à appeler  $(1-R)$ . Lorsque le Si atteint la température de fusion,

$$\Delta_s T = \Delta_f T = T_f - T_\infty$$

Dans ce cas,  $\Phi$  prend une valeur particulière :  $\Phi_f$

$$\Phi_f = \frac{1}{1-R} \int_0^\tau I_0 dt = \frac{2\kappa_s \Delta_f T}{(1-R)\xi\sqrt{D}} \tau^{1/2} \quad (1.19)$$

On peut donc simplifier cette expression en mettant dans le terme de gauche les grandeurs laser et dans le terme de droite les grandeurs propres au matériau.

$$I_0 \tau^{1/2} = \frac{2\kappa_s \Delta_f T}{(1-R)\xi D^{1/2}} \quad (1.20)$$

Cette grandeur  $I_0 \tau^{1/2}$  dont l'unité est :  $J cm^{-2} s^{-1/2}$  représente le paramètre fondamental du laser permettant de déterminer le seuil de fusion du matériau. Ce seuil, peut être évalué pour chaque matériau, le terme de droite n'étant fonction que des paramètres physiques du matériau considéré. L'équation (1.20) met en évidence les rôles différents joués par l'intensité d'une part et la durée d'autre part. Il est plus efficace de jouer sur l'intensité que sur la durée pour atteindre le seuil de fusion. La grandeur Fluence =  $I_0 \tau$  ( $Jcm^{-2}$ ) qui donne à l'intensité et à la durée un «poids» identique ne semble pas être, d'après cette relation, la grandeur la plus appropriée pour mesurer le seuil de fusion dans le cas des procédés thermiques.

*Profondeur de la zone fondue :*

On effectue de nouveau un bilan énergétique mais prenant en compte cette fois le domaine fondu. Les surfaces d'entrée et de sortie du flux énergétique étant les mêmes, ces surfaces n'interviennent pas dans l'équation bilan, les termes s'expriment par conséquent en  $Jcm^{-2}$ .

Le flux entrant s'identifie à la somme des flux sortant et de l'énergie surfacique emmagasinée.

$$(1 - R_l)I(r)dt = \frac{\kappa_s \Delta_f T}{\xi D^{1/2} t^{1/2}} dt + dh(C_l \Delta_l T + L) \quad (1.21)$$

L'hypothèse (iv) énoncée pour le modèle 3D à savoir que le terme de chauffage de la partie liquide :  $hC_l \Delta_l T$  peut être négligé devant les termes de changement de phase et de diffusion est de nouveau et pour les mêmes raisons prise en compte dans ce modèle 1D. L'intégration dans le temps de l'équation précédente nous fournit la profondeur fondue en tout point situé à la verticale d'un «rayon» laser d'intensité  $I(r)$ :

$$h_f = \frac{(1 - R_l)}{L} I(r) \tau - \frac{2\kappa_s \Delta_f T}{\xi L D^{1/2}} \tau^{1/2} \quad (1.22)$$

C'est au centre du faisceau là où l'intensité du laser est maximum et vaut  $I_0$ , que la profondeur  $h_{max}$  sera atteinte :

$$h_{max} = \frac{(1 - R_l)}{L} I_0 \tau - \frac{2\kappa_s \Delta_f T}{\xi D^{1/2} L} \tau^{1/2} \quad \text{soit} \quad h_{max} = A I_0 \tau - B \tau^{1/2} \quad (1.23)$$

On remarque une dépendance relativement simple de  $h_{max}$  avec  $I_0$  et  $\tau$  même si contrairement à l'énergie seuil, il n'est pas possible de l'exprimer simplement en fonction de  $I\tau^{1/2}$ .

Cela dit, le poids du second terme est étant donné les paramètres en jeu extrêmement faible comparé au premier, ce qui dans les faits donne une proportionnalité entre  $h_{max}$  et  $I_0 \tau$  c'est-à-dire entre  $h_{max}$  et la fluence du faisceau laser.

Rayon de la zone fondue :

En remplaçant dans l'expression de  $h_f$  l'intensité du laser par son expression en fonction de  $r$  :

$I(r) = I_0 \exp(-(r/r_0)^2)$ , le rayon fondu en surface correspond à  $h_f = 0$ .

$$I_0 \tau e^{-r^2/r_0^2} = \frac{2\kappa_s \Delta_f T}{\xi(1-R_l)D^{1/2}} \tau^{1/2} \quad (1.24)$$

Il suffit alors d'extraire le rayon correspondant :

$$r = r_0 \left[ \ln \frac{\xi I_0 \tau^{1/2} (1-R_l) D^{1/2}}{2\kappa_s \Delta_f T} \right]^{1/2} \quad (1.25)$$

On peut exprimer le rapport  $r/r_0$  en fonction de  $I_0 \tau^{1/2}$  et de  $(I_0 \tau^{1/2})_{seuil}$

$$\frac{r}{r_0} = \left[ \ln \frac{I_0 \tau^{1/2}}{(I_0 \tau^{1/2})_{seuil}} \right]^{1/2} \quad (1.26)$$

$(I_0 \tau^{1/2})_{seuil}$  étant une constante du matériau, le rapport  $r/r_0$  ne dépend que de  $I_0 \tau^{1/2}$ . Si  $I_0 \tau^{1/2} = (I_0 \tau^{1/2})_{seuil}$ ,  $r=0$ . Le point du faisceau pour lequel  $I_0 \tau^{1/2}$  correspond à  $(I_0 \tau^{1/2})_{seuil}$  détermine le rayon fondu. Cette constatation est cohérente avec le fait que la diffusion radiale est négligée, le seuil de fusion dépend en effet uniquement de l'énergie provenant du faisceau laser et ne fait pas intervenir de terme de diffusion thermique. Une expression semblable, sera de nouveau utilisée dans le cas des procédés femtosecondes. Cela dit, dans le cas des procédés ultrarapides (femto), les processus de transport énergétiques étant tout à fait différents, ce n'est pas  $I \tau^{1/2}$ , mais directement la fluence  $I \tau$  qui constituera la grandeur énergétique fondamentale [2].

*Durée de vie du Si fondu :*

Lors du refroidissement, le terme d'énergie du faisceau laser disparaît de l'équation bilan (1.21) L'équation prend alors l'allure suivante :

$$\frac{\kappa_s \Delta_f T}{\xi D^{1/2} t^{1/2}} dt = L dh \quad (1.27)$$

Dont on peut au passage déduire la vitesse de l'interface solide liquide :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{\kappa_s \Delta_f T}{\xi L D^{1/2} t^{1/2}} \quad (1.28)$$

Cette relation est proche de celle démontrée à partir du modèle de Stephan [16] et donne dans le cas du Si exposée à une impulsion laser de quelques dizaines de nanosecondes, une vitesse de l'ordre de  $2ms^{-1}$ . A cette vitesse, l'effet de surfusion (undercooling) est négligeable [17] et le modèle simple d'une interface isotherme à la température de fusion se justifie.

On peut alors calculer la durée  $t_f$  durée de vie du Si liquide en utilisant la distance  $h$  que doit parcourir l'interface pour resolidifier la partie liquide :

$$h = \frac{\kappa_s \Delta_f T}{\xi L D^{1/2}} \int_{\tau}^{t_f} t^{-1/2} dt \quad (1.29)$$

Dans ce cas on a fait l'hypothèse d'une profondeur max atteinte à l'instant  $t = \tau$  correspondant à la fin de l'impulsion laser. Cette hypothèse qui semble intuitivement raisonnable, est vérifiée expérimentalement et numériquement dans le modèle numérique qui prend en compte toute les dépendances en température de tous les paramètres physiques du matériau que nous avons développé en référence [5].

En remplaçant dans l'équation (1.29) la profondeur  $h$  par son expression (1.22) on peut facilement déduire  $t_f$ : durée de vie du Si fondu.

$$t_f = \left( \frac{\xi D^{1/2} L}{2 \kappa_s \Delta_f T} h + \tau^{1/2} \right)^2 \text{ soit } t_f / \tau = \left( \frac{\xi D^{1/2} (1 - R_l)}{2 \kappa_s \Delta_f T} I_0 \tau^{1/2} \right)^2, \frac{t_f}{\tau} = K (I_0 \tau^{1/2})^2 \quad (1.30)$$

Le rapport  $t_f / \tau$  est parfaitement défini par  $I_0 \tau^{1/2}$ . Cette expression est évaluée expérimentalement dans le prochain paragraphe et l'ordre de grandeur de  $K$  dans le cas du Si peut être estimée à  $0.45 \text{ s cm}^4 \text{ J}^{-2}$ .

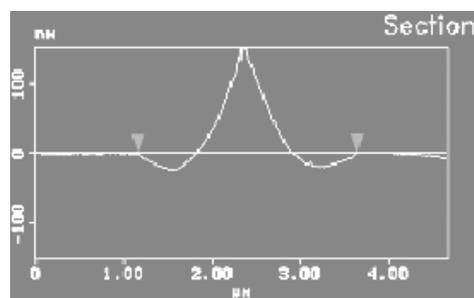
*Conclusion :*

La grandeur :  $I_0 \tau^{1/2}$  semble être la variable «miracle» permettant de définir (profondeur mise à part) les paramètres du procédé laser : seuil énergétique, rayon fondu et durée de fusion. Il reste bien sûr à vérifier la pertinence de ces résultats en les comparant aux valeurs expérimentales accessibles. Il est à noter, que cette grandeur ne prend une importance si particulière que dans le cadre d'un modèle unidimensionnel de procédés purement thermiques.

### 1.3.4 Vérification expérimentale :

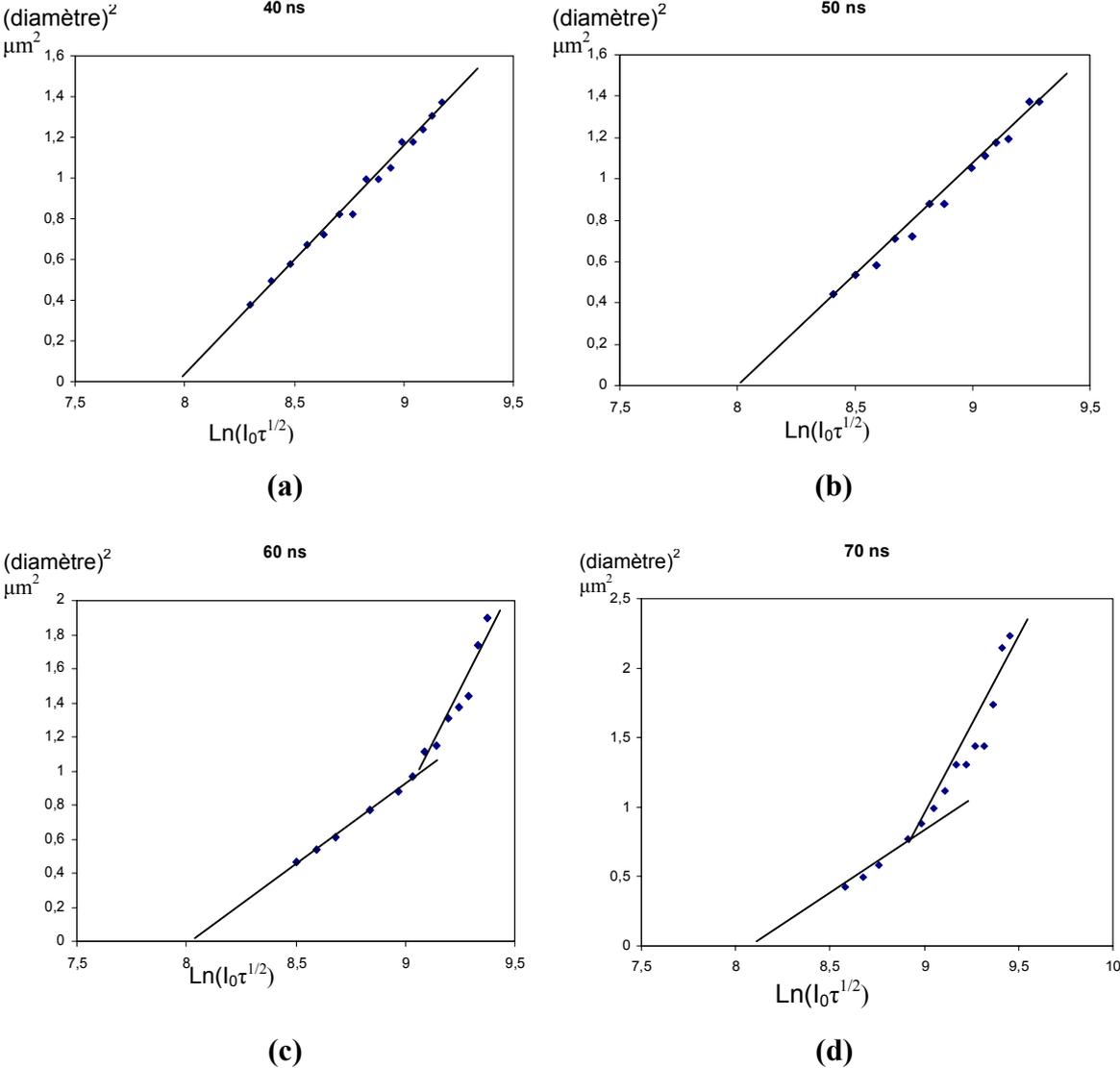
*Rayon fondu :*

Parmi les grandeurs disponibles dans ce modèle : rayons, profondeur, durée et énergie seuil, le rayon fondu à l'avantage de pouvoir être facilement évalué, par exemple par des mesures de microscopie AFM. L'expérience consiste simplement à éclairer un échantillon de silicium cristallin avec un laser focalisé Nd :Yag 532 nm dont on peut faire varier la durée d'impulsion et l'intensité. Les rayons des domaines fondus sont mesurés à l'aide d'un microscope à force atomique.



**Fig 1.13** Mesure AFM de la surface du domaine fondu par impulsion laser. La déformation de surface dont les dimensions relatives restent faibles par rapport au rayon, est due à la convection de Marangoni [9]. Cette convection ne joue un rôle que très minoritaire sur la distribution énergétique au sein du Si fondu.

Il est intéressant d'évaluer les modèles 1D et 3D à la lumière de ces résultats expérimentaux. Pour des impulsions de 40, 50, 60 et 70 nanosecondes et une intensité  $I = 1.2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ , on effectue une série d'impulsions de puissance décroissante. Puis les rayons des différents domaines fondus sont reportés sur les graphes ci-dessous.



**Fig 1.14 a, b, c, d.** Tracé du carré du diamètre de la zone fondue en fonction de  $\text{Ln}(I_0\tau^{1/2})$  pour des durées d'impulsions de 40, 50, 60, et 70 ns et une intensité  $I = 1.2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ .

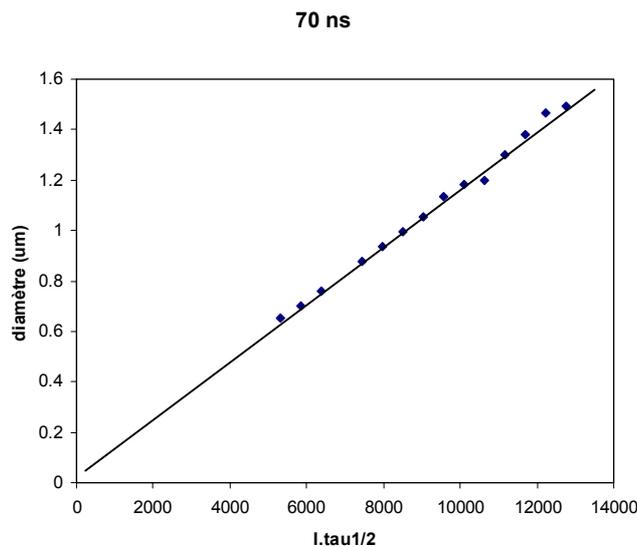
Le modèle 1D, prévoit une linéarité de dépendance entre  $r^2$  et  $\text{Ln}(I_0\tau^{1/2})$ . Cette linéarité est effectivement observée pour les durées d'impulsions les plus courtes 40 et 50 ns. Pour ces deux cas, les pentes des courbes doivent donner le rayon du faisceau laser, les pentes de ces deux courbes donnent un rayon de  $1\mu\text{m}$ . D'autre part, l'intersection entre la droite et l'axe des

abscisses donne la valeur seuil de  $I_0\tau^{1/2}$ , cette valeur dont le détail du calcul a été présenté et démontré en relation (1.18), ne dépend que des propriétés du matériau et en aucun cas des durées ou puissances utilisées. D'après la valeur numérique obtenue sur les graphes ci-dessus le seuil de  $I_0\tau^{1/2}$  s'établit à  $3300 \text{ J/cm}^2/\text{s}^{1/2}$ . C'est approximativement la valeur trouvée par

calcul direct de  $I_0\tau^{1/2} = \frac{2\kappa_s \Delta_f T}{(1-R)\xi D^{1/2}}$  en utilisant les valeurs connues pour le silicium. Il

semble par contre évident que des écarts à cette linéarité interviennent pour les durées plus longues de 60 et 70 ns. Les conditions d'application du modèle 1D à savoir, une durée d'impulsion la plus courte possible de façon à ce qu'en surface la distribution de température dépende le plus possible de la distribution de l'intensité dans le faisceau laser et le moins possible de la diffusion de la chaleur ne sont plus respectées. Le rayon du faisceau est pour cette expérience de  $r_0 = 1 \text{ }\mu\text{m}$ , or la diffusion de la chaleur pour une durée d'impulsion de 70 ns peut être estimée par  $l = \sqrt{Dt}$  avec  $D = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$  ce qui donne  $l \approx r_0$  et on sort du cadre d'application du modèle 1D. Il est par contre possible dans ce cas d'essayer de comparer les résultats expérimentaux avec les dépendances entre rayons et (intensités, durées d'impulsions) prévues par le modèle 3D. Pour ceci, nous allons utiliser l'équation simplifiée (1.12) qui prévoit une dépendance simple entre rayon, intensité et durée d'impulsion

$\frac{r}{r_0} = \frac{I_0\tau^{1/2}}{(I_0\tau^{1/2})_{seuil}}$ . Cette relation est évaluée dans le graphe suivant :



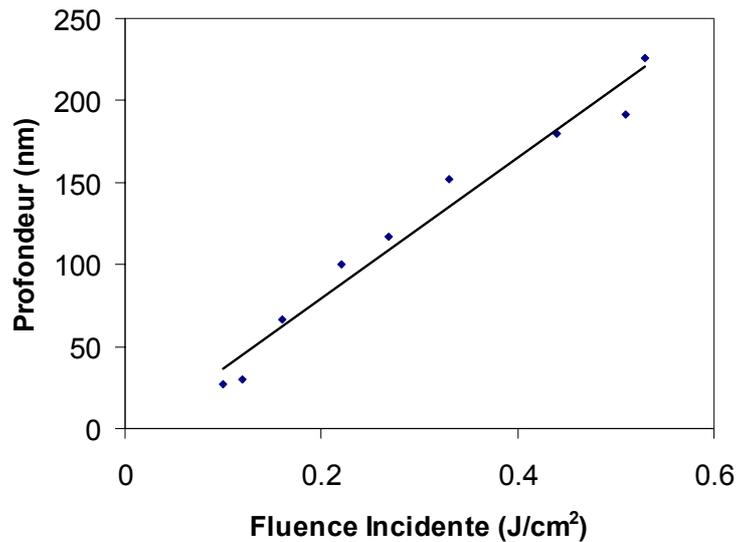
**fig 1.15** tracé du rayon de la zone fondue en fonction de  $I_0\tau^{1/2}$  pour une durée d'impulsion de 70 ns et une intensité  $I = 1.2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ .

On observe alors, un accord de grande qualité entre théorie et expérience. Pour une variation relativement faible de la durée d'impulsion (40-70ns) le comportement du flux de chaleur dans le matériau s'est clairement modifié, passant d'un comportement axial pour une impulsion de 40 ns à un comportement radial pour l'impulsion de 70 ns. Il semble logique que dans la mesure où les paramètres du laser permettent au procédé de rester dans le cadre imposé par la modélisation thermique, les durées d'impulsions longue (supérieure à 70 ns) induiront un comportement à symétrie radiale, tandis que les impulsions plus courtes (inférieures à 40 ns) placeront clairement le procédé dans le cadre d'une modélisation 1-D.

Il ne nous est pas possible expérimentalement de mesurer la profondeur où la durée de fusion. Une expérience plus complète utilisant la dépendance en température des propriétés optiques du silicium sera décrite dans le chapitre concernant le modèle numérique. Nous nous contenterons ici de vérifier des résultats issus de travaux précédents [18,19].

*Profondeur fondue :*

Etudions la validité de la relation analytique liant  $h_{max}$  à  $I_0$  et  $\tau$ . Le modèle prévoit une relation du type :  $h_{max} = AI_0\tau - B\tau^{1/2}$ . Les poids respectifs du premier et second terme, ont été discutés en section 1.3.2. Il semble par conséquent que l'on doive s'attendre à une linéarité d'évolution de la profondeur en fonction de la fluence ( $I_0\tau$ ) incidente. Nous comparons sur la figure 1.16, les résultats expérimentaux obtenus par Bruines et al [19] avec notre modèle analytique. La durée courte ( $\tau = 7$  ns) de l'impulsion laser utilisé par les auteurs, nous permet d'utiliser le modèle 1-D comme conclu au paragraphe précédent.

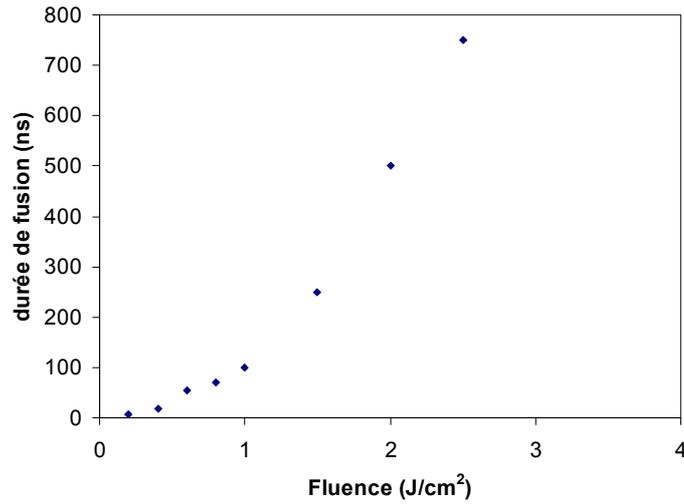


**Fig. 1.16** Profondeur fondue en fonction de la fluence ( $I_0\tau$ ) La durée d’impulsion laser Nd :YAG (532 nm) est de 7 ns. Les points expérimentaux sont issus des travaux de Bruines et al [19].

La linéarité d’évolution de la profondeur en fonction de la fluence semble correctement respectée ce qui confirme le bon comportement de ce modèle.

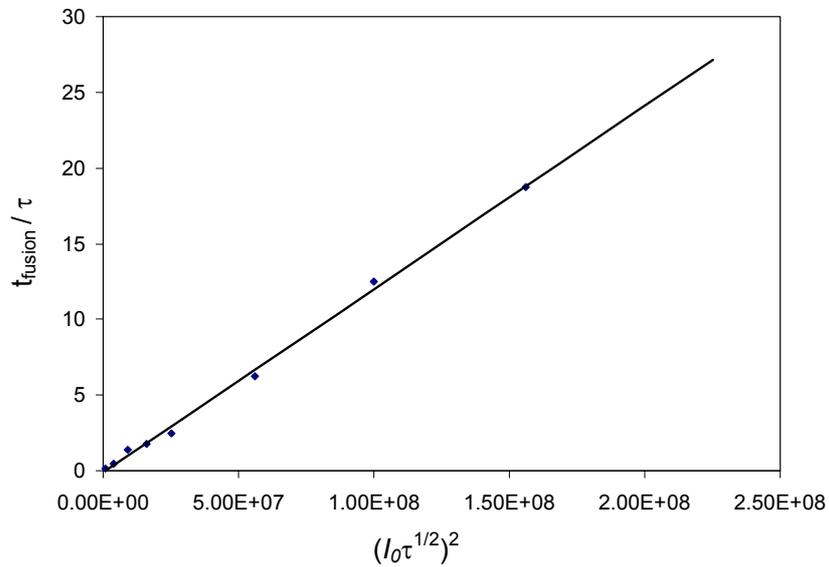
*Durée de fusion :*

Nous comparons dans ce paragraphe, les prévisions fournies par le modèle analytique 1-D aux mesures expérimentales obtenues par Auston et al [18]. Dans cette expérience, les auteurs mesurent la durée de fusion du silicium soumis à une impulsion laser Nd :YAG (532 nm) de durée d’impulsion de l’ordre de 40 ns. Les courbes expérimentales obtenues par Auston et al décrivent la durée de fusion en fonction de la fluence (Fig.1.17), en divisant la durée de fusion par la durée d’impulsion laser et la fluence par la racine carrée de la durée d’impulsion nous obtenons le graphe 1.18. Ce graphe compare la relation théorique obtenue en section 1.3.2 aux valeurs expérimentales.



**Fig. 1.17** Durée de fusion du Si en fonction de la fluence pour une impulsion laser de 40 ns. Valeurs obtenues par Auston et al [18].

Là encore, la linéarité prévue par le modèle théorique est correctement respectée alors que le simple tracé de la durée de fusion en fonction de la fluence ne donne pas de comportement simple fig 1.17



**Fig. 1.18** Vérification expérimentale de la relation analytique  $\frac{t_m}{\tau} = A(I_0\tau^{1/2})^2$ . Les mesures utilisées sont issues des travaux de Auston et al [18].

#### **1.4 Conclusion :**

Nous avons développé dans ce chapitre un modèle théorique original basé sur un simple bilan énergétique. Ce modèle permet d'obtenir les principales grandeurs caractéristiques liées au phénomène de fusion induit par laser. Deux conditions limites : source laser ponctuelle et source laser étendue, permettent d'obtenir une équation de bilan énergétique simple dont les solutions font apparaître une variable fondamentale pour les procédés thermiques. Cette variable :  $I\tau^{1/2}$  détermine à elle seule la plus part des grandeurs caractéristiques du domaine fondu. Les vérifications expérimentales tant pour le modèle 1-D que 3-D, confirment les expressions analytiques obtenues. Ces expressions sont d'une aide essentielle pour la prévision des phénomènes thermiques induits par des impulsions laser sur un matériau solide.

## Référence :

- [1] S.S. Cohen, P.W. Wyatt, G.H. Chapman and J.M. Canter, IEEE Trans. Electron Devices 35, 1533 (1988)
- [2] J. F. Ready, *LIA Handbook of laser material processing* (p 499-500), ed. Laser Institute of America (2001)
- [3] R.F. Wood and G. E. Giles, Phys. Rev. **B 23**, 2923 (1981)
- [4] R.K. Singh and J. Narayan, Mater. Sci. and Eng. **B3**, 231 (1989)
- [5] J.Y. Degorce, J.N. Gillet, M. Meunier, J. Appl Phys. **97**, 033520 (2005)
- [6] V.N. Tokarev and A. F. Kaplan, J. Appl. Phys. **86**, 2836 (1998)
- [7] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solid*, Clarendon Press, Oxford (1988)
- [8] J.P. Longtin, K. Hijikata, and K. Ogawa, Int. J. Heat Mass Transfer **42**, 85 (1999)
- [9] A.C. Tam, J.K. Pour and C.P. Grigoropoulos, IEEE Transactions on Magnetics, **32**, 3771, (1996)
- [10] A. Saucier, J.-Y. Degorce, A. Saucier, M. Meunier, SIAM J. Appl. Math. **64**, 2076 (2004).
- [11] H. Koderá, J. Appl. Phys. **2**, 212 (1963).
- [12] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry* 3rd ed, Springer, Berlin (2000)
- [13] M. Von Allmen, *laser-Beam interactions with materials*, Springer-Verlag Berlin
- [14] X. Zhang, J.R. Ho, and C.P. Grigoropoulos, Int. J. Heat Mass Transfer **39**, 3835 (1996)
- [15] N. Chaoui, J. Siegel, J.Solis, and C.N. Afonso, J. Appl. Phys. **89**, 3763 (2001)
- [16] J.M. Dowden, *The Mathematics of Thermal Modeling*, ed. Chapman & Hall London New York (2001)
- [17] J. A. Kittl, P. G. Sanders, M. J. Aziz, D. P. Brunco and M.O. Thompson, Acta Mater. **48**, 4797 (2000).
- [18] D.H. Auston, J.A. Golovchenko, A.L. Simons, R.E. Slusher : *Dynamics of laser annealing. In: Laser-Solid Interactions and laser Processing*, ed. by S.D. Ferris, J.M. Poate (AIP, New York 1979) p 11.
- [19] J.J.P. Bruines, R.P. van Hal, H.M.J. Boots, W. Sinke, Appl. Phys. Lett. **48**, 1252 (1986)
- [20] M. Meunier, Y. Gagnon, Y. Savaria, A. Lacourse and M. Cadotte, Appl. Surf. Sci. **186**, 52 (2002)
- [21] J.-Y. Degorce, A. Saucier, M. Meunier, Appl. Surf. Sci. **208-209**, 267 (2003)
- [22] Y. Gagnon, M. Meunier, Y Savaria, «Method and apparatus for iteratively and selectively tuning the impedance of integrated semiconductor devices using a focused heating source» US patent 09/352, 059 and PCT # 06042-002-WO-1 by LTRIM Technologies Inc 2000

## **Publication et conférences à propos de ce sujet:**

### **E-MRS (2002), Strasbourg**

Physics & Chemistry of advanced Laser material processing

J.Y. Degorce , M. Meunier

### **Photonics West San Jose, (2002),**

Laser induced local modification of silicon micro devices: a new Technic for tuning analogue microelectronics.

M. Meunier, J.-Y. Degorce, M. Ducharme, J.S. Bernier, Y. Liao

### **Proc. SPIE 4637, 75-81 (2002).**

M. Meunier, J.-Y. Degorce, M. Ducharme, J.S. Bernier, Y. Liao

### **Applied Surface Sciences 9604, 1-5 (2002)**

A simple analytical method for characterization of the melt region of a semiconductor under focused laser

irradiation, J.-Y. Degorce , M. Meunier

### **SIAM J. Appl. Math. 64, 2076 (2004).**

Analytical solutions of a growth model for a melt region induced by a point source

A. Saucier, J.-Y. Degorce, M. Meunier



**Modélisation tridimensionnelle de la distribution de  
température au sein d'un matériau soumis à un recuit  
laser en phase liquide.**

**Résumé :**

Au cours de ce chapitre, nous décrivons un nouveau modèle numérique capable de déterminer l'évolution dynamique du champ de température  $T(r, z, t)$  ainsi que les dimensions du domaine fondu dans un composant électronique (bicouche) (voir fig. 2.2) soumis à une impulsion laser focalisée. Les vitesses importantes atteintes par l'interface solide/liquide dans ce cas particulier de laser focalisé, nous permettent de comparer des modèles prenant et ne prenant pas en compte la cinétique du changement de phase. Les résultats numériques obtenus, sont comparés avec succès aux mesures expérimentales de réflectivité transitoire d'un rayonnement laser continu. Certains développements actuels de ce modèle nous permettent de contrôler les vitesses de recristallisation et les taux de refroidissement de façon à diminuer la quantité de défauts formés par le processus de recuit laser.

Ce modèle constitue l'étape élémentaire et fondamentale pour toutes modélisations ultérieures de phénomènes induits par un chauffage/fusion laser dans un solide absorbant tels que diffusion, ségrégation, conduction électrique...

**2.1 Introduction :**

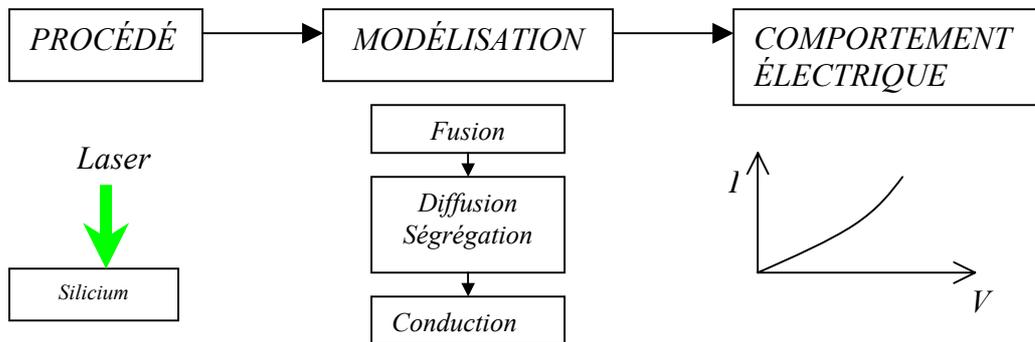
On aborde avec cette partie, un type de modèle dont le point de départ est diamétralement opposé à celui du modèle précédent. Il s'agissait avec le modèle analytique de dégager des grandes lignes, si possible des variables fondamentales, permettant d'obtenir des ordres de grandeurs donnant aux expérimentateurs du procédé LTRIM des points de repère.

Les développements spectaculaires du calcul numérique, en particulier basé sur la technique des éléments finis, permet actuellement d'envisager la résolution de système d'équations aux dérivées partielles couplées et fortement non linéaires. Ce qui permet de modéliser des

problèmes multi-physiques faisant intervenir un grand nombre de phénomènes interdépendants.

Le projet de recherche autour du procédé LTRIM entre, avec cette modélisation numérique, dans une deuxième phase de développement. L'objectif, a priori ambitieux, est cette fois de modéliser la totalité du procédé depuis l'impulsion laser initiale, jusqu'au comportement électrique de la résistance formée obtenu par tracé de la courbe  $(I, V)$  voir figure (2.1). La démarche logique pour aborder cette phase de modélisation numérique, consiste à décrire dans l'ordre naturel de leur dépendance, les différents phénomènes physiques impliqués.

Les paramètres laser nécessaires pour obtenir la résistance LTRIM : Une durée d'impulsion de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, une fluence variant de 0.5 à 2 J/cm<sup>2</sup> placent clairement ce procédé parmi les procédés purement thermiques. Le laser, par son interaction avec le composant électronique, est à l'origine de l'apparition d'une source thermique secondaire, cette source thermique se trouve être la source d'énergie dont on doit tenir compte pour résoudre le problème de chauffage et de changement de phase au sein du composant. Il est par conséquent fondamental de modéliser le plus précisément possible ce transfert énergétique entre rayonnement et matière dont tous les résultats ultérieurs dépendent intimement. Une fois le problème thermique résolu, le champ de température dans l'espace et dans le temps est connu. Il devient possible de déduire la distribution des dopants dans le matériau en modélisant les phénomènes de diffusion et de ségrégation à l'interface solide/liquide. Ce modèle de diffusion/ségrégation sera étudié dans le prochain chapitre. Enfin, la distribution de dopant calculée, utilisant un modèle de conduction électrique dans le lien résistif formé, nous pouvons établir les courbes  $(I, V)$  et par voie de conséquence, le comportement électrique de la résistance formée. Comme nous pouvons le voir, l'étape de modélisation du phénomène thermique est la première et par conséquent la plus fondamentale des étapes de modélisation du procédé dans son intégralité. Diffusion, ségrégation et par conséquent la conduction électrique, utilisent comme point de départ le champ de température calculé à partir du modèle présenté dans ce chapitre.

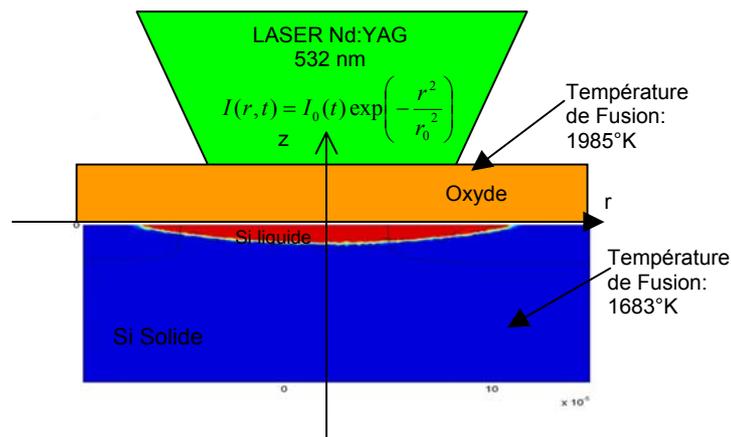


**Fig. 2.1** Modélisation de l'ensemble du procédé LTRIM de l'impulsion laser à la courbe  $(I, V)$

La recherche du champ de température en tout point et à chaque instant dans le matériau solide et liquide passe dans le cas de ce procédé thermique, par la résolution de l'équation de la chaleur. Les taux de variation élevés de la température et les vitesses importantes de déplacement de l'interface solide liquide nous éloignent des conditions thermodynamiques habituelles de changement de phase, on devra tenir compte des écarts à l'idéalité liés aux phénomènes hors équilibres. Une revue de l'ensemble des procédés laser et des modèles théoriques associés peut être consultée en référence [1]. On peut, parmi ces procédés, distinguer d'une part les recuits par laser non focalisés tels que les lasers excimer (ELA) utilisés pour éclairer de façon uniforme de grandes surfaces, et d'autre part, les recuits par lasers focalisés (FLA) dont l'éclairage est ponctuel et la plupart du temps à distribution énergétique gaussienne. Tandis que les premiers, couramment employés dans le cas du dopage de surface, [2] peuvent être modélisés à l'aide de modèles unidimensionnels [3,4], les seconds dont les effets ponctuels sont recherchés par exemple dans le cas des micro fabrications sur disque durs [5] ou fabrications de circuits analogiques [6,7] nécessitent lors de toute modélisation une résolution tridimensionnelle (3-D) des équations de base.

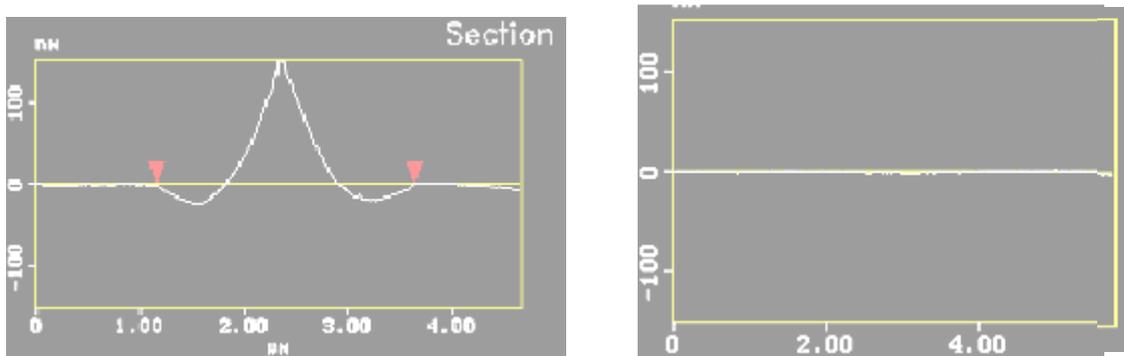
Dans ce chapitre, on présente un nouveau modèle permettant de calculer la distribution transitoire de la température au sein d'un matériau soumis à une impulsion laser focalisée dans le cas classique d'un chauffage-fusion-solidification. Le composant modifié par l'impulsion laser, est constitué de silicium recouvert d'une couche d'oxyde ( $\text{SiO}_2$ ) d'épaisseur  $0.5 \mu\text{m}$  le tout formant un composant bi-couche (bilayer) décrit en Fig.2.2. Il n'existe aucune solution analytique rigoureuse pour ce problème classique de changement d'état avec interface (solide/liquide) mobile lorsque les paramètres du matériau à l'instar de ce qui est

décrit dans ce chapitre, sont fonction de la température. Seules des solutions approchées basées sur un bilan énergétique telles que celle décrite au cours du premier chapitre, peuvent être développées [8,9]. Le traitement numérique de ce problème thermique complexe décrit dans les articles récents [10,11], consiste à développer un algorithme de recherche d'interface. L'interface étant repérée par sa température  $T_{int}$ , si la vitesse de l'interface est suffisamment lente pour considérer une condition d'équilibre thermodynamique lors du changement de phase, alors  $T_{int}=T_{fusion,eq}$  où  $T_{fusion,eq}$  représente la température de fusion du silicium dans les conditions d'équilibre thermique. Dans ce cas, un tel algorithme est inutile puisque l'interface est simplement représentée par une isotherme. Si comme cela est couramment le cas lors des procédés de fusion induite par laser, la cinétique du changement de phase doit être prise en compte, cette cinétique faisant intervenir la vitesse de déplacement de l'interface, il en découle que  $T_{int}$  doit être définie par une fonction issue de la solution elle-même. Un modèle de ce type dont la démarche est essentiellement heuristique est de développement extrêmement complexe et terriblement coûteux en durée de calcul. Dans le cadre du développement du composant LTRIM, une telle approche nous est impossible puisque comme nous le verrons ultérieurement, nous aurons besoin de créer une banque de donnée de solutions afin d'optimiser la fabrication du composant. Dans ces conditions, par contraste avec les approches précédentes, nous proposons un modèle prenant en compte les conditions hors équilibres avec une relation déterministe entre la vitesse et la température de l'interface. A l'aide de notre TTFM, il est possible de calculer le champ de température ainsi que la position de l'interface à chaque instant sans utilisation d'un quelconque algorithme. Nous comparons les résultats numériques obtenus avec le TTFM hors équilibre avec ceux du TTFM à l'équilibre dans lequel la température d'interface est établie à la température thermodynamique de changement de phase  $T_{fusion, eq} = 1683K$ . Les résultats expérimentaux décrits en section 2.6, nous permettent de vérifier la précision du TTFM. L'efficacité du modèle dépend de sa capacité à anticiper d'une part les dimensions de la zone fondue et d'autre part l'évolution temporelle du champ de température. Dans cet objectif, nous avons réalisé deux types d'expériences : Dans un premier temps, nous montrons l'excellent accord entre les dimensions de la zone fondue calculées et mesurées à l'AFM. Puis utilisant la dépendance en température des propriétés optiques du silicium [12,13], nous réalisons des mesures transitoires de la réflectivité pour évaluer l'évolution dans le temps du champ de température de la surface du silicium. Ces mesures sont comparées avec succès aux simulations numériques de la réflectivité.



**Fig. 2.2** description du composant au cours du procédé laser

Dans la plupart des procédés laser sur des composants possédant une couche d'oxyde, cette couche d'oxyde doit tout au long du procédé rester à l'état solide. Cela impose une contrainte importante en température. La température du silicium ne doit en aucun cas dépasser la température de fusion de l'oxyde, ce qui, à partir du moment où le silicium atteint l'état liquide, ne donne à l'expérimentateur qu'une faible marge de manœuvre (Fig. 2.2) Par contre, la présence de cette couche solide, rigide recouvrant la surface du silicium, nous permet de négliger les phénomènes de convections responsables de déformations de surface importante (Fig. 2.3 a et b). On distingue sur la figure (2.3 a) ce que l'on appelle l'effet sombrero [14] causé par la convection rapide de Marangoni [1] seule convection à être capable d'intervenir sur des temps caractéristiques de l'ordre de la durée de fusion du silicium (quelques dizaines de nanosecondes).



**Fig 2.3** Aspect de la surface mesurée à l'AFM, sans oxyde de surface (a) et avec oxyde de surface (b)

## 2.2 Présentation du problème

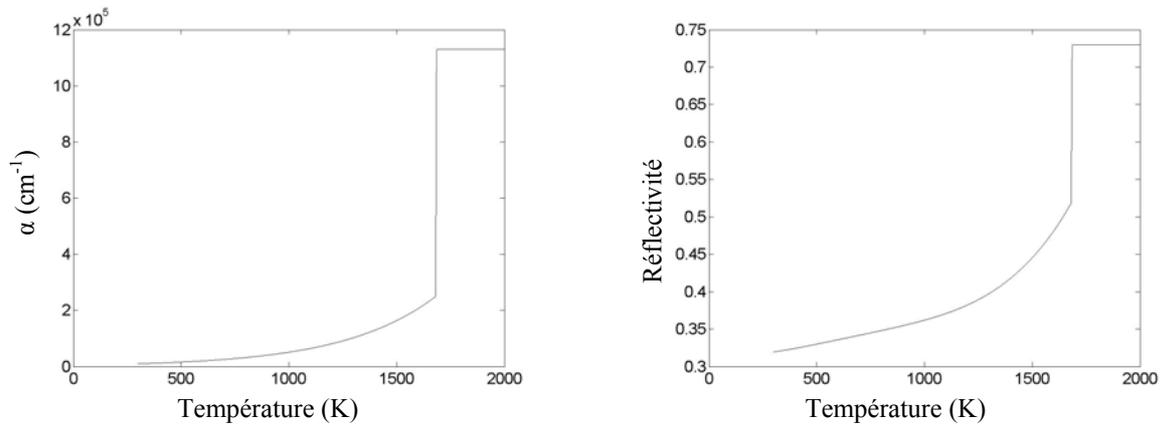
Le phénomène thermique dépend du processus de transmission et d'absorption de la lumière dans le matériau, c'est-à-dire le transfert énergétique entre lumière et matière. Les propriétés optiques : (i) réflectivité  $R(T)$  et (ii) absorptivité  $\alpha(T)$  et leur dépendance en fonction de la température sont particulièrement importantes puisque la source thermique secondaire induite dans le matériau eq [2.2] est directement fonction de  $R(T)$  et  $\alpha(T)$ . La dépendance ( réaction positive ) de l'absorption caractérisée par le coefficient  $\alpha$  et sa longueur caractéristique correspondante  $l_\alpha = \alpha^{-1}$  avec l'intensité du rayonnement à longueur d'onde fixée, est responsable de nombreux phénomènes [26] dont le «thermal runaway» est sans doute le plus connu. Les intensités relativement modestes utilisées lors de la fabrication du composant, nous mettent à l'abri de ce type de phénomène «violent». Il est malgré tout fondamental de prendre en compte la non linéarité induite par la dépendance entre  $\alpha$  et  $T$  lors de la résolution de l'équation de Beer-Lambert :

$$\frac{\partial I(r, z)}{\partial z} = \alpha(T, \lambda) I(r, z) \quad (2.1)$$

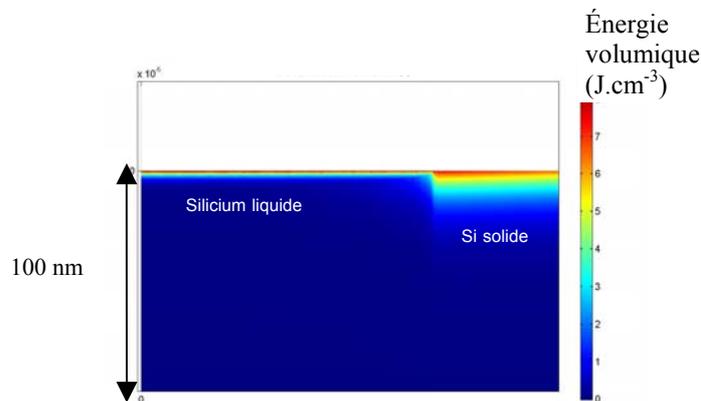
La source de chaleur secondaire induite dans le volume du matériau est modélisée par l'expression suivante :

$$Q(z) = q(t)[1 - R(\lambda, T(z=0))]\alpha(\lambda, T)I(r, z) \quad (2.2)$$

$I(r, z)$  représente l'intensité du faisceau laser gaussien en tout point du matériau calculée à partir de l'équation (2.1).  $R(\lambda, T(z=0))$ , coefficient de réflexion, est fonction de la température de la surface et de la longueur d'onde du rayonnement laser.  $q(t)$  représente la dépendance temporelle de l'impulsion laser. Les fortes dépendance de  $R$  et  $\alpha$  avec la température (figure 2.4) entraînent une modification toute aussi importante de la distribution spatiale de la source volumique de chaleur (Fig. 2.5). Le changement d'état solide liquide s'accompagne d'une variation brusque des propriétés du Si qui passent d'un comportement de semi conducteur à un comportement essentiellement métallique (Si liquide).



**Fig. 2.4** Évolutions de l'absorption et de la réflexion du silicium en fonction de la température, tracées à partir des données issues de [13]



**Fig. 2.5** Distribution spatiale de la source secondaire de chaleur induite par le laser dans le silicium. L'énergie est dissipée sur une profondeur qui dépend de l'état solide ou liquide du Si.

### 2.3 Formulation mathématique

Le modèle mathématique s'appuie sur une symétrie axiale, et prend en compte (i) l'absorption du rayonnement laser dans le silicium, (ii) le transfert de chaleur dans le Si et le SiO<sub>2</sub> avec changement de phase du Si, et dans un second temps, de façon à évaluer expérimentalement les distributions de températures calculées, (iii) la réflexion d'un laser sonde (HeNe) par la surface du Si. Pour tous ces phénomènes, les paramètres du matériau sont considérés fonction de la température. Une des spécificités de ce TTFM, réside dans le fait qu'aucune hypothèse n'est a priori nécessaire quant à la connaissance de l'état solide ou liquide du Si. Les mêmes équations sont utilisées à chaque instant sur la totalité du matériau. Lorsque le phénomène de fusion se met en place, le matériau se retrouve divisé en deux parties (i) solide (ii) liquide.

L'interface entre les domaines solide et liquide sera déterminée par la température  $T_{int}$ . Il suffit par la suite de tracer dans l'espace et à chaque instant  $T_{int}(r, t)$  pour déterminer les limites de la zone fondue. Lorsque la simulation numérique se place dans le cadre de l'équilibre thermodynamique, l'interface est à la température constante correspondant à la température de fusion à l'équilibre du silicium. Hors équilibre, la température de l'interface n'est plus constante et devient fonction de la vitesse d'interface solide/liquide. Cette température sera définie en section 2.5. La simulation du changement d'état se fait par la brusque variation des paramètres du silicium à la température  $T_{int}$ . Les différents paramètres sont par conséquent définis à l'aide d'une fonction marche qui passe brusquement de 0 à 1 à la température  $T_{int}$  (Fig 2.4).

Le champ de température  $T(r, z, t)$  à l'intérieur du matériau est calculé par résolution de l'équation de la chaleur. Pour des paramètres laser fixés, la température dépend de l'absorption du rayonnement, du transport de la chaleur dans le matériau, et de l'enthalpie de changement de phase du Si. L'équation de la chaleur peut-être écrite dans un système de coordonnées centré sur le faisceau laser :

$$\rho(T)c(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa(T)\nabla T) + Q_p + L(T_{int}) \quad (2.3)$$

Où  $\rho(T)$ ,  $c(T)$  et  $\kappa(T)$  représentent respectivement la masse volumique, la capacité calorifique et la conductivité thermique du matériau.  $L$  est la chaleur latente de fusion ou de solidification du Si et  $Q_p$  est le terme de chauffage volumique induit par l'absorption du rayonnement. Ce terme est défini dans l'Eq. 2.2.

Deux problèmes essentiels sont à résoudre : (i) prendre en compte la chaleur latente de changement de phase à la température  $T_{int}$ . (ii) Contourner le problème causé par la brusque variation des paramètres à la température  $T_{int}$ .

- (i) Modélisation de la chaleur latente :

La chaleur latente est incorporée à la variable température par utilisation du modèle enthalpique [15] :

$$\frac{\partial \Delta H(r, z, t)}{\partial t} = \nabla(\kappa(T)\nabla T) + Q_p(r, z, t) \quad (2.5)$$

$\Delta H$  représente l'enthalpie totale du matériau en chaque point :

$$\Delta H(T) = \int_{T_{\infty}}^T \rho(T)c(T)dT + U(T - T_{int})L(T_{int}) \quad (2.6)$$

Ce terme emmagasine l'énergie apportée en chaque point du matériau.  $U$  est une fonction de Heaviside qui est nulle pour  $T < T_{int}$  et qui vaut 1 pour  $T > T_{int}$ . A partir de l'Éq. 2.5 :

$$\frac{\partial \Delta H(T)}{\partial t} = \frac{\partial \Delta H(T)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa(T)\nabla T) + Q_p(r, z, t) \quad (2.7)$$

Le terme de dérivation de l'enthalpie devient :

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \rho(T)c(T) + \delta(T - T_{int})L(T_{int}) \quad (2.8)$$

Où  $\delta(T - T_{int})$  : représente la fonction Dirac. A ce stade, on introduit une capacité calorifique équivalente  $c_e$  :

$$\rho(T)c_e(T) = \rho(T)c(T) + \delta(T - T_{int})\rho(T)L(T_{int}) \quad (2.9)$$

Cette formulation subit une singularité en  $T = T_{int}$ . Afin de contourner ce problème, nous faisons l'hypothèse d'un changement de phase se déroulant sur un faible intervalle de température ( $\Delta T = 3K$ ) autour de la température d'interface. Pour cela, on remplace la fonction Dirac, par une gaussienne centrée sur  $T_{int}$ .

- (ii) Discontinuité des propriétés du Si à  $T = T_{int}$

Un second problème important intervient lors de cette résolution de l'équation de la chaleur. Il s'agit d'une difficulté liée à la résolution numérique d'une équation comportant des dérivations de paramètres à fortes discontinuités. La seule manière de contourner proprement ce problème, est d'extraire les paramètres en question des termes de dérivation. C'est le cas de la conductivité thermique  $\kappa(T)$  qui, subit une brusque discontinuité à la température de changement de phase. L'utilisation d'une transformation de Kirchhoff, permet d'éliminer  $\kappa(T)$  du terme de divergence :

$$\Theta_{Si}(T) = \int_{T_{\infty}}^T \frac{\kappa(T)}{\kappa(T_{\infty})} dT \quad (2.10)$$

$\kappa(T)$  s'exprime souvent à l'aide d'une série de puissance :  $\kappa(T) = \sum_n a_n T^n$ , on peut donc en déduire l'expression de la température de Kirchoff dans le silicium :  $\Theta_{Si}(T)$

$$\Theta_{Si} = \frac{T}{\kappa(T_{\infty})} \sum_n \frac{a_n T^{n+1}}{n+1} \quad (2.11)$$

En terme de température de Kirchoff, l'équation de la chaleur prend la forme suivante dans le Silicium et l'oxyde de Silicium :

$$\frac{1}{D_{Si}(\Theta)} \frac{\partial \Theta_{Si}(T, t)}{\partial t} = \nabla^2 \Theta_{Si}(T) + \frac{Q_p(\Theta_{Si}, t)}{\kappa_{Si}(T_{\infty})} \quad (2.12a)$$

$$\frac{1}{D_{SiO_2}(\Theta)} \frac{\partial \Theta_{SiO_2}(T, t)}{\partial t} - \nabla^2 \Theta_{SiO_2}(T) = 0 \quad (2.12b)$$

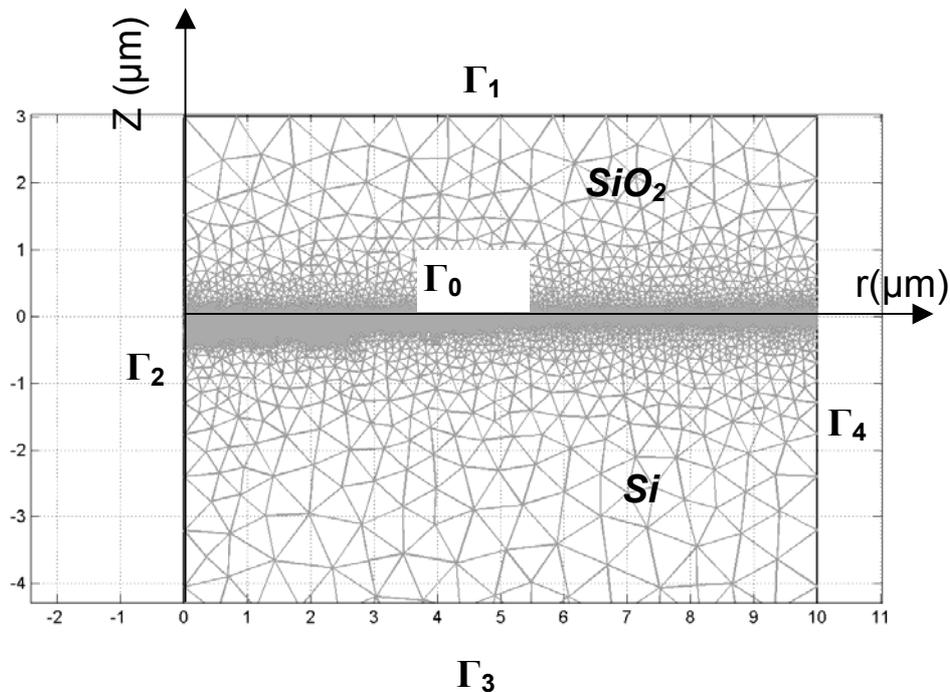
Ce système d'équation auquel il faut rajouter l'équation de Beer Lambert (2.1), est résolu dans l'espace  $(r, z)$  et dans le temps  $t$  en utilisant la technique des éléments finis.

## 2.4 Modèle numérique

Ces calculs sont menés sur un réseau de l'École Polytechnique : Réseau Étoile. L'intérêt étant principalement de pouvoir bénéficier depuis son propre ordinateur, de machines de grandes capacités de mémoires et de processeurs performants qui pour donner un ordre d'idée sont proches de ceux de l'ordinateur dont je dispose à l'École : Pentium IV, 3.2 GHz avec 1 Go de mémoire vive. Il m'est ainsi possible de lancer plusieurs calculs simultanément depuis mon propre ordinateur tout en le gardant disponible lors du déroulement de ces calculs qui peuvent prendre de quelques minutes à quelques jours. Inconvénient associé au fait d'être en réseau, est d'avoir parfois à subir l'encombrement et par suite une certaine lenteur dans la résolution des modèles. Par l'intermédiaire de ce réseau, l'école achète des logiciels performants, les

calculs de ce modèle ont été réalisés sur le logiciel Femlab, logiciel d'élément finis utilisant en arrière plan les programmes Matlab.

La résolution des calculs commence par la création d'un maillage adapté aux gradients de températures prévus. Il est donc clair que les mailles doivent être très fines au voisinage de la surface (domaine d'absorption du rayonnement) et dans tout l'espace dans lequel l'interface solide liquide doit se déplacer, cette interface étant le lieu de grandes discontinuités. Dans ces zones de forts gradients, la taille des cellules du maillage est de  $10\text{ nm}$ . Un exemple de ce maillage est donné (Fig.2.6) :



**Fig. 2.6** Maillage du modèle incluant les axes ( $r, z$ ) et les frontières du domaine ( $\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  et  $\Gamma_4$ ).  $z$  étant l'axe de symétrie du problème, la modélisation ne prend en compte que la moitié du domaine total.

Conditions aux frontières du domaine :

- (A) Equation de la chaleur :

Suivant les frontières on impose une valeur de température : condition de Dirichlet, ou une valeur de flux normal à la frontière : condition de Neumann. L'axe  $z$  étant axe de symétrie, on

lui impose une condition «miroir» donnée par un flux nul. Il en est de même pour la surface supérieure  $\Gamma_1$  à travers laquelle aucun échange thermique ne se produit. A l'interface entre les deux milieux Si/SiO<sub>2</sub> matérialisée par la frontière  $\Gamma_0$ , il y a continuité de la température. Loin de l'interaction laser, la température est imposée par le milieu ambiant,  $T=T_0$  et donc  $\Theta=0$ .

Finalement les conditions sont les suivantes :

$$\Gamma_1 : n.\nabla\Theta_{SiO_2} = 0, \Gamma_2 : n.\nabla\Theta_{Si} = n.\nabla\Theta_{SiO_2} = 0, \Gamma_3 : \Theta_{Si} = 0, \Gamma_4 : \Theta_{Si} = \Theta_{SiO_2} = 0, \Gamma_0 : \Theta_{Si} = \Theta_{SiO_2}$$

- (B) Absorption du rayonnement :

La couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> est transparente au rayonnement aux longueurs d'ondes considérées correspondant aux laser Nd : YAG (532 nm) et HeNe (633nm). L'absorption optique n'est par conséquent pas prise en compte dans la couche d'oxyde SiO<sub>2</sub>. La condition fondamentale est imposée sur la surface du Si où le rayonnement incident frappe le composant. Sur cette surface notée  $\Gamma_0$ , la valeur de l'intensité est imposée (condition de Dirichlet). La distribution d'intensité dans le faisceau laser étant gaussienne, la valeur d'intensité imposée est une

fonction de l'espace correspondant à :  $I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right)$ . D'autre part, la distribution

d'intensité est modulée dans le temps par la forme temporelle de l'impulsion laser notée  $q(t)$ . Enfin, cette condition frontière est fonction de la température de surface par l'intermédiaire de la réflectivité  $R(T)$ . Les autres conditions frontières sont évidentes :

$$\Gamma_0 : I = I_0(1 - R(T(z=0)))q(t) \exp[-(r/r_0)^2], \Gamma_2 : n.\nabla I = 0, \Gamma_3 : I = 0, \Gamma_4 : n.\nabla I = 0$$

L'ensemble de ce système d'équations s'appuie sur une définition la plus propre possible des différents paramètres et de leur évolution en fonction de la température. Comme nous l'avons précisé lors de l'introduction sur ce modèle, l'interface solide/liquide est définie par la température  $T_{int}$ . Le comportement du silicium solide étant fondamentalement différent de celui du Si liquide, les paramètres subissent au point de fusion, une violente discontinuité. Cette discontinuité de comportement est caractérisée mathématiquement par des fonctions échelon. Les différentes expressions issues de différentes références sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Coefficient d'absorption $\lambda=532 \text{ nm}$ [cm <sup>-1</sup> ] [a]	Silicium solide	$\alpha = 5.02 \cdot 10^3 \exp(T / 430)$
	Silicium liquide	$\alpha = 1.13 \cdot 10^6$
Coefficient de réflexion $\lambda=532 \text{ nm}$ [a]	Silicium solide	$R = 0.374 + 5 \cdot 10^{-5}(T - 300)$  <i>et <math>R = 0.49</math> pour <math>T=1683^\circ\text{K}</math></i>
	Silicium liquide	$R = 0.73$
Coefficient de réflexion $\lambda=633 \text{ nm}$ [a] et [b]	Silicium solide	$R = 0.347 + 5 \cdot 10^{-5}(T - 300)$  <i>et <math>R=0.51</math> pour <math>T=1683^\circ\text{K}</math></i>
	Silicium liquide	$R = 0.74$
Température de fusion	Silicium cristallin	$T_f=1683^\circ\text{K}$
enthalpie de fusion	Silicium cristallin	$\Delta H=4160 \text{ J.cm}^{-3}$
densité	silicium solide	$2.32 \text{ g.cm}^3$
	silicium liquide	$2.52 \text{ g.cm}^3$
capacité calorifique [c]	silicium solide	$C_p=0.75 + 1.68 \cdot 10^{-4} T \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$
	silicium liquide	$C_p=0.89 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$
conductivité thermique [d]	silicium solide	$T < 1200 \text{ K}, \kappa = 1522 \cdot T^{1.226} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  $1200 < T < T_f, \kappa = 8.99 \cdot T^{0.502} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$
	silicium liquide	$T > T_f, \kappa = 7.1 \cdot 10^{-3} + 2.93 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$

**Tableau 2.1** Récapitulatif des propriétés physiques de Silicium. Références : [a] [13], [b] [25], [c] [Duley (1976)], [d] [Ho et al. (1974)]

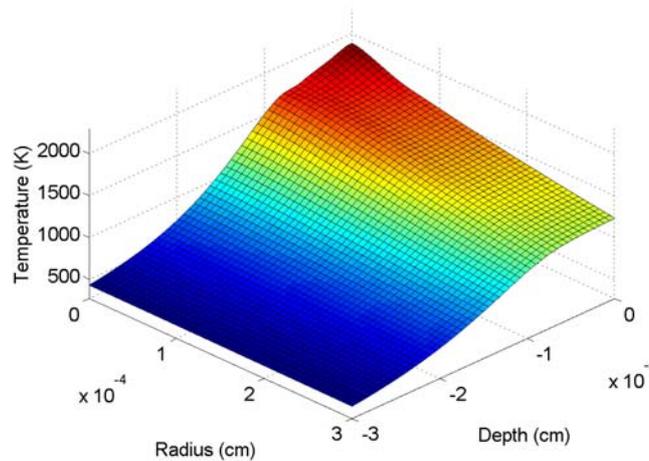
## 2.5 Résultats du modèle numérique

### 2.5.1 Interface à l'équilibre thermodynamique

Dans un premier temps, nous nous plaçons dans le cadre du problème de Stefan, ce qui signifie que l'interface est définie comme une isotherme à la température de fusion :  $T_{interface} = T_{fusion, eq}$ . Cette hypothèse élimine d'entrée le problème posé par la cinétique du changement d'état, l'approximation est par conséquent d'autant plus valable que la vitesse de cette interface est faible [1] et que par conséquent la transition solide liquide s'effectue dans des conditions considérées comme proches de l'équilibre thermodynamique.

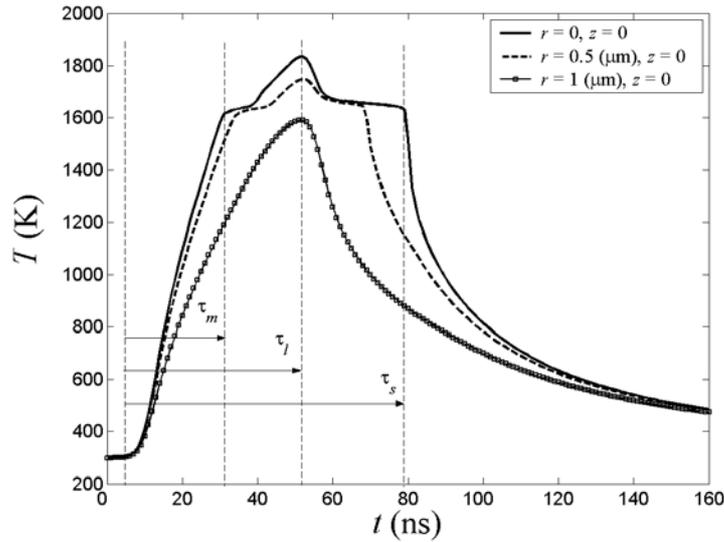
Les calculs numériques fournissent une distribution de température dans l'espace pour différents temps,  $T(r, z, t)$ . Il nous est possible à chaque instant de tracer un graphe en trois dimensions  $(r, z, T)$  (voir la figure (2.7)) pour observer qualitativement l'évolution de la

température. L'enchaînement des différentes surfaces pour des intervalles de temps régulier fourni un «film» retraçant l'histoire de la température dans le matériau



**Fig. 2.7** Distribution de la température dans le Si pour un temps donné La puissance du laser est  $P=IW$ , le rayon gaussien est  $r_0=1.7\mu m$  et la durée d'impulsion  $\tau=60ns$ . Ce qui donne une fluence de  $F = \frac{P\tau}{\pi r_0^2} = 0.66 J/cm^2$

Il est possible à partir de l'analyse du comportement de certains points bien choisis, de déduire les paramètres essentiels liés à l'aspect thermique du procédé laser. Dans notre cas particulier, il faut veiller à ce que la température maximum du silicium fondu ne dépasse pas la température de fusion du  $SiO_2$  ( $1980^\circ K$ ). Avec un faisceau laser focalisé, le point central du faisceau porte le maximum d'énergie et par conséquent, la température la plus élevée se situe au centre du faisceau laser ( $r=0, z=0$ ). Il est donc intéressant d'examiner le comportement temporel de ce point. A la fig. 2.8, ce comportement est comparé à celui de deux autres points situés aussi en surface mais légèrement plus excentrés.

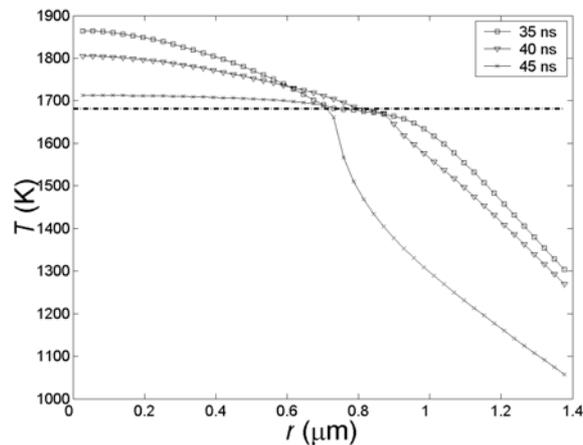


**Fig. 2.8** Comportement temporel calculé à partir du modèle numérique de la température du point central et de deux autres points situés en surface du Si. Le rayonnement laser possède une intensité de  $I_0=1.35 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$  le rayon gaussien est  $r_0=0.85 \mu\text{m}$  et la durée de l'impulsion est de  $\tau=40 \text{ ns}$ .

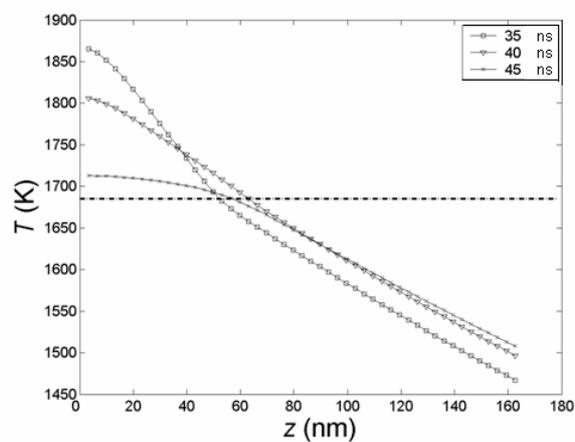
On perçoit sur ces courbes le comportement temporel de la température avec des variations très rapides lors de la phase de chauffage ou de refroidissement de l'ordre de  $10^{11} \text{ K/s}$ . Dès la température de changement de phase atteinte, il apparaît un plateau dans la courbe d'évolution de la température. Ce plateau est dû à l'absorption ou au dégagement de chaleur provoqué par l'enthalpie de changement de phase au point de fusion. Évidemment, seuls les points dont la température dépasse la température de changement d'état connaissent un tel comportement. On remarque, ce qui paraît naturel, que le point central recevant le plus d'énergie, est le premier point à fondre et le dernier à se solidifier. Il est alors possible de déduire du comportement de ce point, que la première «goutte» de Si fondu apparaît au bout d'un temps  $\tau_m$  après le début de l'impulsion laser. Par la suite la température du point le plus chaud croît plus lentement d'une part parce que l'énergie reçue est en partie consommée par le changement d'état et d'autre part à cause de la brusque augmentation de la réflectivité lors du passage de la phase solide à la phase liquide. La température maximum est atteinte approximativement à la fin de l'impulsion laser  $\tau_l$  (dépendant de la forme de l'impulsion), il semble en effet naturel que lorsque aucune énergie incidente n'intervient, les gradients de température diminuent par simple diffusion thermique. Après la fin de l'impulsion, le silicium refroidi et se solidifie en un temps  $\tau_s$ . On déduit de ces différents temps ( $\tau_l$ ,  $\tau_m$ ,  $\tau_s$ ) la durée de vie du silicium fondu :  $\Delta t_f = \tau_s - \tau_m$ .

Ces différents temps font partie des grandeurs caractéristiques fondamentales pour un processus de fusion par impulsion laser. Sans qu'il ne soit possible de les comparer tous avec des mesures expérimentales, nous verrons dans le paragraphe consacré à l'expérience, que c'est par l'intermédiaire de la dynamique globale du procédé réel que nous pouvons évaluer la validité de la modélisation numérique.

L'examen de la distribution spatiale de la température pour des temps bien choisis, permet de déduire d'autres paramètres fondamentaux tels que rayon ou profondeur fondus. Le tracé de la température de surface en fonction du rayon pour différents temps (Fig. 2.9) et celui de la température en fonction de la profondeur au centre du composant pour ces mêmes temps (Fig. 2.10), fournissent des indications fondamentales sur les dimensions dans le temps de la «cuvette» fondue.



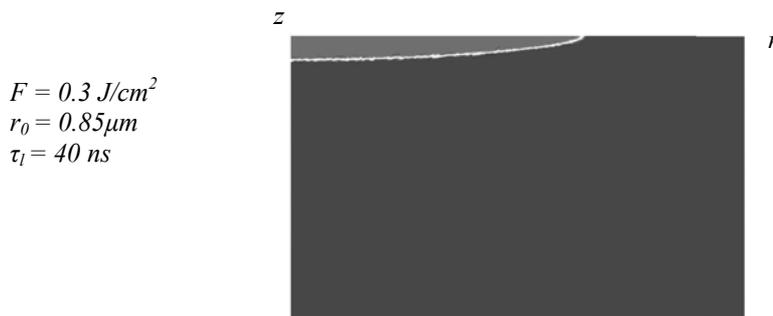
**Fig 2.9** Température de surface en fonction du rayon à différents instants du procédé dont la durée d'impulsion est  $\tau_1 = 40$  ns. La ligne pointillée indique la température de fusion du Si.



**Fig 2.10** Température en fonction de la profondeur au centre du composant pour différents instants (cf fig 2.4)

Ces deux graphes correspondent à la même expérience numérique : impulsion d'une durée de 40 ns d'un faisceau laser dont la fluence vaut  $0.3 \text{ J/cm}^2$  pour un rayon gaussien de  $1.8 \mu\text{m}$ . Les dimensions : rayon fondu  $r_f$  et profondeur fondue  $h_f$  sont dans un rapport :  $r_f/h_f \sim 10$ . Alors que le rayon est directement déterminé par la répartition énergétique dans le faisceau laser, la profondeur dépend du transfert de chaleur dans le matériau. On retrouve ainsi l'approximation établie lors du modèle analytique 1D :  $r_0 \gg \sqrt{Dt}$ . Étant donné cet écart d'un ordre de grandeur entre les deux dimensions, il semble clair qu'un rapport de même ordre de grandeur existe entre les vitesses des interfaces solide/liquide en surface et en profondeur. On est alors en droit de se demander si la cinétique de changement de phase ne joue pas un rôle important pour des interfaces se déplaçant à des vitesses de l'ordre de 1 à 10 m/s. Ce point important sera examiné dans un prochain paragraphe.

En construisant une fonction échelon de type erreur complémentaire sur la distribution de température, il est possible d'obtenir l'allure de la «cuvette» fondue, figure (2.11) :



**Fig. 2.11** Domaine fondu (gris clair) au cours du procédé laser. Ce tracé est obtenu à l'aide d'une fonction échelon centrée sur la température de fusion.

En superposant l'ensemble des champs de température aux différents instants, nous obtenons le «film» donnant l'évolution temporelle du domaine fondu.

Ce modèle dont nous venons de faire la description, est purement thermique. La température de changement d'état est déterminée par la température de fusion du silicium et ce quelque soit la vitesse à laquelle ce changement de phase a lieu. Si il est bien entendu possible à l'aide de la thermodynamique de prédire de la stabilité d'un état par l'intermédiaire d'une fonction potentielle, dont l'enthalpie libre  $G$  est la plus couramment utilisée. Il n'est par contre pas

possible de savoir à l'aide de cette seule fonction si la transformation va se faire et si oui à quelle vitesse. Il est donc légitime de se poser la question et c'est là le but du paragraphe suivant.

### **2.5.2 Interface hors équilibre**

La dynamique du changement de phase hors équilibre à l'interface entre solide et liquide a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales [16,17,18,19]. «Hors équilibre» signifie que les conditions de changement de phase prévues par la thermodynamique ne s'appliquent plus, il est alors nécessaire de prendre en compte la cinétique de la transformation. Lors du processus de fusion/solidification la cinétique est responsable de phénomènes appelés surfusion et «overmelting» qui tous deux représentent un retard par rapport au phénomène prévu par la thermodynamique, surfusion : retard à la solidification, overmelting : retard à la fusion.

Dans le cas des recuits laser sur le silicium, il ne semble pas qu'il soit possible de mettre en évidence de retard à la fusion, certains travaux ont été réalisés sur ce sujet [12] étudiant en particulier la réflectivité de la surface avec des temps de résolution inférieurs à la nanoseconde. Il semble par contre évident que le retard à la solidification joue un rôle fondamental dès que la vitesse de solidification c'est-à-dire la vitesse de l'interface solide/liquide est suffisamment importante ( $\sim 2-3$  m/s) pour que le liquide dont la cristallisation n'est pas immédiate, n'ait pas le temps de se solidifier. D'après plusieurs travaux sur ce sujet [18,19] ce phénomène prend de l'importance à partir de vitesses d'interface de l'ordre de quelques mètres par seconde.

Dans le cas du procédé LTRIM, les vitesses mises en évidence sont de l'ordre de 3 m/s pour la vitesse selon l'axe des z, et dix fois plus c'est-à-dire de l'ordre de 30 m/s pour la vitesse radiale. Par conséquent, il semble clair qu'une modélisation sérieuse du procédé doit prendre en compte le phénomène de surfusion lors de la phase de refroidissement. Les problèmes posés par les vitesses de solidification élevées sur la qualité du cristal formé, seront abordés en fin de chapitre

Certains modèles existent prenant en compte la surfusion dans le cas unidimensionnel. Les algorithmes de résolution de tels problèmes sont extrêmement complexes [20] puisque dans ce cas, l'interface solide/liquide ne correspond pas à une isotherme, il faut pour la déterminer,

vérifier la vitesse d'évolution de la température en chaque point du matériau, puis, en fonction de ces vitesses, conclure sur la valeur de la température de changement d'état en chaque point. Une fois l'emplacement de l'interface déterminée, la chaleur latente est libérée, puis le processus de recherche est réitéré. C'est un problème heuristique, très complexe à résoudre d'un point de vue numérique et nécessitant un algorithme spécifique de recherche d'interface, la solution obtenue est alors fonction des propriétés de cet algorithme. Étant donné la puissance des machines dont on dispose, la résolution d'un tel problème dans le cas d'une modélisation tridimensionnel, prendrait des temps très importants (supérieures à la semaine), pour des précisions de résultats discutables aux vues de l'algorithme utilisé.

En analysant de plus près le problème et nos conditions expérimentales, il semble possible de contourner ces difficultés et d'utiliser les résultats expérimentaux sur la mesure transitoire de la réflectivité pour déterminer des paramètres inconnus introduits dans nos calculs.

Définissons les équations permettant de relier la vitesse et la température d'interface. La vitesse de l'interface solide liquide peut être décrite par la différence des vitesses de fusion et de solidification :

$$v_{sl} = k_{ls} - k_{sl} \quad (2.15)$$

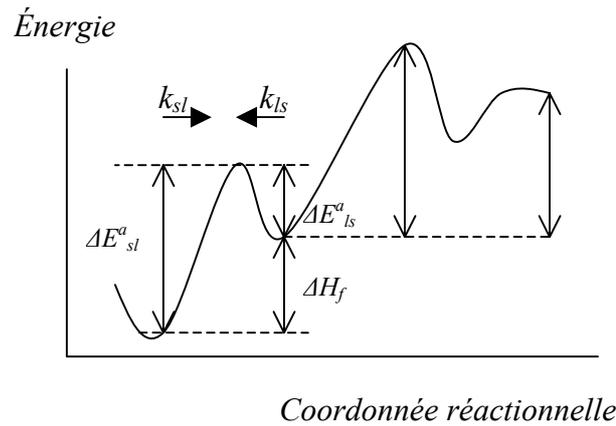
La fusion d'un solide est un procédé thermiquement activé et peut être décrit par :

$$k_{sl} = k_{sl}^0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{sl}^a}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

$\Delta E_{sl}^a$  représente l'énergie d'activation par atome pour passer de la phase solide à liquide. On définit de même la vitesse de solidification :

$$k_{ls} = k_{ls}^0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{ls}^0}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

Il est possible de décrire schématiquement la situation :



**Fig 2.12** Représentation schématique de l'évolution de l'énergie lors de la transformation solide/liquide

L'enthalpie de fusion par atome est donnée par :  $\Delta H_f = E^{a_{sl}} - E^{a_{ls}}$

À la température de fusion  $T_f$ ,  $k_{sl} = k_{ls}$  et par conséquent la vitesse  $v_{ls} = 0$ . La vitesse de l'interface peut par conséquent être décrite par :

$$v_{sl} = v_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T_f} \frac{\Delta T_i}{T_i}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta E^{a_{sl}}}{k_B T_i}\right) \quad (2.18)$$

$\Delta T_i = T_f - T_i$ . L'équation (2.18) est souvent appelée équation de Frenkel Wilson. Cette loi est applicable dans le cas de changements de phase homogènes pour des vitesses d'interface allant jusqu'à 100 m/s [1].

Si  $\Delta T_i$  est faible devant  $T_i$ , ce qui est notre cas, on peut effectuer un développement de (2.18), ce qui donne :

$$v_{sl} = v_0 \frac{\Delta H_f}{k_B T^2} \Delta T_i \quad (2.19)$$

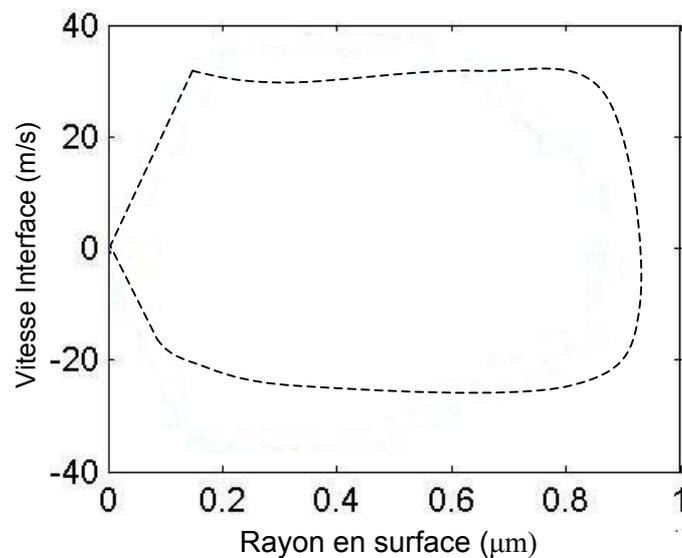
On obtient alors une proportionnalité entre la vitesse d'interface et l'écart de température  $\Delta T_i$ .

Soit :

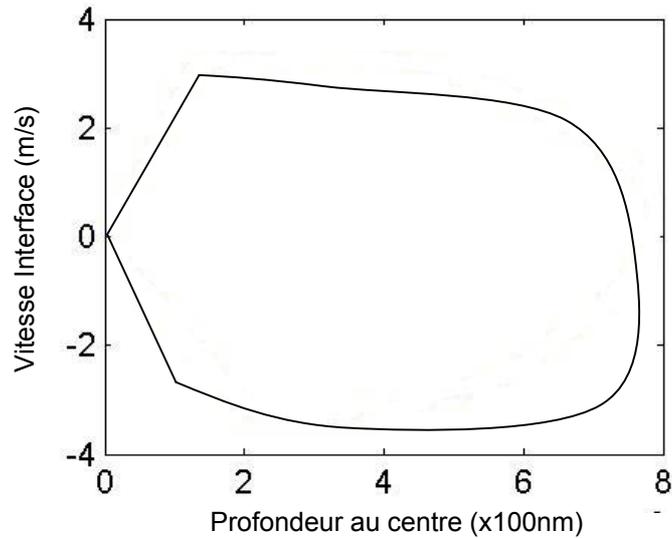
$$v_{sl} = K(T_f - T_i) \quad (2.20)$$

La valeur de  $K$  trouvée dans la littérature [18,21] est comprise entre 6 et  $7.2 \text{ cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . A partir des données numériques précédentes, et en fixant à  $10 \text{ K}$  l'écart de température  $\Delta T_i$  significatif pour prendre en compte  $T_{int} \neq T_{fusion}$ , la cinétique de changement de phase devient significative à partir de vitesses d'interface de l'ordre de  $1 \text{ m/s}$ . Il est par conséquent fondamental d'avoir une vue la plus précise possible des vitesses d'interface correspondant au procédé LTRIM lors de la solidification.

La lecture la plus limpide de l'évolution de la vitesse sur les différents axes  $r$  et  $z$ , se fait (comme pour un oscillateur) par l'intermédiaire d'un portrait de phase. Il s'agit de tracer la vitesse sur un axe donné en fonction de la coordonnée spatiale correspondante. Comme on peut le voir sur les figures (2.13 et 2.14), les vitesses selon les directions  $r$  et  $z$  semblent à peu près constante lors de l'étape de solidification, ces vitesses sont par ailleurs indépendantes du type d'impulsion laser subit dans la gamme d'intensité et de durée rencontrées dans le procédé LTRIM.



**Fig. 2.13** Vitesse de l'interface solide/liquide en surface du silicium en fonction du rayon. Les parties rectilignes au voisinage de l'origine ne correspondent à une extrapolation linéaire du résultat.



**Fig. 2.14** Vitesse de l'interface solide/liquide en fonction de la profondeur au centre de la zone fondue.

Si la vitesse est constante, on peut déduire de la relation (2.20) que la température de l'interface l'est aussi. Notre approximation revient donc à fixer une valeur de température d'interface en fonction des variables spatiales, ce qui nous évite l'utilisation d'un algorithme de recherche d'interface utilisant la solution intermédiaire du problème. Il va de soit que notre approximation est d'autant plus valable, qu'à une profondeur donnée, la vitesse est constante. Or, d'après les figures (2.13 et 2.14), les vitesses en surface d'une part et en profondeur d'autre part restent constantes au cours du processus de solidification. La comparaison de ces vitesses,  $v_r/v_z=10$ , nous permet de conclure que l'effet de surfusion sera nettement plus important en surface qu'en profondeur.

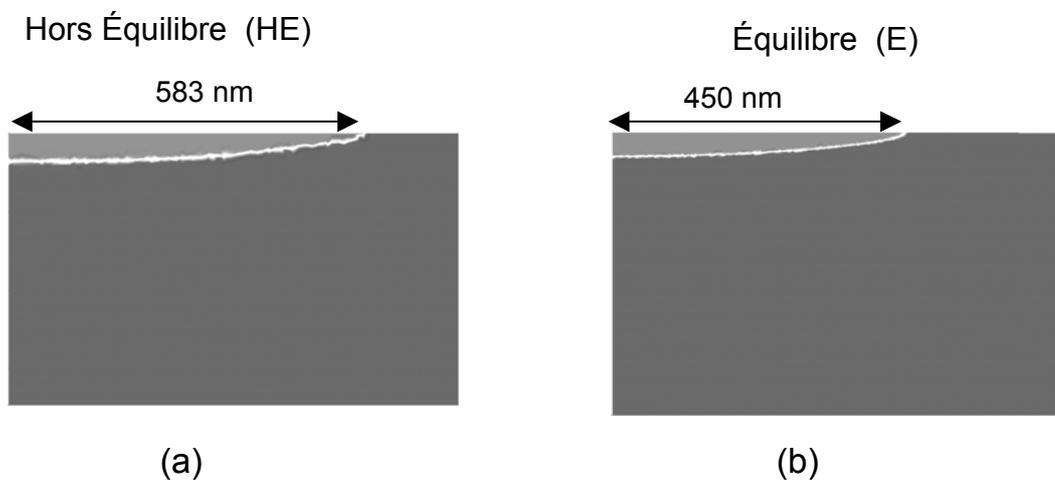
Les vitesses d'interface très élevées atteinte en surface par suite d'une impulsion laser focalisée, font finalement de l'expérience de mesure de réflectivité de surface développée dans les prochains paragraphes, une méthode de mesure appropriée pour évaluer l'influence de cette surfusion sur les durées de solidification.

### 2.5.3 Comparaison entre les modèles «équilibre» et «hors équilibre»

La surfusion n'intervient que lors de l'étape de solidification et n'a par conséquent aucune influence sur les dimensions de la cuvette fondue. Ce phénomène modifie par contre de façon importante, étant donné la valeur élevée de  $\Delta T = T_f - T_i$  les évolutions temporelles de  $z(t)$  et de  $r(t)$ . Étant données les vitesses respectives sur  $r$  et  $z$ , c'est principalement en surface (dans la direction  $r$ ) que la surfusion intervient. Cette modification de  $r$  est surtout visible en fin de

procédé lorsque les gradients de température sont relativement faibles et par conséquent un écart donné de température  $\Delta T$  correspond à une différence  $\Delta r$  importante. Il est possible de rendre compte de ce phénomène en comparant les valeurs de rayons fondus en fonction du temps pour des procédés prenant et ne prenant pas en compte l'aspect cinétique. On se place pour effectuer cette comparaison, dans le cas d'une impulsion laser d'une durée de 40 ns de fluence  $0.75 J.cm^{-2}$  et de rayon en  $1/e$  :  $r_0 = 1.8 \mu m$  figure (2.15 a et b).

Dans un premier temps, on observe la forme de la cuvette fondue à divers instants lors de la solidification du silicium. La dimension et la forme (largeur) de la cuvette fondue diffèrent clairement d'un cas à l'autre.



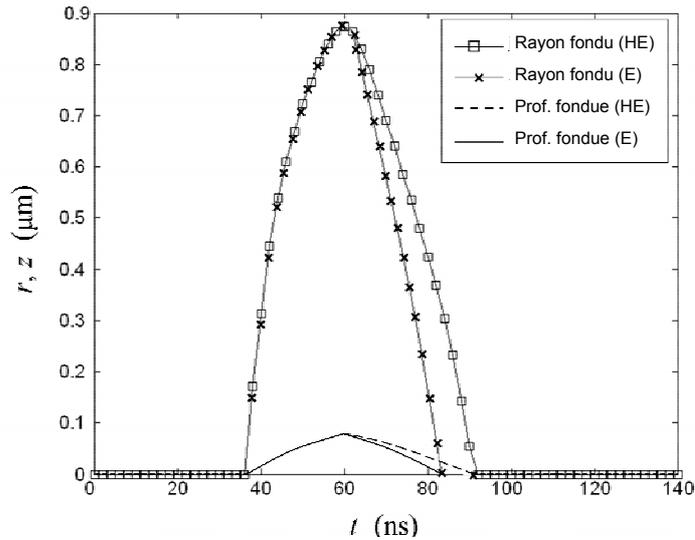
**Fig 2.15 a et b**

**(a)** : modèle Hors Équilibre.

**(b)** : modèle classique (Équilibre).

Domaine fondu (gris clair, interface en blanc). Dans les deux cas, il s'agit de l'état de la cuvette fondue au bout d'une durée de 65 nanosecondes après le début de l'impulsion laser d'une durée de 40 ns.

On obtient une description plus précise en suivant sur les axes  $r$  et  $z$ , l'évolution temporelle de l'interface solide/liquide figure 2.16.



**Fig 2.16** Évolution du rayon et de la profondeur dans le cas de l'équilibre thermodynamique (E) où  $T_i = T_f$  et dans le cas hors équilibre (HE) où  $T_i$  est fonction de la vitesse de l'interface. L'impulsion laser possède une durée de 60 ns et débute après 10 ns.

Le comportement temporel de la profondeur et du rayon de la zone fondue est modifié de façon notable lorsqu'on prend en compte la cinétique de la recristallisation. Comme nous le prédisions, la valeur du rayon et de la profondeur maximum sont inchangés par la prise en compte ou non de la surfusion la dimension de la cuvette fondue n'est donc pas affectée par la cinétique du changement d'état. On note par contre une modification du comportement temporel des dimensions  $r(t)$  et  $z(t)$ . La conséquence fondamentale pour les paramètres caractéristiques du procédé est un accroissement de la durée de vie du silicium liquide. Nous le verrons dans les chapitres suivants, cet accroissement peut induire une modification de comportement de certains effets directement liés à la présence de la phase liquide tel que la diffusion des dopants.

Une fois les modèles thermodynamique et cinétique décrits et les comportements des différents paramètres caractéristiques anticipés, il est nécessaire de les confronter à l'expérience afin d'en déterminer la pertinence.

## 2.6 Vérifications expérimentales

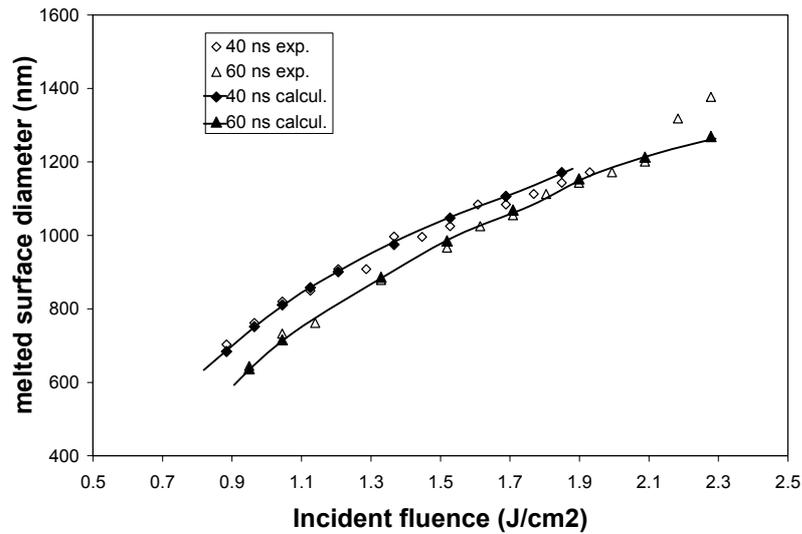
Nous n'avons pas jusqu'à présent discuté de l'accord entre les résultats calculés et les mesures expérimentales. Les différents paramètres du procédé tels que dimension de la zone fondue et

durée de la fusion doivent autant que possible être évalués. On procèdera en deux temps, une première expérience permet une simple mesure du rayon fondu en fonction de l'énergie incidente et de la durée d'impulsion laser, puis par la suite, une mesure transitoire de la réflectivité de surface permet de suivre la dynamique du phénomène de fusion.

Le laser focalisé Nd : YAG (laser pompe) fournit la puissance nécessaire pour permettre la fusion du silicium sur des dimensions de l'ordre de quelques microns. Le rayonnement continu émis par ce laser possède une longueur d'onde de 532 nm et une puissance maximum de 10 W. Des impulsions laser sont générées par un modulateur acousto-optique. Ce modulateur est constitué d'un cristal de verre qui, lorsqu'il est soumis à des vibrations acoustiques d'une fréquence donnée, diffracte la lumière incidente en faisceaux d'ordres différents. Le premier ordre contient 60% de la lumière incidente. Lorsque le cristal n'est soumis à aucune onde acoustique, le faisceau incident le traverse sans être diffracté. Le diaphragme sélectionne le faisceau diffracté de premier ordre et bloque le faisceau incident. En combinant ces deux éléments, on peut générer des impulsions laser rapides dont les temps de montée/descente sont de l'ordre de 10 ns. L'unité de contrôle du modulateur acousto-optique génère les ondes acoustiques à une fréquence donnée pour le cristal utilisé. Ces ondes acoustiques sont modulées par un signal analogique de 0 à 1 Volt généré par un générateur d'impulsions. Pour une tension de 0V, le cristal n'est pas en vibration et aucune lumière laser ne traverse le diaphragme, pour une tension de 1V, le cristal vibre et la lumière laser franchit l'orifice du diaphragme. Une table de positionnement à trois axes de translation constituée d'un empilement de positionneurs, permet de placer le circuit sous l'objectif avec une résolution de déplacement de 0,1 $\mu$ m.

### **2.6.1 Mesure du rayon du domaine fondu**

La fusion du Si induit de faibles modifications de surface dont on se sert pour mesurer par microscopie à force atomique les dimensions de la zone affectée par la fusion. Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure 2.17. On ajoute sur cette même figure, les points obtenus par calcul numérique.



**Fig. 2.17** Diamètres de la zone fondue en fonction de la densité d'énergie incidente obtenus expérimentalement et numériquement. Le rayon gaussien 1/e du laser est de  $0.9 \mu\text{m}$

On constate l'excellent accord entre théorie et expérience. Dans le cas de l'impulsion de 60 ns, et pour les énergies importantes, on note un écart entre modèle et expérience. Pour de telles impulsions laser, on perçoit lors des mesures AFM, une déformation relativement importante de la surface. Cette déformation ainsi que l'écart observé entre théorie et expérience, nous suggère que les effets de convection (type Marangoni) deviennent non négligeables pour ces énergies élevées, ces effets modifient la physique de l'interaction laser Si et expliquent l'écart entre expérience et théorie aux grandes fluences. D'autre part, il apparaît clairement sur la figure 2.17, que pour une densité d'énergie donnée, le diamètre fondu est d'autant plus grand que la durée d'impulsion est courte. Cette constatation met clairement en évidence les rôles différents joués par l'intensité ( $I$ ) et la durée d'impulsion ( $\tau$ ) dans la densité d'énergie résultante ( $I\tau$ ). Ces différentes influences de  $I$  et  $\tau$  sont très largement étudiées dans le premier chapitre de cette thèse.

### 2.6.2 Expérience de mesure transitoire de la réflectivité du Si

L'utilisation de mesure optique avec une résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde avec des méthodes de type «pump-probe» [22] permet la réalisation de mesures sur des phénomènes ultrarapides [9]. Cependant, quand l'interaction entraîne des transformations permanentes du matériau comme dans le cas de changements de phases, à raison d'une image par impulsion laser, une grande quantité de cycles laser est nécessaire pour reconstruire

l'histoire de cette transformation, ce qui nécessite un procédé parfaitement reproductible (propriétés d'homogénéité du matériau, grande stabilité du signal laser...). Il est donc a priori intéressant de trouver une technique qui permette une mesure en temps réel sur la durée d'une seule impulsion laser avec un temps de résolution de l'ordre de la nanoseconde.

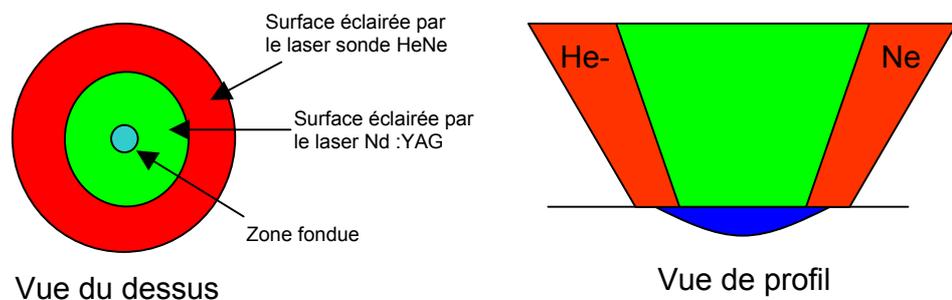
Les variations du coefficient de réflexion du silicium en fonction de la température ou de la phase ont été très largement étudiées dans la littérature [12,13]. Cette variation peut être mise à profit pour déduire de la valeur de la puissance réfléchie, d'un laser sonde, le champ de température et l'état de surface du matériau sondé. Nous avons réalisé un montage expérimental permettant de suivre en temps réel les variations de réflectivité du silicium. On utilise pour cela un second laser (laser sonde) continu, colinéaire avec le laser pompe, focalisé sur un rayon plus grand que celui du laser Nd :YAG de façon à éclairer la totalité de la surface fondue figure (2.18). Le choix de la longueur d'onde de ce laser s'est porté sur le rouge, longueur d'onde pour laquelle la variation du coefficient de réflexion entre les phases solide et liquide est maximum, la précision sur le signal réfléchi obtenu en est d'autant plus grande. La puissance du faisceau de ce laser doit rester extrêmement faible par rapport à celle du faisceau Nd : YAG de façon à ce que la puissance de fusion soit effectivement apportée par le laser Nd :YAG. Enfin, l'encombrement doit être aussi faible que possible de façon à ce qu'il s'intègre aussi facilement que possible dans le montage existant. Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons opté pour un laser HeNe ( $633\text{ nm}$ ) dont nous avons adapté le rayon gaussien sur  $r_{\text{HeNe}} = 3\mu\text{m}$ . Il est à noter que les différents rayons des laser HeNe et Nd : YAG ont été mesurés selon «la méthode du couteau» ou foucaultage qui consiste à enregistrer la puissance du faisceau laser lorsque celui-ci est progressivement coupé par une lame. La fonction de puissance obtenue  $P(x)$  où  $x$  correspond au déplacement de la lame, n'est alors simplement qu'une intégrale selon  $x$  de la distribution d'intensité dans le faisceau.

La faible puissance du laser sonde nécessite une attention particulière si on veut pouvoir conserver une précision relative correcte sur le signal enregistré par le détecteur rapide ( $< 1ns$ ).

Cette technique de mesure transitoire de la réflectivité a déjà été utilisée à de nombreuses reprises dans des cas où la surface du matériau est chauffée de façon uniforme par un laser non focalisé [23,24]. Dans ce cas, la puissance du signal fourni par le laser sonde réfléchi par la surface est donnée par l'intégrale suivante :

$$P_{refl} = \int_{surface} (I_{sonde} R(T_{surface})) dS \quad (2.21)$$

$I_{sonde}$  et  $T_{surface}$  étant constant, la puissance réfléchi  $P_{refl} = I_{sonde} R(T_{surface}) S$  permet de déduire directement la température de surface dans la mesure bien sure où la fonction  $R(T)$  est connue. L'évolution du coefficient de réflexion du Si en fonction de  $T$  est connue pour un domaine important de variation de  $T$ , la mesure de  $P_{refl}$  est par conséquent une mesure indirecte de la température. Pour un laser focalisé, l'interprétation du signal réfléchi du laser sonde est beaucoup plus délicate. En effet, la puissance réfléchi captée par le photo détecteur et donnée par (2.21) ne peut être intégrée analytiquement car la température de surface n'est cette fois plus constante. D'autre part, comme nous le verrons dans les résultats expérimentaux, la brusque variation de la réflectivité lors du changement de phase solide liquide, n'est pas seule responsable du pic observé dans l'évolution du signal réfléchi. Lors de l'apparition du domaine fondu, ce domaine représente une surface de très petite dimension en comparaison de la surface éclairée par le laser sonde *HeNe* (figure 2.18). Par conséquent, même si le coefficient de réflexion de ce domaine est plus élevé que celui du Si solide, la variation dans le signal global est difficilement détectable.



**Fig 2.18** Schématisation du domaine fondu au centre de la zone éclairée par le laser sonde continu HeNe

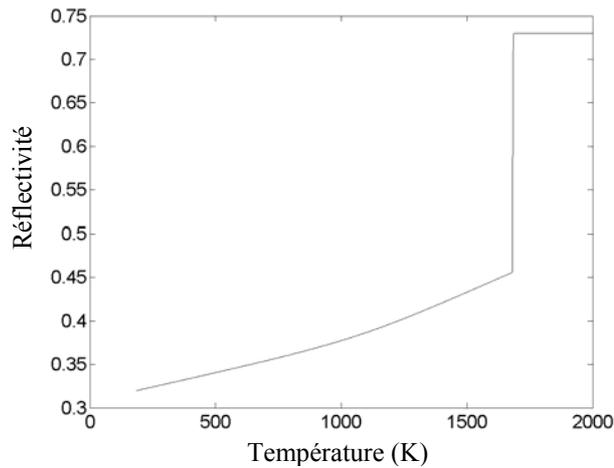
On peut déduire des constatations précédentes, que l'interprétation des résultats expérimentaux, devra être faite par comparaison avec un signal calculé numériquement. A l'aide de la solution de ce système d'équation, nous pouvons facilement simuler la mesure de intensité réfléchie du laser continu (*HeNe*) par la surface du Si :

$$I_{refl} = I_{HeNe}(r, z = 0)R(\lambda = 633nm, T(z = 0)) \quad (2.22)$$

Puis intégrer cette expression sur la surface éclairée du silicium :

$$P_{refl}(t) = \int_0^{r_{max}} R(\lambda = 633nm, T(z = 0)) e^{-\left(\frac{r}{r_{0HeNe}}\right)^2} dr \quad (2.23)$$

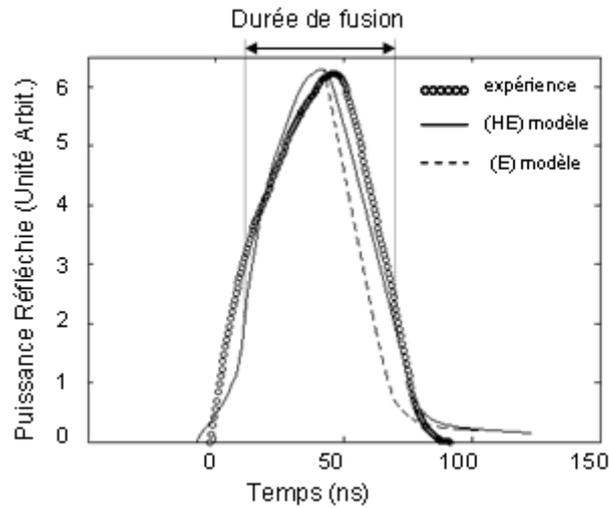
$I_{HeNe}(r, z=0)$  représente l'intensité gaussienne incidente du faisceau laser continu (*HeNe*).  $R(\lambda=633nm, T(z=0))$  est le coefficient de réflexion pour la longueur d'onde correspondant au faisceau HeNe. Il est fondamental de connaître avec autant de précision que possible la fonction de température de  $R(T)$  puisque c'est à partir de cette fonction que nous pourrons juger de la vraisemblance du champ de température calculé à l'aide de notre modèle. Dans cette perspective, nous avons cherché avec grande attention dans la littérature les différentes expressions  $R(T)$  proposées (voir figure 2.19). Il est à noter que la couche d'oxyde présente à la surface du Si semble jouer un rôle non négligeable dans l'expression du coefficient de réflexion  $R(T)$ , il est en particulier mis en évidence [25] que dans le cas de la présence d'une telle couche de  $SiO_2$ , le coefficient de réflexion de la phase solide au voisinage du point de fusion, possède une valeur  $R_{solide}(633nm)$  relativement proche de la valeur  $R_{liq}(633 nm)$  couramment admise pour la phase liquide [13].



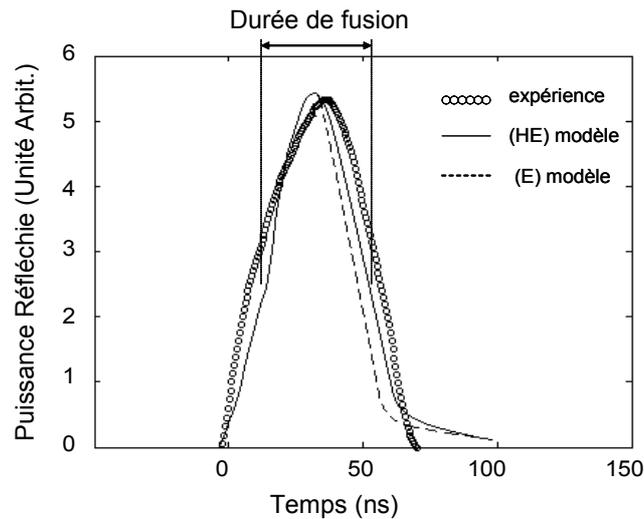
**Fig 2.19** Évolution de du coefficient de réflectivité : R du silicium cristallin  $T < 1683$  K et liquide  $T > 1683$ K en fonction de la température [13] et [25].

### 2.6.3 Comparaison théorie expérience

Le coefficient de réflexion du silicium solide à 633 nm, évolue régulièrement avec la température. L'éclairement de la surface par le laser focalisé gaussien Nd :YAG n'étant pas uniforme, La température de la surface éclairée par le laser HeNe varie très fortement dans l'espace à un instant donné. Comme nous pouvons l'observer sur les figures 2.20 a et b, il est possible de comparer les données numériques et expérimentales donnant la dynamique globale du champ de température en surface du Si. Nous pouvons observer sur ces figures le comportement du modèle classique et du modèle cinétique face à l'expérience. Les durées d'impulsion laser étant respectivement de 40 et 50 nanosecondes.



**Fig 2.20 a** Puissance réfléchie par la surface du silicium en fonction du temps pour une durée d'impulsion laser de 50 ns. Les mesures expérimentales sont comparées aux modèles Hors Équilibre (Cinétique) (HE) et à l'Équilibre (thermique) (E)

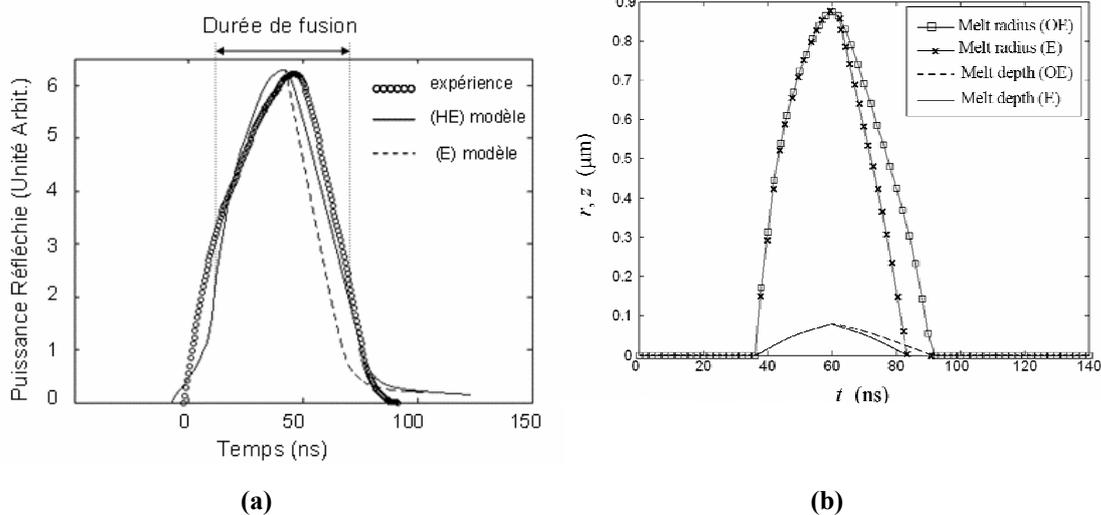


**Fig. 2.20 b** Mesure semblable dans le cas d'une impulsion laser d'une durée de 40 ns.

La concordance entre théorie (quelle qu'elle soit) et expérience est de très bonne qualité. La prise en compte de l'aspect cinétique, apparaît pour ce qui est de la puissance réfléchie, comme un «fignolage» allant clairement dans le sens d'une amélioration de la précision des résultats théoriques. Cette amélioration du résultat se conçoit bien si on considère que durant l'étape de solidification de la zone fondue, comme nous avons vu précédemment sur les figures 2.15 a et b, le rayon de la zone fondue obtenu par résolution du modèle cinétique est

toujours plus important que celui obtenu par résolution du modèle thermique. Le coefficient de réflexion du Si liquide étant plus élevé que celui du Si solide. Il est par conséquent évident que la puissance totale réfléchiée par la surface du silicium dans le cas du modèle cinétique, est supérieure à ce qu'elle est pour le modèle thermique ; c'est effectivement ce que l'on observe sur les expériences numériques. Il faut malgré tout noter, que la faible surface occupée par le domaine fondu en comparaison de celle éclairée par le laser HeNe provoque un effet de dilution du signal réfléchi par le silicium fondu en comparaison du signal total réfléchi. Cette considération est importante parce que la modification nette entre les domaines fondus calculés par modèle cinétique et thermique ne se répercute que faiblement sur la puissance totale réfléchiée, d'où le terme de «fignolage».

D'autre part, il semble clair que contrairement à ce que l'on pouvait conclure par un coup d'œil rapide, les données expérimentales de la puissance réfléchiée ne permettent pas de connaître précisément l'instant d'apparition et de disparition de la cuvette fondue. En effet, la brusque variation de la réflectivité enregistrée par le photo détecteur et vérifiée numériquement, ne semble pas uniquement causée par la création de la zone fondue. Cette constatation paraît évidente si on compare la variation temporelle de la réflectivité à celle du rayon de la cuvette fondue figure 2.21 a et b. Le rôle joué par l'augmentation de la réflectivité à haute température (proche de la température de fusion) est essentiel pour interpréter correctement les courbes expérimentales c'est la raison pour laquelle nous avons porté une attention toute particulière sur la qualité de ces données.



**Fig. 2.21** durée approximative de la brusque variation de réflectivité : 90 ns (a). La durée de l'impulsion laser est de 50 ns, la durée de vie du silicium fondu peut être déterminée en (b) : 55 ns. Cette durée est supérieure à celle de la brusque augmentation de réflectivité (a).

## 2.7 Exemples d'applications du modèle thermique

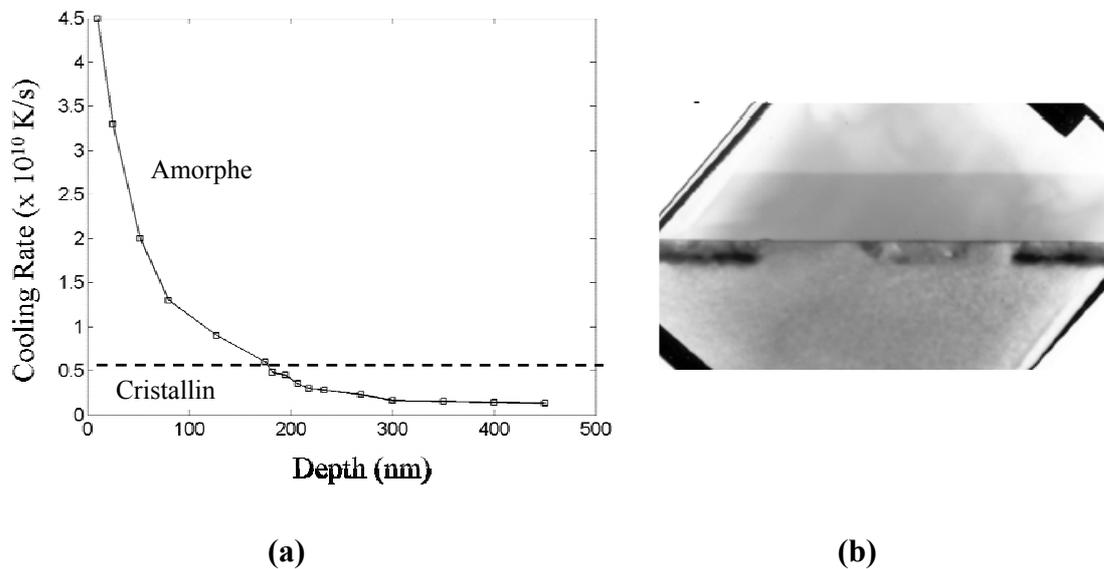
### 2.7.1 Contrôle du taux de refroidissement lors d'un recuit laser en phase liquide

La maîtrise de l'aspect cinétique lors de l'étape de refroidissement est fondamentale pour les procédés laser faisant intervenir un changement de phase au sein du matériau. Il a été mis en évidence [27] que dans le cas de solidification trop rapide des défauts peuvent apparaître à l'intérieur de la partie resolidifiée. Deux phénomènes sont tout particulièrement intéressants à considérer : (i) Influence de la vitesse d'interface (m/s) et du taux de refroidissement (K/s) lors de l'étape de recristallisation sur la qualité du cristal formé, (ii) influence de la vitesse d'interface solide liquide sur la diffusion et ségrégation des dopants dans le cas d'un matériau dopé. Ce deuxième phénomène sera largement étudié dans la partie shallow doping du chapitre 3.

(i) Afin de permettre une recristallisation de qualité et d'éviter la création de défauts de types interstitiels et lacunaires (vacancies) et une amorphisation du silicium, il est fondamental de contrôler le taux de refroidissement en chaque point du matériau ainsi que la vitesse d'interface solide liquide lors de l'étape de refroidissement. Il s'agit là d'un sujet très sensible, puisque industriellement c'est sur ce point particulier de la recristallisation après traitement laser que se concentre une grande partie du développement, l'objectif étant d'avoir une recristallisation de bonne qualité afin d'obtenir des composants électroniques dont le comportement dans le temps puissent être fiables. Peu de références sont actuellement disponibles sur ce sujet d'après [27] le seuil critique de taux de refroidissement (cooling rate) pour une solidification sans défaut semble s'établir autour de  $10^9$  K/s et une vitesse d'interface inférieure à quelques mètres par seconde. Au-delà, des défauts apparaissent dans le cristal et la présence de tels défauts est source de conduction (électrique) ou de diffusion non contrôlée. Il est donc primordial d'examiner ce taux de refroidissement afin de connaître a priori la qualité du cristal formé dans la résistance LTRIM. À partir de l'équation de la chaleur utilisée pour effectuer le calcul du champ de température dans le silicium, on peut extraire le taux de variation temporelle de la température durant la phase de refroidissement.

$$\frac{\partial \Theta_{Si}(T, t)}{\partial t} = D(\Theta_{Si}) \cdot \nabla^2 \Theta_{Si}(T) \quad (2.15)$$

Il suffit par conséquent de tracer  $D(\Theta_{Si}) \cdot \nabla^2 \Theta_{Si}(T)$  à partir du champ de température calculé à chaque instant et de traduire ce résultat en température Kelvin : T, figure (2.22). Il est possible de détecter par microscopie électronique à transmission (MET) le domaine amorphe au sein de la zone de silicium recuite par le procédé laser. Ce domaine, visible en figure 2.22 (b), se situe en surface de la zone recuite et correspond d'après la courbe (fig. 2.22 (a)) au domaine dont le taux de refroidissement subit une brusque augmentation. La limite critique d'une recristallisation correcte semble se situer aux alentours de  $5 \cdot 10^9$  K/s. Au-delà, les atomes de silicium ne bénéficient plus de suffisamment de temps pour passer d'une structure covalente de coordinance 6 rencontrée dans le silicium liquide à une structure de coordinance 4 correspondant au Si cristallin et se retrouvent figés dans une configuration intermédiaire.



**Fig. 2.22 (a)** Taux de refroidissement à l'interface solide/liquide en fonction de la profondeur pour une impulsion laser de 50 ns et  $0.75 \text{ J/cm}^2$ . **(b)** image MET du domaine recuit par laser, la partie sombre à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> représente la zone amorphe.

### 2.7.2 Autres applications en cours de développement

En plus de la qualité de resolidification du silicium (cristallin, amorphe) il est important d'éviter l'apparition de dislocations, sources de diffusions parasites importantes et de conduction électrique non contrôlable. Ces dislocations se forment en grande partie à partir de défauts cristallins lacunes (vacancies) et interstices (interstitials) [28, 29]. La présence de ces défauts au sein du cristal est décrite par une grandeur phénoménologique  $V/G$  [27] où  $V$  est la vitesse de l'interface solide/liquide et  $G$  le gradient de température à l'interface. Le modèle thermique permet un suivi de cette variable combinée lors de la phase de refroidissement, et

les valeurs ainsi calculées peuvent être comparée aux mesures par microscopie des dislocations formées dans le cristal.

Il apparaît lors de certains recuits laser au voisinage du seuil de fusion, des instabilités périodiques mettant en évidence une succession de zone ayant subies la fusion, entrecoupées de zones restées solides. Cette instabilité de fusion semble liée à la présence d'oxygène dans le silicium. Il est possible de vérifier les différentes hypothèses sur le rôle joué par la présence d'atomes d'oxygène provenant de la couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  et de simuler la formation d'une telle fusion périodique.

D'autres applications que nous souhaitons voir breveter prochainement ne sont pas détaillées dans cette thèse.

## **Conclusion :**

Nous avons dans ce chapitre mis au point un nouveau modèle capable de déterminer l'évolution dynamique du champ de température  $T(r, z, t)$  ainsi que les dimensions du domaine fondu dans un composant électronique (bicouche) fig. 2.2 soumis à une impulsion laser focalisée. Les vitesses importantes atteintes par l'interface solide/liquide dans ce cas particulier de laser focalisé, nous permettent de comparer des modèles prenant et ne prenant pas en compte la cinétique du changement de phase. Les résultats numériques obtenus, sont comparés avec succès aux mesures expérimentales de réflectivité transitoire d'un rayonnement laser continu. Certains développements actuels de ce modèle destinés à éviter l'apparition de défauts et à maîtriser la qualité du cristal formé lors de la fabrication de la résistance LTRIM sont détaillés en fin de chapitre

Ce modèle constitue l'étape élémentaire et fondamentale pour toutes modélisations ultérieures de phénomènes induits par l'action d'un rayonnement laser pulsé sur un solide absorbant.

## Références :

- [1] D. Bauerle: *Laser processing and chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [2] S.whelan, V. Privitera, M. Italia, G. Mannino, C. Spinella, G. Fortunato, L. Mariucci, M. Stanizzi, and A. Mittiga, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 644 (2002)
- [3] V.N. Tokarev, A.F.H. Kaplan, *J. Appl. Phys.* **86**, 2836 (1999).
- [4] H.S. Carlshaw, J.C. Jaeger, in *Conduction of Heat in Solids* (Clarendon Press, Oxford 1988)
- [5] S. C. Chen, C. P. Grigoropoulos, H. K. Park and P. Kerstens, *J. Appl. Phys.* **85**, 5618 (1999).
- [6] M. Meunier, Y. Gagnon, Y. Savaria, A. Lacourse and M. Cadotte, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 52 (2002).
- [7] M. Meunier , J.-Y. Degorce, J.-N. Gillet and F. Magny, in press, *Proc. SPIE* (2004).
- [8] A. Saucier, J.-Y. Degorce, A. Saucier, M. Meunier, *SIAM J. Appl. Math.* **64**, 2076 (2004).
- [9] J.-Y. Degorce, A. Saucier, M. Meunier, *Appl. Surf. Sci.* **208-209**, 267 (2003).
- [10] R. Cerny, V. Chab and P. Prikryl, *Comp. Mater. Sci.* **8**, 228 (1997).
- [11] H. Kisdarjono, A. T. Voustas and R. Solanki, *J. Appl. Phys.* **94**, 4374 (2003).
- [12] N. Chaoui, J. Siegel, J. Solis and C. N. Alfonso, *J. Appl. Phys* **89**, 3763 (2001).
- [13] G. E. Jellison, D. H. Lowndes, D. N. Masburn and R.F. Wood, *Phys. Rev. B* **26**, 2111 (1986).
- [14] T. Schwartz-Selinger, D.G. Cahill, S.-C. Chen, S.-J. Moon, and C.P. Grigoropoulos, *Phys. Rev. B* **64**, 155323 (2001).
- [15] E. M. Sparrow, *J. Heat Transfer* **97**, 333 (1975).
- [16] J.C. Baker, J.W. Cahn, *Acta Metall.* **17**, 575 (1969)
- [17] R.F. Wood, G.E. Giles, *Phys. Rev. B* **23**, 2923 (1981)
- [18] J. A. Kittl, P. G. Sanders, M. J.Aziz, D. P. Brunco and M.O. Thompson, *Acta Mater.* **48**, 4797 (2000).
- [19] M. Hillert, B.Sundman, *Acta Metall.* **25**, 11, (1977)
- [20] R. Cerny, R. Sasik, I. Lukes and V. Chab, *Phys Rev. B* **44**, 4097 (1991).
- [21] B. C. Larson, J. Z. Tischler and D. M. Mills, *J. Mater. Res.* **1**, 144 (1986).
- [22] G. E. Jellison, D. H. Lowndes, D. N. Masburn and R. F. Wood, *Phys. Rev. B* **34**, 2407 (1986).
- [23] X. Xu, C. P. Grigoropoulos, R. E. Russo, *J. Heat Trans.* **117**, 708 (1995).
- [24] M. Hatano, S. Moon, M. Lee, K. Suzuki, C.P. Grigoropoulos, *J. Appl. Phys.*, **87**, 36 (2000).
- [25] J. Heller, J.W. Barthe, C. C. Poon and C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 43 (1999).
- [26] M. Von Allmen, *laser-Beam interactions with materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987)
- [27] K. Nishihira, T. Motooka, *Phys. Rev. B* **66**, 233310 (2002)
- [28] A.E. Romanov, W. Pompe, G.E. Beltz, J.S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3342 (1996)
- [29] P. Rudolph *Cryst. Res. Technol.* **40**, 7 (2005)

## **Publications et conférences présentées sur ce sujet :**

### **Journal of applied physics 97, 033520 (2005)**

Jean-Yves Degorce, Jean-Numa Gillet, François Magny and Michel Meunier.

### **LPM (2003), Munich**

Focused laser-induced melting of semiconductor : 3D numerical simulation using an apparent heat capacity formulation. J.-Y. Degorce , M. Meunier

### **Photonics West (2003), San Jose**

Tuning Silicon Microdevices with Laser : Process modeling and device characterization  
J.-Y. Degorce, M. Meunier.

**Proceeding of Spie, 5147, 316-321 (2003).** “Laser induced local modification of silicon microdevices: a new technique for tuning analogue microelectronics” M. Meunier, M. Ducharme , J-Y. Degorce, Y. Liao and A. Lacourse

### **Photonics West (2004), San Jose**

Modeling the laser-induced diffusible resistance process  
Michel Meunier, Jean-Yves. Degorce, Jean-Numa Gillet and François Magny

**Proceeding of Spie, (2004)** Modeling the laser-induced diffusible resistance process, Michel Meunier, Jean-yves. Degorce, Jean-Numa Gillet and François Magny.

### **American Physical Society (2004), Montréal**

Three-dimensional dynamic modeling of the solid-liquid interface formed by a pulsed focused laser beam on a SiO<sub>2</sub>/Si bilayers substrate

### **Photonics north (2004), Ottawa**

Dynamic of the three-dimensional solid-liquid interface formed by a pulsed focused laser beam on a SiO<sub>2</sub>/Si bilayer substrate.  
François Magny, Jean-Yves Degorce, Michel Meunier.

### **American Physical Society (2004), Montréal**

Real-time modeling of ultra-shallow doping by laser annealing for next-generation ULSI  
Jean-Numa Gillet, Jean-Yves Degorce, Yougui Liao, Michel Meunier



## **Modélisation de la diffusion de dopants dans un composant électronique soumis à un recuit laser en phase liquide**

### **Résumé :**

A partir des champs de température décrits au chapitre 2, nous avons, construit un modèle prenant en compte la diffusion des dopants en phase liquide et solide. Nous avons ainsi reproduit numériquement le procédé laser de fabrication de la résistance par diffusion de dopants. Comme nous le montrons dans ce chapitre, nous sommes en mesure de déterminer la distribution finale des dopants au sein du composant LTRIM. Cette distribution peut être comparée à celles observées qualitativement par la technique de gravure sélective [1]. La gravure permettant en l'occurrence de visualiser les courbes iso concentration dans la zone soumise au procédé laser. Nous avons d'autre part comparé le comportement électrique de la résistance (présenté sous forme de courbes  $(I, V)$  et  $(R, V)$ ) au comportement électrique simulé numériquement [2]. La qualité des simulations électrique valide à posteriori le modèle décrit dans ce chapitre décrivant la diffusion de dopants. De l'impulsion laser initiale aux courbes  $(I, V)$ , la totalité du procédé laser a ainsi été modélisée.

### **3.1 Présentation du composant avant procédé : propriétés géométrique et électriques**

La structure du composant est présentée à la figure 3.1. Il s'agit d'un MOSFET sans grille fabriqué selon la technique classique des procédés CMOS [8,9]. Pour un transistor de type p, la structure consiste par conséquent en deux zones fortement dopées  $p^+$  : source et drain séparées par un canal  $n^-$ . Il en résulte que la modélisation électrique se réduit à deux jonctions p-n (diode) face à face et séparées d'une distance  $L = 440 \text{ nm}$  (fig.

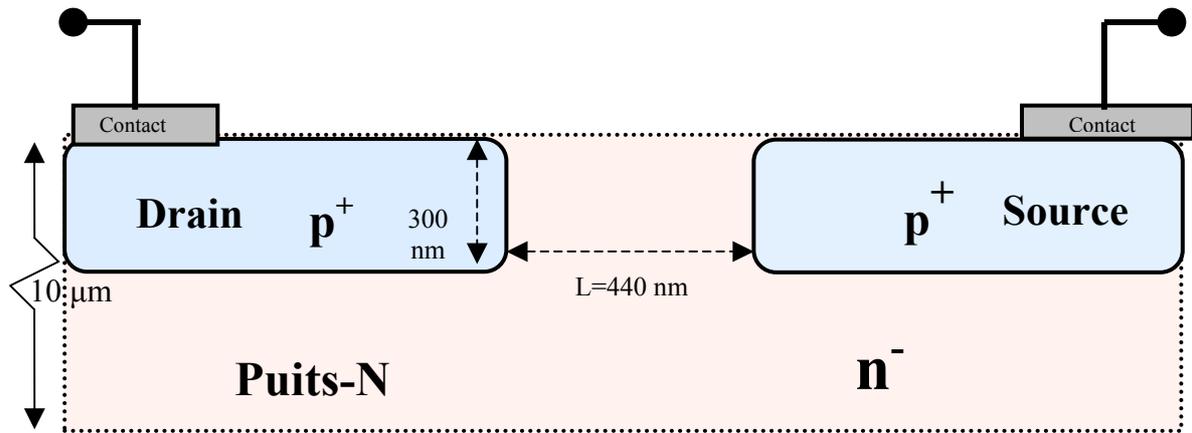


Fig. 3.1 schématisation du composant LTRIM avant l'intervention du laser.

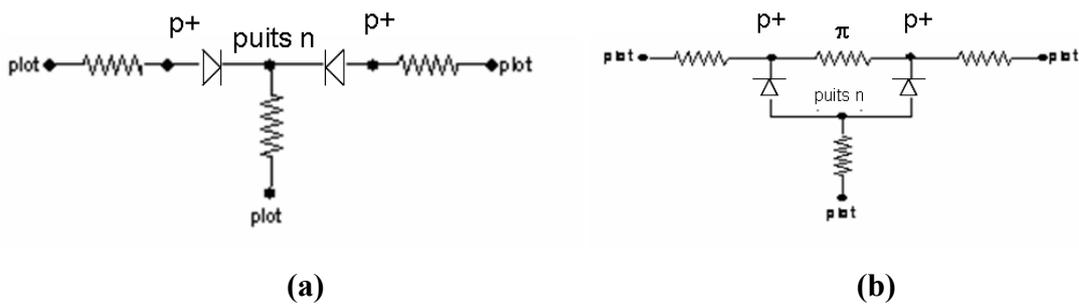
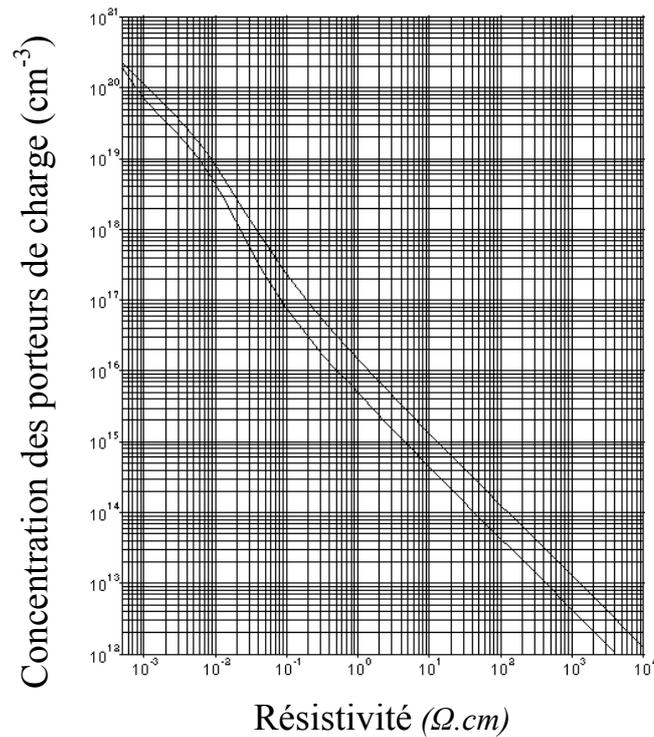


Fig. 3.2 a et b modélisation électrique du composant LTRIM avant (a) et après (b) l'intervention du laser

Les deux zones dopées sont obtenues par implantation ionique dans un puits n, la concentration de dopants dans les deux domaines  $p^+$  est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Le puits n quant à lui possède une concentration résiduelle de porteurs de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  : concentration intrinsèque.

Étant donné les dimensions du composant dont l'épaisseur et la profondeur sont voisines de  $10 \mu\text{m}$ , la résistance du gap séparant la source du drain peut être calculée en ordre de grandeur par :  $R = \rho l / S$ . où  $l$  est la longueur du canal et  $S$  sa section. Utilisant les valeurs de résistivité indiquées en fonction de la concentration de dopant sur la figure 3.3 on obtient une résistance  $R = 10^9 \Omega$ . D'un point de vue électrique, ceci signifie que le circuit électrique entre drain et source est ouvert (figure 3.2 a). Comme on peut l'observer sur la figure 3.3, la résistivité d'un semi conducteur varie sur une plage très étendue ( $10^{-3}$ - $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) avec la concentration de porteurs de charge donnée par la concentration de dopants. Une variation de

la concentration de dopants dans le gap, à la suite d'une diffusion permet de fermer ce circuit électrique avec une résistance dont la valeur dépend d'une part de la concentration de dopants et d'autre part des caractéristiques géométriques du domaine sur lequel les dopants ont diffusé (figure 3.2 b). Étant données les très substantielles variations de résistivité dues à la présence de dopants, il est possible de faire passer la résistance du gap de  $10^8$  à  $10^3 \Omega$ .



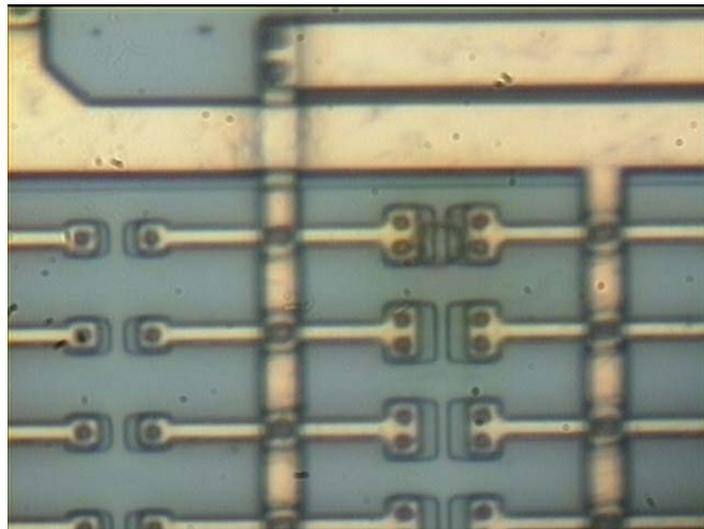
**Fig. 3.3** Relation entre la densité de porteurs de charge et la résistivité du Silicium. La courbe du haut concerne le dopage p, celle du bas le dopage n.

Le procédé LTRIM est basé sur cette possibilité de faire varier la résistance en ajustant la concentration des dopants dans le canal central. La méthode consiste à faire fondre le silicium dans le gap pour permettre une diffusion rapide et contrôlée des dopants et ainsi former un lien résistif entre source et drain dont la valeur de la résistance est directement liée aux paramètres géométriques de la zone fondue, à la durée de fusion, et, par conséquent à la concentration des dopants.

### 3.2 Création de la résistance : Les paramètres fondamentaux

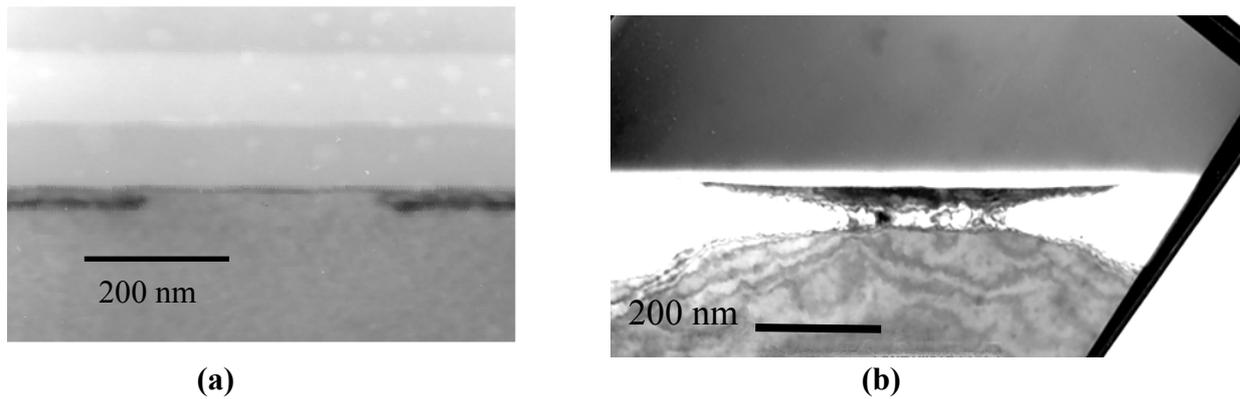
Il est, pour l'instant du moins, illusoire de penser réaliser une résistance par diffusion de dopant de type LTRIM avec une seule impulsion laser. C'est par une succession de trains

d'impulsions dont les paramètres sont finement réglés qu'il est possible d'ajuster la concentration de dopant à la valeur requise pour la résistance cherchée. Les impulsions laser se faisant en un point précis du circuit intégré, il est bien entendu fondamental que cette opération n'induisse pas de dommages sur les composants voisins du composant LTRIM. Il est possible de vérifier par analyse microscopique, qu'aucune détérioration visible n'intervient aux alentours de la zone traitée par le laser (Fig. 3.4).



**Fig. 3.4** Vue «panoramique» de l'ensemble des connexions entourant le lien résistif. On ne perçoit aucune détérioration au voisinage immédiat de la résistance LTRIM.

La surface des multicouches diélectriques ainsi que l'interface silicium diélectrique, ne semblent pas non plus être affectées par l'impulsion laser (figure 3.5 b) ce qui permet de vérifier que d'un point de vue purement thermique le procédé est effectué dans de bonnes conditions c'est-à-dire que la température de surface reste entre les températures de fusion du Si et du SiO<sub>2</sub>.



**Fig. 3.5**

**(a)** Vue de profil au microscope électronique à transmission du composant LTRIM. Les source et drain apparaissent en sombre de part et d'autre du canal. On distingue aussi les multicouches diélectriques recouvrant le silicium.

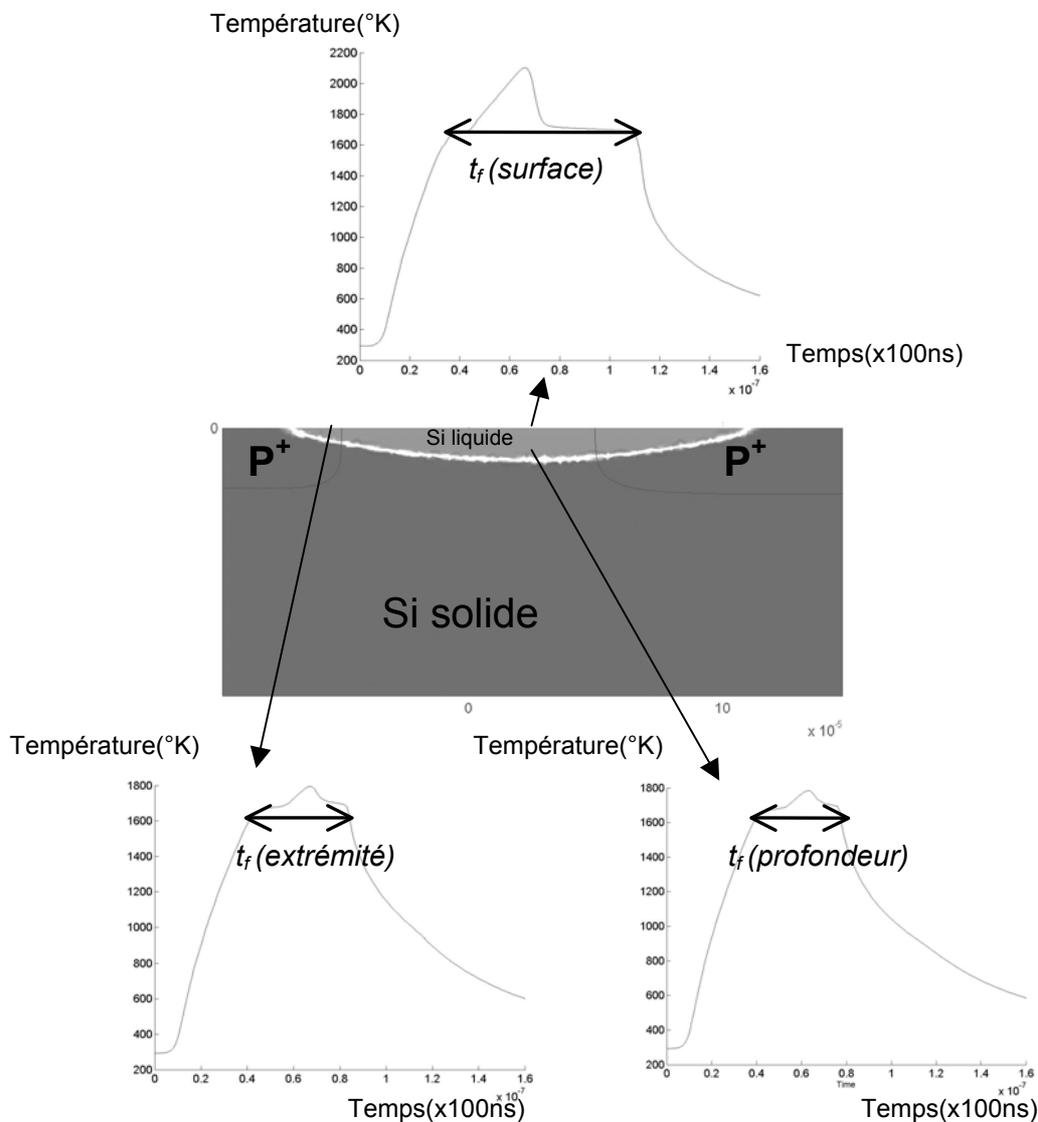
**(b)** Le même composant après procédé laser et gravure au HF. Les couches diélectriques demeurent intactes, aucune diffusion de dopant n'a donc eu lieu dans l'oxyde qui par conséquent est resté à l'état solide durant le procédé laser.

Le lien résistif est formé par la diffusion des dopants dans le canal séparant les deux domaines fortement dopés ( $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette diffusion est elle-même induite par le traitement laser qui par son action liquéfie une partie du silicium. La valeur de la résistance obtenue est directement liée aux paramètres caractéristiques définissant chaque impulsion laser. Ces paramètres sont : distribution spatiale du faisceau laser, dépendance temporelle (forme durée et nombre d'impulsions laser), la puissance laser, la position du faisceau par rapport au composant (décentrage). Chacun de ces paramètres influe plus ou moins sur la résistance obtenue. Il est par conséquent possible par réglage de ces différents paramètres au cours du procédé, d'ajuster la résistance à la valeur désirée.

Lorsque l'on dit qu'un paramètre laser influe sur la valeur de la résistance formée, cela signifie implicitement que ce paramètre influe principalement sur la durée de fusion. On reviendra par la suite sur les différents types de diffusion, mais dans notre cas, la diffusion ayant lieu principalement en phase liquide, la durée d'existence de cette phase contrôle la quantité de dopant diffusés et par conséquent la valeur de la résistance obtenue.

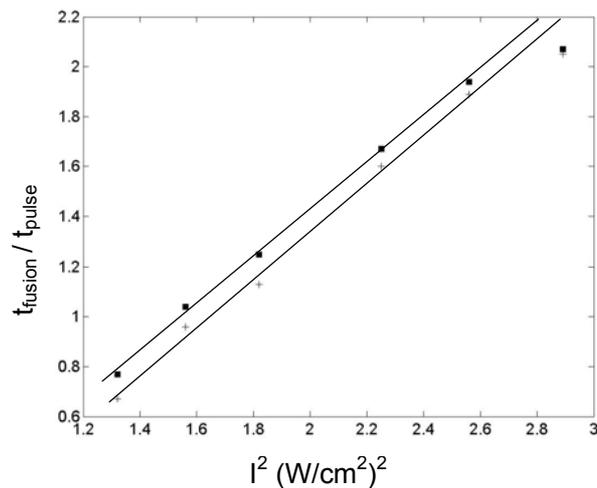
On peut, à l'aide du modèle thermique et avant toute modélisation complète du phénomène de diffusion, examiner qualitativement l'influence des différents paramètres sur la durée de vie du silicium fondu. Tout d'abord, à l'intérieur de la cuvette fondue, les durées de

vie du Si liquide ( $t_f$ ) sont des fonctions du point considéré. Comme cela est visible sur la figure 3.6, plus on s'écarte du point central, plus la durée de vie du silicium fondu diminue :  $t_f(\text{surface}) > t_f(\text{extrémité}), t_f(\text{profondeur})$  et par conséquent, les dopants disposent de moins de temps pour migrer aux extrémités qu'il n'en ont au centre de la zone fondue, si on ajoute à cela une dépendance en température de type Arrhenius dans le coefficient de diffusion, le phénomène se trouve d'autant plus amplifié aux points où la température est plus élevée. D'autre part, comme cela est visible sur la figure 3.5, un éventuel décentrage du faisceau laser par rapport à la structure, perturberait de façon évidente la symétrie droite-gauche de la distribution de dopants.

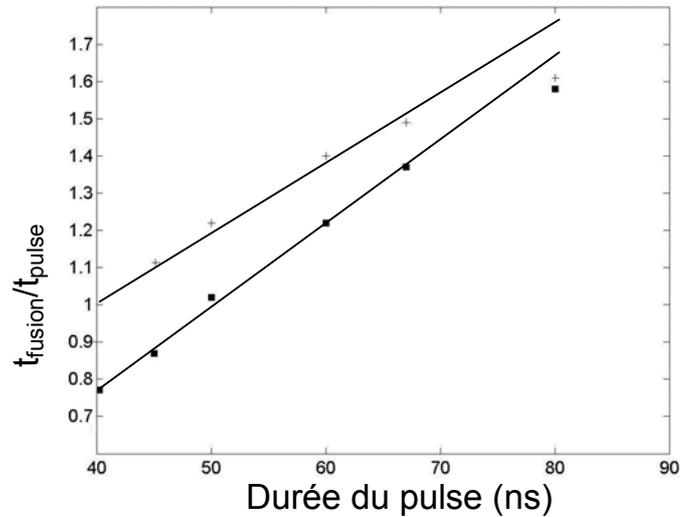


**Fig. 3.6** Schématisation de la durée d'existence du Silicium liquide en différents points du domaine fondu. Sur ce schéma, le faisceau laser est décentré par rapport au composant LTRIM.

La durée et la puissance de chaque impulsion laser jouent d'autre part un rôle fondamental en ce qui à trait à la durée de vie du Si fondu  $t_m$ . L'influence de l'intensité (puissance /surface) et de la durée du pulse  $\tau$  sont résumées sur les figures (3.7 a et b). la linéarité de ces dépendances  $I^2 = f\left(\frac{t_f}{\tau}\right)$  et  $\frac{t_f}{\tau} = f(\tau)$  est prévue par le modèle analytique. Il est remarquable que ce modèle tienne toujours face à la modélisation thermique complète prenant en compte toutes les dépendances en température. On ne perçoit pas dans le cas du modèle hors équilibre (voir chapitre 2) d'écarts significatifs à cette linéarité. Pour les intensités importantes, de même que pour les durées d'impulsion longues, on observe un écart à ce comportement linéaire : la raison en est qu'on ne peut plus négliger la diffusion latérale de la chaleur dans le cas de fortes intensités ou de durées d'impulsions longues et par conséquent, les hypothèses du modèle 1-D donnant la linéarité ne sont plus valables.



(a)



(b)

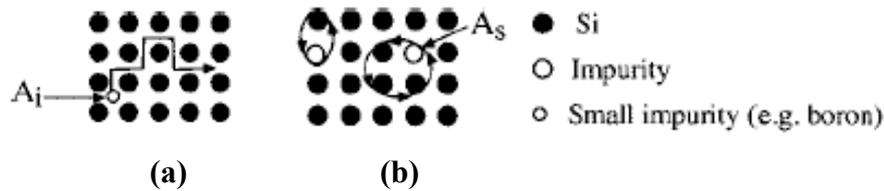
**Fig. 3.7 (a) et (b)** Influences respectives de l'intensité (a) et de la durée de l'impulsion laser (b) sur la durée de vie du Si liquide. Les droites représentent la dépendance prévue par le modèle analytique. Les carrés indiquent les valeurs calculées à l'aide du modèle numérique thermique et les croix celles fournies par le modèle numérique cinétique.

Il peut se révéler très utile pour la qualité du procédé, de jouer sur divers paramètres de contrôle de façon à éviter l'apparition de défauts dans la zone traitée par le laser. Une revue exhaustive des paramètres de contrôle fondamentaux est disponible en référence [7] du chapitre 2. Nous avons développé notre propre méthode de contrôle, cette méthode étant prochainement brevetée, elle ne sera pas présentée dans cette thèse.

### 3.3 Mécanismes de diffusion du bore dans le Si solide et liquide : détermination de l'expression du coefficient de diffusion $D$

La résistance formée dépend intimement des mécanismes de diffusion des dopants dans le silicium tant solide que liquide. La détermination du coefficient de diffusion du bore dans le silicium en phase solide et liquide, nécessite une connaissance des mécanismes microscopiques intervenant dans ce phénomène, la détermination de l'expression du coefficient de diffusion  $D$  nécessaire à notre modélisation ne pouvant être établie qu'à partir d'un modèle microscopique. Une revue complète des mécanismes de diffusion dans le silicium solide et liquide est disponible en référence [3].

La diffusion est un phénomène thermiquement activé et en tant que tel, le coefficient  $D$  suit une loi d'Arrhenius :  $D = D_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right)$  où  $D_0$  est appelé facteur pré-exponentiel et  $H_a$  représente l'enthalpie d'activation du mécanisme.



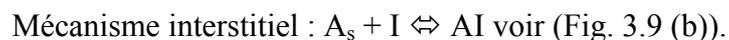
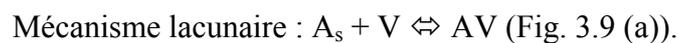
**Fig.3.8** Schéma représentant la diffusion directe par interstice (a) et par lacune (b).

Les atomes de bore, lorsqu'ils sont activés, prennent la place dans le cristal de silicium d'un atome de silicium. Une diffusion directe par un mécanisme interstitiel décrit en figure (3.8 a) ou par mécanisme lacunaire (vacancies) décrit en figure (3.8 b) nécessite une très grande énergie d'activation et par conséquent de telles diffusions ne participent pratiquement pas à la diffusion globale du bore dans le silicium cristallin.

La diffusion normale (non amplifiée) du bore activé au sein du silicium solide utilise obligatoirement les défauts ponctuels présents dans le cristal pour se développer. La concentration de ces défauts interstitiels et lacunaires est donnée par une loi d'Arrhenius

$$C_{lac}^{eq} = 2.8 \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right) \text{ et } C_i^{eq} = 58 \exp\left(-\frac{3.18eV}{kT}\right) [4].$$

Les réactions mises en œuvre pour la diffusion sont modélisées dans le modèle de Frank-Turnbull comme suit :



Par l'intermédiaire de ces réactions, les défauts ponctuels V (lacune) et I (interstice) assistent le phénomène de diffusion des impuretés présentes dans le cristal de Si. Il semble entendu que dans le cas du bore, il s'agit principalement d'une diffusion interstitielle.

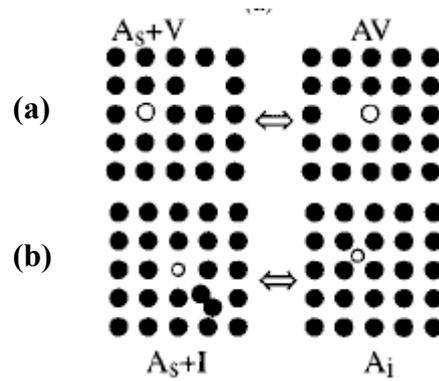


Fig 3.9 (a) et (b). Schéma représentant les mécanismes de diffusion interstitiel et lacunaire.

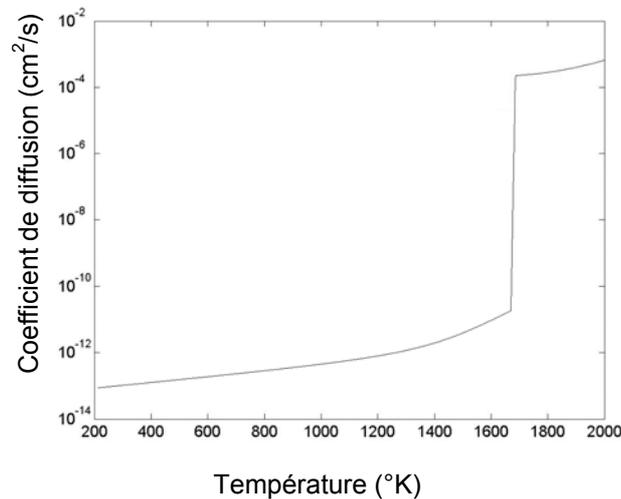
Le coefficient de diffusion du bore, mesurée dans les conditions d'un cristal ne contenant pas trop de défauts est défini par :  $D_B = 7.87 \cdot \exp\left(-\frac{3.75eV}{kT}\right)$  en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

La présence d'un excès de défauts au sein du cristal, est responsable d'un effet couramment appelé «Transient Enhanced Diffusion» (TED) [5]. La présence de ces défauts peut être liée à de multiples causes telles que l'implantation ionique, l'interface Si/SiO<sub>2</sub>, ou encore la qualité de la cristallisation dans un procédé de recuit laser. Cette amplification peut-être suffisamment importante pour permettre à la diffusion solide d'atteindre à haute température une valeur proche de celle existante dans le Si liquide. Il peut être établi en première approximation :  $D_0^{ampl} = D_0^{eq} \frac{C^{ampl}}{C^{eq}}$  [10] où  $D_0^{ampl}$  est le coefficient pré exponentiel dans le cas d'une présence excessive de défauts de concentration  $C^{ampl}$ .

La vitesse de recristallisation et le taux de variation temporel de la température lors de l'étape de solidification, sont des facteurs influençant la qualité du cristal formé. Il est par conséquent important lors de la modélisation du procédé, de calculer les vitesses d'interface ainsi que la dérivée  $dT/dt$  afin de vérifier que les conditions expérimentales imposées par les paramètres laser n'induisent pas une recristallisation de mauvaise qualité qui pourrait nuire à la qualité électrique de la résistance formée.

Dans le silicium liquide, la quasi libre circulation des atomes les uns par rapport aux autres, rend la diffusion beaucoup plus facile. Il s'agit bien entendu toujours d'un phénomène thermiquement activé et l'énergie d'activation nécessaire au déplacement d'un atome est considérablement moins importante qu'elle ne peut l'être dans le Si solide. Le coefficient de diffusion en phase liquide est établi comme étant  $D = 0.0011 \cdot \exp\left(-\frac{1.08eV}{kT}\right)$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [3]

Il est par conséquent possible de tracer l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température, la température de fusion de  $1683\text{ K}$  du Si marquant la limite entre la phase solide et liquide du Si.



**Fig. 3.10** Evolution du coefficient de diffusion du bore dans le silicium cristallin :  $T < 1683\text{ K}$  et liquide  $T > 1683\text{ K}$  [3, 11].

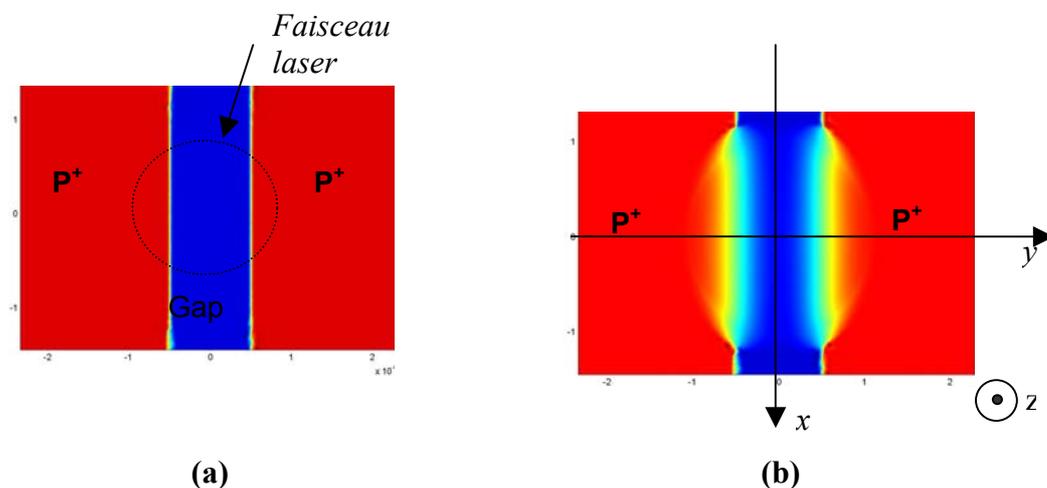
### 3.4 Modèle numérique

#### 3.4.1 Présentation

Les coefficients de diffusion dans le solide et dans le liquide étant connus, il faut maintenant traduire mathématiquement cette diffusion. En un point donné, la phase liquide se distingue de la phase solide par la donnée en ce point de la température de changement de phase ou température d'interface ( $T_{int}$ ), cette température étant fournie par le modèle thermique décrit au chapitre précédent [6]. Le coefficient de diffusion subit par conséquent une discontinuité de comportement au voisinage de la température  $T_{int}$ . D'un point de vue mathématique, cette discontinuité se traduit par une fonction échelon séparant deux fonctions continues de  $T$  définissant la phase solide et la phase liquide respectivement figure 3.10 . Le coefficient de diffusion varie sur plus d'une dizaine d'ordres de grandeurs entre sa valeur à température ambiante et sa valeur dans le silicium liquide [7]. Les durées relativement courtes du procédé laser, rendent la diffusion solide quasiment négligeable par rapport à la diffusion en phase liquide sauf au voisinage de la température de fusion. La présence de défauts peut jouer un

effet amplificateur de la diffusion en phase solide comme nous l'avons vu précédemment. Cette diffusion peut alors jouer un rôle non négligeable. Cela dit, il faut pour modéliser une telle diffusion, connaître avec précision l'emplacement de ces défauts, ce qui n'est pas encore le cas dans le cadre de la modélisation du composant LTRIM. Nous nous contenterons donc des données obtenues pour le silicium cristallin (sans défauts).

La symétrie cylindrique du problème thermique donnée par la distribution énergétique du faisceau laser et l'isotropie du matériau, n'est plus valable dans le cas de la diffusion des dopants et ceci à cause de la répartition initiale des dopants décrite en figure 3.11 a. Il n'est donc pas possible comme c'était le cas dans le modèle thermique, de résoudre le problème en deux dimensions sans que cela ne nuise à la généralité de la solution.



**Fig 3.11 (a).** Schématisation d'une vue de dessus de la répartition des dopants avant l'intervention du faisceau laser. En pointillé est indiqué le contour du faisceau laser gaussien.  
**(b)** distribution des dopants après le procédé laser.

La seule résolution parfaitement rigoureuse doit être effectuée en trois dimensions en notant toutefois que les plans  $x0z$  et  $y0z$  représentent des plans de symétrie, et par conséquent, une résolution dans le quart d'espace est suffisante. Cela dit, étant donné la puissance de calcul dont nous disposons, une telle résolution n'est actuellement pas envisageable. La raison de cette impossibilité est directement liée au nombre de cellules nécessaire pour mailler l'espace en trois dimensions. Ce nombre est en  $n^3$  or  $n^2$  représentant le nombre de cellules en 2D est de l'ordre de 3000, ce qui donne  $n^3$  de l'ordre de 150 000. Une telle quantité de cellules demande une mémoire vive telle qu'il n'est pas envisageable avec les ordinateurs du réseau de résoudre ce problème 3D.

Une analyse de la distribution de dopants dans le cas d'une modélisation de la diffusion dans le plan  $xOy$ , nous permet de déduire les profils de concentration dans les directions  $0x$  et  $0y$  de la figure 3.11 b. ces profils sont donnés en figure 3.12 a et b.

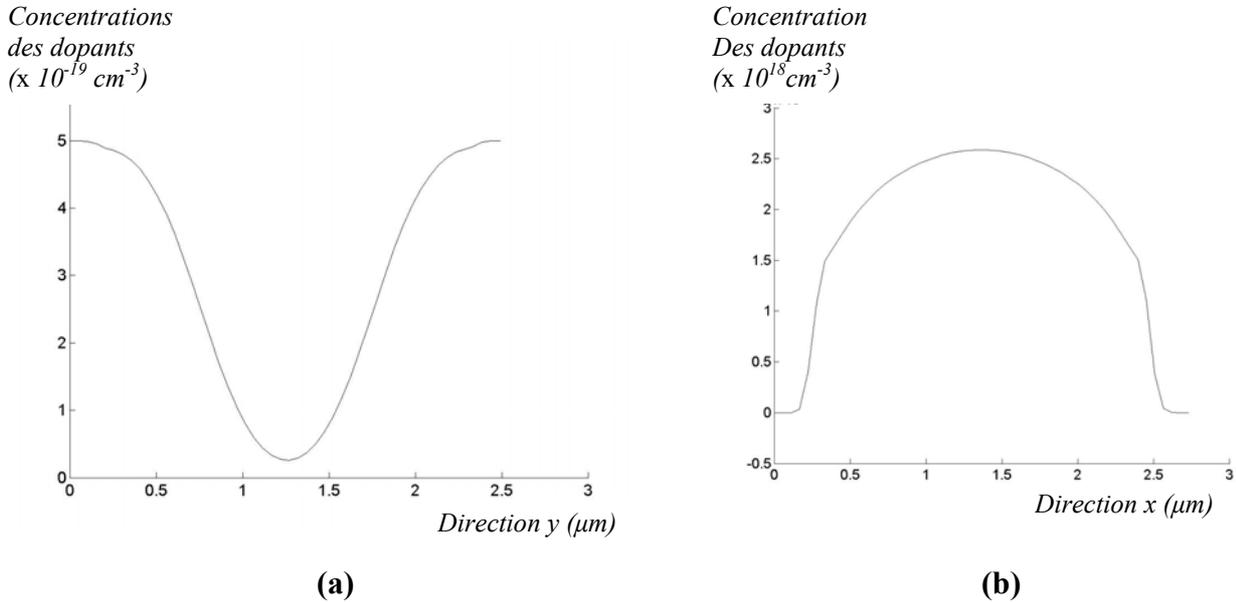


Fig. 3.12 a et b distribution des dopants dans les direction  $x$  et  $y$  déterminées en figure 3.8

Au voisinage du centre, dans la direction  $x$ , la concentration ne varie que très peu et cela reste vrai tout au long du procédé. Nous allons donc dans un premier temps, modéliser le phénomène de diffusion dans la tranche centrale en négligeant la diffusion latérale (direction  $x$ ). Par la suite, utilisant une approximation de type différences finies, nous calculerons les diffusions dans les tranches latérales.

### 3.4.2 Equations du modèle

Que ce soit en phase liquide ou en phase solide, comme nous l'avons vu précédemment, la diffusion est correctement représentée par l'équation de conservation basée sur la loi de Fick

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) - \nabla_{xyz} \cdot (D(T) \nabla_{xyz} C) = 0. \quad (3.1)$$

En séparant les dérivations selon  $x$  des autres termes, on obtient :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) - \nabla_{yz} \cdot (D(T) \nabla_{yz} C) - \frac{\partial}{\partial x} D(T) \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (3.2)$$

Dans la tranche centrale, le terme  $\frac{\partial}{\partial x} D(T) \frac{\partial C}{\partial x} \approx 0$ , et l'équation (3.2) peut s'écrire en deux dimensions

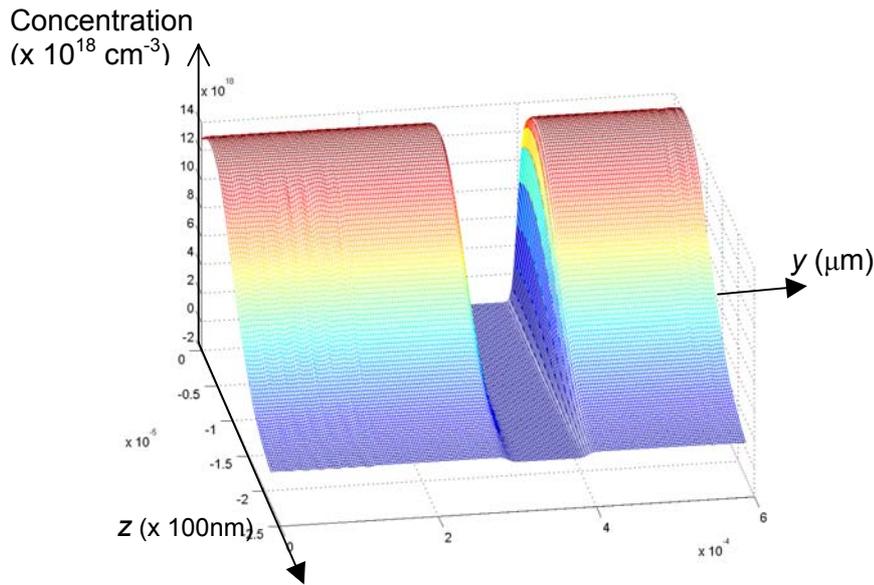
$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) - \nabla_{yz} \cdot (D(T) \nabla_{yz} C) = 0 \quad (3.3)$$

C'est cette équation qui est utilisée pour calculer la distribution de dopants dans la tranche centrale. La diffusivité  $D(T)$  qui contrôle le phénomène de diffusion, est bien entendu fonction de la température comme nous l'avons vu à la figure 3.10. Par conséquent, la résolution de l'équation 3.3 doit se faire par couplage avec le modèle thermique (cinétique) [6] qui détermine à chaque instant et en tout point la température  $T(x,y,z,t)$ . Le système d'équation à résoudre est donc le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial I(r,z)}{\partial z} = \alpha(T, \lambda) I(r,z) \quad \text{Équation de Beer Lambert} \\ \frac{1}{D_{Si}(\Theta)} \frac{\partial \Theta_{Si}(T,t)}{\partial t} = \nabla^2 \Theta_{Si}(T) + \frac{Q_p(\Theta_{Si}, t)}{\kappa_{Si}(T_\infty)} \quad \text{Équations de la chaleur dans les deux} \\ \text{milieux} \\ \frac{1}{D_{SiO_2}(\Theta)} \frac{\partial \Theta_{SiO_2}(T,t)}{\partial t} - \nabla^2 \Theta_{SiO_2}(T) = 0 \\ \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) - \nabla_{yz} \cdot (D(T) \nabla_{yz} C) = 0 \quad \text{Équation de la diffusion} \end{array} \right.$$

Les conditions initiales et aux frontières des équations de Beer Lambert et de la chaleur ont déjà été présentées dans le chapitre précédent. Pour ce qui est de l'équation de diffusion, les conditions aux frontières sont des conditions de Neumann (Flux normal nul), et les conditions initiales sont données par la concentration initiale dans la tranche centrale (Fig. 3.13).

composant LTRIM. Il est nettement visible, figure 3.15, que cette résistance évolue très rapidement sur les premiers pulses, puis se stabilise autour d'une valeur donnée.

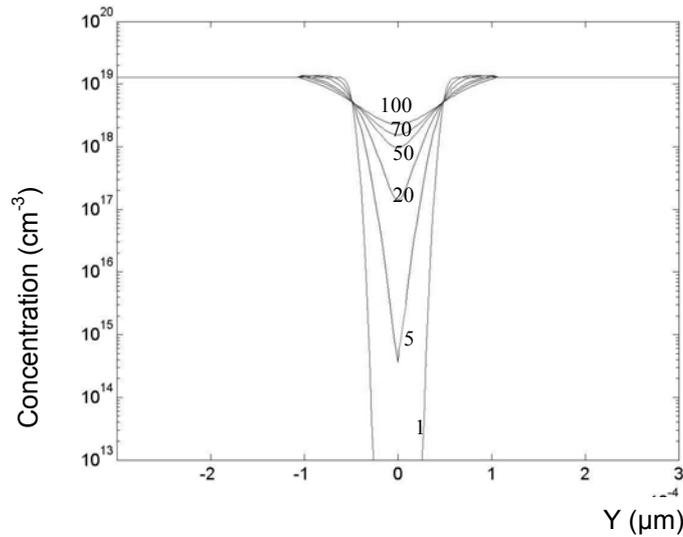


**Fig. 3.13** Distribution des dopants dans le plan  $y/z$  avant toute impulsion laser. Les domaines à droite et à gauche représentent la source et le drain avec une distribution gaussienne de la concentration selon la direction  $z$ , au centre, la zone du gap avec une concentration résiduelle de dopant de l'ordre de  $10^{11} \text{cm}^{-3}$

### 3.4.3 Résultats obtenus

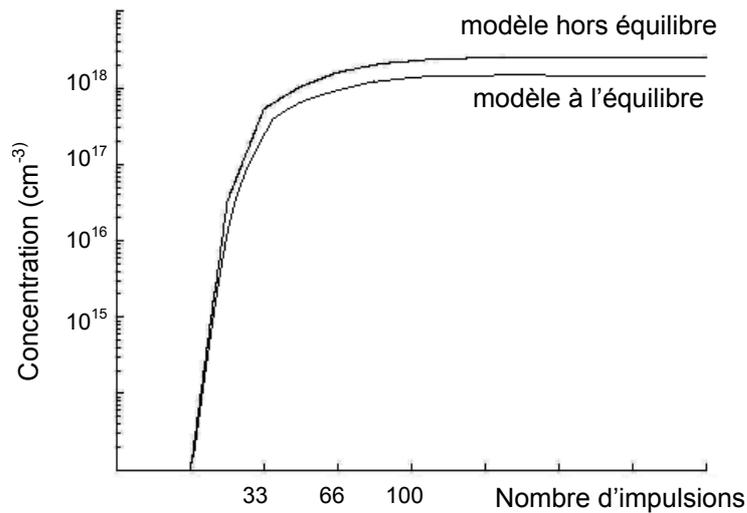
La solution du système d'équations précédent avec les conditions initiales définies sur la figure 3.13, peut maintenant être examinée. Il est possible de faire varier les paramètres du laser et par conséquent le champ de température à l'intérieur du matériau. Il est de même possible en prenant en compte des distributions ou des types de dopants différents, de vérifier numériquement les influences des différents paramètres sur la distribution finale de dopants.

Il est à noter qu'expérimentalement, le procédé fait intervenir un grand nombre d'impulsions laser pour tendre vers la valeur de résistance désirée. On examine dans un premier temps l'influence du nombre d'impulsions laser sur la distribution de dopants. D'un point de vue thermique, l'échantillon traité retrouve sa température d'équilibre entre chaque impulsion laser, aucun effet thermique cumulatif n'est par conséquent à prendre en compte. Par contre, la distribution de dopants évolue continûment du premier au dernier pulse laser. D'un point de vue du calcul, il s'agit de reprendre pour chaque impulsion successives la même distribution spatiale et temporelle de température. La distribution de dopant doit être réinitialisée à chaque impulsion en utilisant la distribution finale de l'impulsion précédente. Sur la figure 3.14 a, on peut voir l'évolution de la concentration selon l'axe des  $y$  pour 1, 5, 20, 50, 70 et 100 impulsions laser.



(a)

**Fig. 3.14 a** Évolution de la concentration selon y en fonction du nombre d'impulsions (1, 5, 20, 50, 70, 100 impulsions)



(b)

**Fig. 3.14 b** Évolution de la concentration au centre en fonction du nombre d'impulsions.

En fin de procédé, la concentration au centre du composant est relativement constante et tend à ne plus évoluer d'un pulse à l'autre figure 3.14b. On perçoit sur la figure 3.14b, la différence de concentrations obtenue par l'utilisation des modèles de température hors et à l'équilibre. La durée d'existence du Si fondu est plus importante dans le cas du modèle hors équilibre, il s'en déduit naturellement une concentration de dopants plus élevée en fin de procédé. L'évolution dans le temps de la concentration de dopants est bien sûr à comparer avec la loi d'évolution en fonction du nombre d'impulsions de la résistance électrique  $R(N)$  du

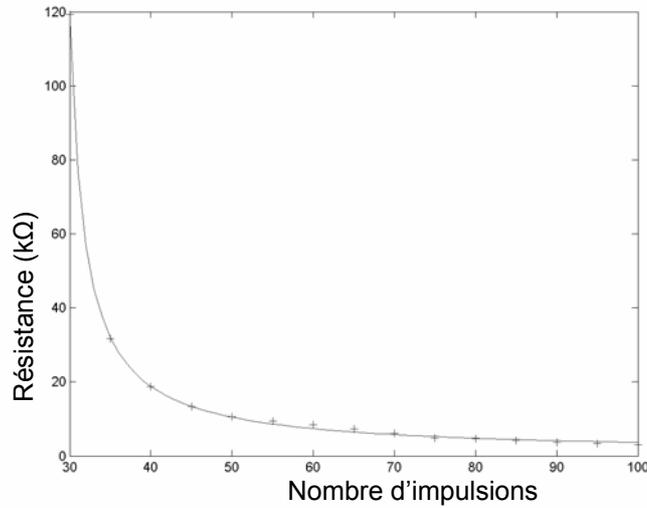


Fig 3.15 Mesure expérimentale de l'évolution de la résistance en fonction du nombre d'impulsions

### 3.4.4 Passage d'une modélisation 2-D à une modélisation 3-D

Bien qu'il ne soit pas possible pour des questions de puissance et de mémoire vive d'ordinateur, de résoudre de façon rigoureuse le phénomène de diffusion en trois dimensions, nous pouvons avec une hypothèse très peu exigeante généraliser la solution par tranche à l'ensemble de la zone affectée par la fusion. L'hypothèse de départ reste la même : la diffusion selon la direction  $x$  est négligée pour la tranche centrale. Étant donné la distribution  $C(x)$  des dopants visible (fig. 3.8 (b)), la concentration dans la direction  $x$  est pratiquement constante au voisinage du centre, par suite, la dérivée seconde  $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  est très faible en  $x = 0$  et l'hypothèse posée semble être raisonnable. Dans ce cas, l'équation 3.2 peut se résoudre avec une méthode de type différence finie. L'équation 3.2 peut être réécrite de la manière suivante :

$$\left( \frac{\partial C_1}{\partial t} \right) - \nabla_{yz} \cdot (D_1(T) \nabla_{yz} C_1) - \frac{\partial D_1}{\partial x} \frac{\partial C_1}{\partial x} - D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = 0. \quad (3.4)$$

L'indice 1 représentant le numéro de la tranche, la tranche centrale étant indiquée 0 voir schéma (Fig. 3.16). En utilisant la notation suivante :

$$-\frac{\partial D_1}{\partial x} \frac{\partial C_1}{\partial x} - D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = \Gamma . \quad (3.5)$$

La méthode des différences finies entre la tranche 1 et la tranche 0 nous permet d'obtenir :

$$\Gamma = -\frac{D_1 - D_0}{\Delta x_1} \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{D_1}{\Delta x_1} \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{\partial C_0}{\partial x} \right), \quad (3.6)$$

soit en développant le terme entre parenthèse :

$$\Gamma = \frac{2D_1 - D_0}{\Delta x_1} \frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{D_1}{\Delta x_1} \frac{\partial C_0}{\partial x}, \quad (3.7)$$

1<sup>ère</sup> Tranche :  $n = 1$ ,  $\frac{\partial C_0}{\partial x} = 0$  et par conséquent :

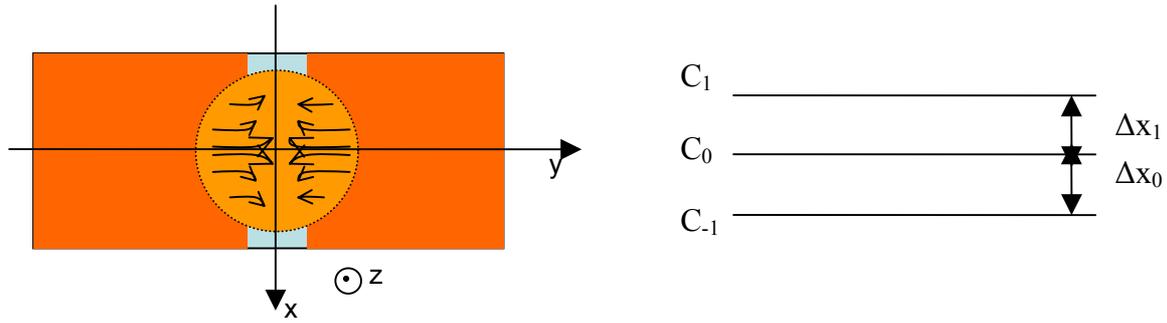
$$\Gamma = -\frac{2D_1 - D_0}{\Delta x_1^2} (C_1 - C_0) = \alpha C_1 - \beta, \quad (3.8)$$

avec  $\alpha = -\frac{2D_1 - D_0}{\Delta x^2}$  et  $\beta = \alpha C_0$

Autres tranches :  $n \geq 2$

$$\Gamma = \alpha C_1 - \alpha C_0 + \frac{D_1}{\Delta x_1 \Delta x_0} (C_0 - C_{-1}) = \alpha C_1 - \beta, \quad (3.9)$$

avec  $\beta = \alpha C_0 - \gamma$  et  $\gamma = -\frac{D_1}{\Delta x_1 \Delta x_0} (C_0 - C_{-1})$ .



**Fig. 3.16** Schéma des différentes tranches et des notations utilisées pour la diffusion 3D

Il suffit par conséquent de réécrire l'équation de diffusion dans les tranches latérales en prenant en compte le terme  $\Gamma$  défini pour l'ensemble des tranches  $n = 1$  et  $n \geq 2$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) - \nabla_{yz} \cdot (D(T) \nabla_{yz} C) + \Gamma = 0. \quad (3.10)$$

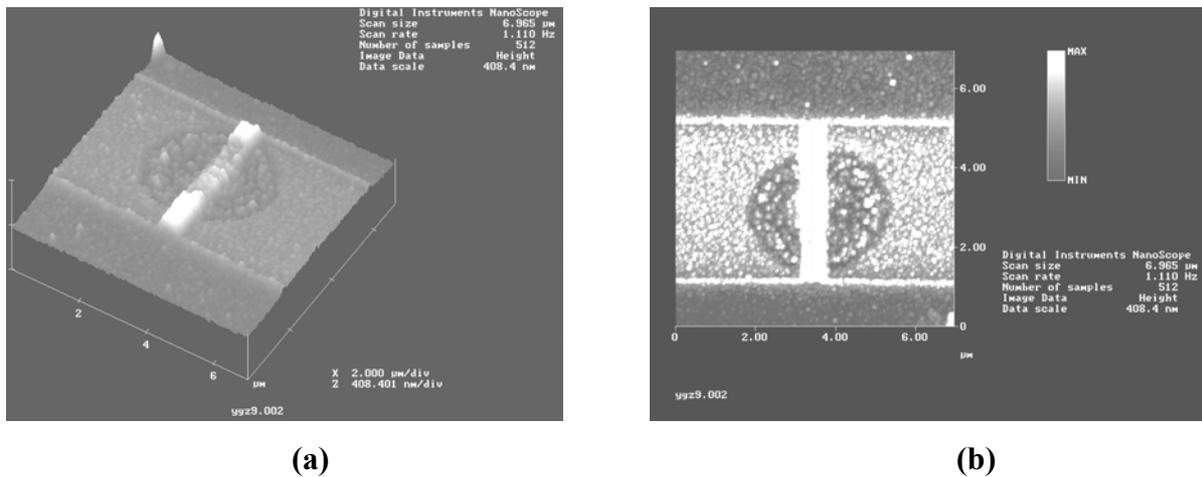
La résolution du problème se fait alors tranche par tranche avec l'équation 3.10, la résolution de cette équation pour la tranche  $n$  nécessite de connaître la solution pour la tranche  $n - 1$ . Une fois l'ensemble des distributions de dopants calculées, il est possible de reconstruire la distribution 3D en lissant par un spline (interpolation du troisième ordre) les résultats obtenus tranche à tranche.

### 3.4.5 Comparaison des résultats numériques avec des mesures expérimentales

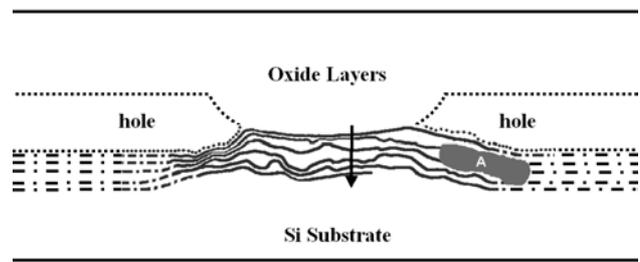
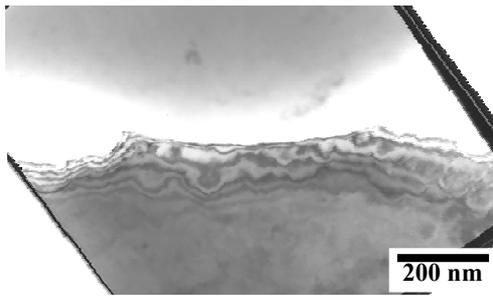
#### (a) Gravure sélective

Grâce au modèle décrit précédemment, il est possible de calculer la distribution 3-D des dopants à l'intérieur du dispositif LTRIM. La distribution obtenue peut être comparée qualitativement aux mesures expérimentales de concentration de dopants. Ces mesures, réalisées par Yougui Liao [12], utilisent la méthode de gravure sélective, le silicium est d'autant plus attaqué par la solution chimique (HF et HNO<sub>3</sub>) que la concentration de dopant y est importante. Par la suite, en examinant l'état de surface du silicium gravé, il est possible d'observer le domaine dans lequel les dopants ont diffusés (fig. 3.17 (a) et (b)). Et, mesurant les variations relatives de l'épaisseur du silicium, nous pouvons observer les courbes iso concentration au sein du composant. L'analyse AFM de la surface traitée chimiquement, permet de distinguer nettement les différents domaines. La zone fondue et le gap sont nettement visibles sur les images. L'analyse la plus poussée a été réalisée sur un dispositif

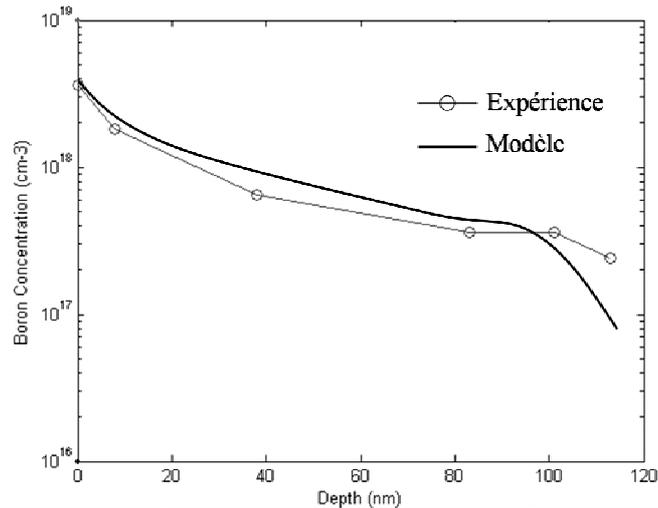
contenant de l'oxyde de champ (forme de bol au centre créé par la déposition des diverses couches d'oxyde lors de la fabrication du composant CMOS) (Fig. 3.18). Les courbes expérimentales de concentration sont déduites de mesures d'épaisseur d'une fine tranche traitée chimiquement. Ces courbes sont comparées aux prévisions déduites des calculs numériques de notre modèle (Fig. 3.18 (a) et (b)). L'accord théorie expérience sur la forme des courbes iso-concentrations et la valeur des concentrations au sein de la zone de diffusion est de très bonne qualité.



**Fig. 3.17 a et b** Mesures au microscope à force atomique de l'état de surface de la zone affectée par la gravure sélective. Il apparaît nettement un domaine circulaire dans lequel les dopants ont diffusés et qui correspond simplement à la «cuvette» fondue. La zone rectangulaire blanche moins affectée par la gravure, correspond au canal dans lequel la concentration de dopant est inférieure.



(a)



(b)

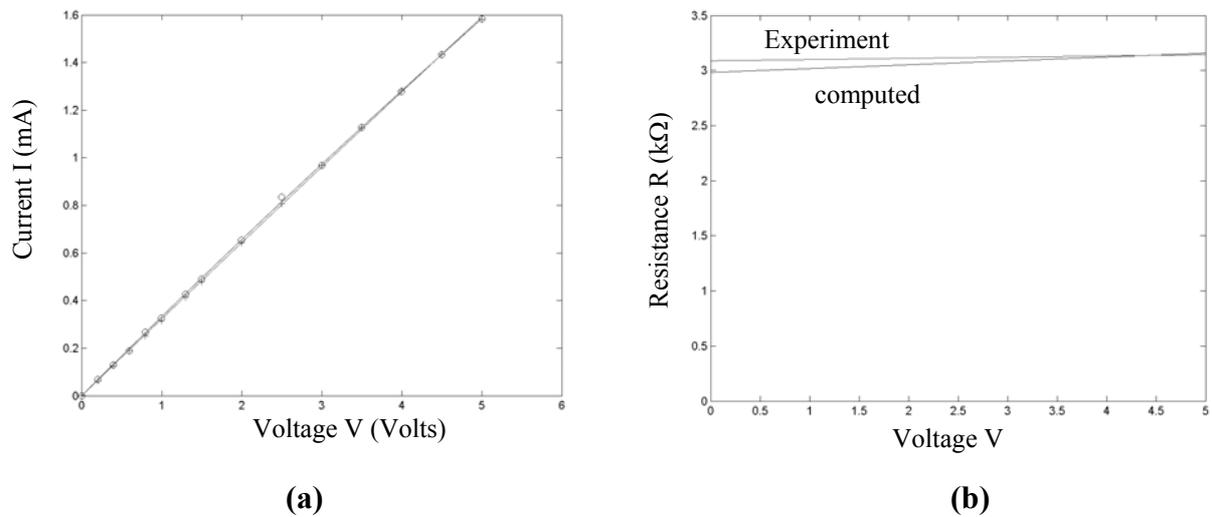
**Fig. 3.18 (a)** Coupe transversale d'un dispositif LTRIM contenant de l'oxyde de champ défini ci-dessus. Les courbes iso concentration expérimentales (microscopie électronique à balayage d'un échantillon ayant subi une gravure sélective), sont à rapprocher des courbes dessinées.

**(b)** Le profil de concentration le long de la flèche est mesuré et comparé au profil calculé numériquement en ajustant la valeur de surface ( $z = 0$ ).

(b) Dédution des courbes courant/tension ( $I(V)$ ) et comparaisons expérimentales :

L'intérêt principal de cette modélisation numérique du procédé, est de prévoir a priori le comportement électrique du lien résistif formé, avec comme idée à moyen terme, de connaître parfaitement le procédé laser à réaliser de façon à obtenir une résistance possédant très exactement le comportement électrique désiré.

Jean-Numa Gillet [2] a donc réalisé un modèle permettant, une fois la distribution de dopant connue, de déduire la courbe ( $I, V$ ). Les courbes théoriques et expérimentales sont comparées à la figure 3.19. Les résultats obtenus sont de très bonne qualité ce qui valide implicitement les modèles thermiques et de diffusion sur lesquels s'appuie la modélisation électrique.



**Fig. 3.19 (a) et (b) Tracé des courbes (I,V) et (R,V) comparaison entre expérience et théorie**

### 3.5 Conclusion :

L'ensemble des deux modèles thermique (cinétique) et diffusion, reproduisent numériquement le procédé laser de fabrication de la résistance par diffusion de dopants. La validité des modèles thermique et cinétique est évaluée par des mesures statiques du rayon fondu et des mesures en temps réel de la réflectivité de surface du silicium. Couplée au modèle thermique (cinétique) le calcul numérique de la diffusion, simule la distribution finale des dopants au sein du composant LTRIM. Cette distribution de dopant peut être observée qualitativement par gravure sélective, cette gravure permet en l'occurrence de visualiser les courbes iso concentration dans la zone soumise au procédé laser. D'autre part, la simulation du comportement électrique du composant LTRIM présentée sous forme de courbes ( $I, V$ ) et ( $R, V$ ) est comparée avec succès aux mesures expérimentales de ces mêmes courbes ce qui valide à posteriori le modèle numérique de diffusion.

De l'impulsion laser aux courbes ( $I, V$ ), la totalité du procédé a été modélisée. Cette modélisation permet d'une part d'ajuster les paramètres laser pour réaliser la résistance cherchée et offre, d'autre part, un outil de recherche et d'optimisation pour mettre au point de nouvelles approches du recuit laser en phase liquide.

## Références :

- [1] C.P. Ho, J. Electrochem. Soc. **125**, 665 (1968).
- [2] J.-N. Gillet, J.-Y. Degorce, M. Meunier J. Appl. Phys. Soumis (2005)
- [3] S.C. Jain, W. Schoenmaker, R. Lindsay, P.A. Stolk, S. Decoutere, M. Wilander, H.E. Maes, J. Appl. Phys. **91**, 8919, (2002).
- [4] H. Bracht, MRS Bull. **25** (6), (2000).
- [5] P.A. Stolk, H.-J. Gossmann, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, C.S. Rafferty, G.H. Gilmer, M. Jaraiz, J.M. Poate, H.S. Luftman, and T.E. Haynes, J. Appl. Phys. **81**, 6031 (1997).
- [6] J.-Y. Degorce, J.-N. Gillet, F. Magny, and M. Meunier, submitted to J. Appl. Phys. (2004).
- [7] R. F. Wood, J. R. Kirkpatrick, and G. E. Giles, Phys. Rev. B **23**, 5555 (1981).
- [8] S.-D. Kim, C.-M. Park, and J. C. S. Woo, IEEE Trans. Electron Dev. **49**, 467 (2002).
- [9] M. T. Bohr, IEEE Trans. Nanotechnology **1**, 56 (2002).
- [10] L.C. Kimerling, J.L. Benton : *Laser and electron beam Processing of materials*, ed. By C.W. White, P.S. Peercy (Academic Press London 1980).
- [11] H. Kodera Jap. J. Appl. Phys. **2**, 212 (1960)
- [12] Y. Liao, J.-Y. Degorce, M. Meunier IEEE trans. Elec. Dev. A soumettre (2005)



**Modèle général et méthode de mesure d'un coefficient de ségrégation, appliqués au procédé de dopage en surface par laser excimer.**

**Résumé :**

L'expertise acquise grâce au modèle de diffusion développé pour le composant LTRIM nous a permis de développer une équation originale liant diffusion et ségrégation. Cette équation a été appliquée avec succès au cas particulier du dopage peu profond (shallow doping). Nous sommes en mesure de prévoir, grâce à ce modèle, la distribution finale de dopant obtenue après un recuit par laser excimer étant donnée une implantation initiale de dopants. Nous avons d'autre part utilisé ce modèle afin de mettre au point une méthode simple de mesure du coefficient de ségrégation dans des conditions hors équilibre. Le résultat obtenu est comparé avec succès avec des distributions expérimentales de concentrations obtenues par mesures SIMS à partir d'échantillons de silicium implantés et recuits par irradiation laser excimer. Le très bon accord obtenu, ajouté au recoupement parfait des résultats issus d'un modèle connu et éprouvé [7,8] liant le coefficient de ségrégation  $k$  et la vitesse d'interface, valident le travail effectué.

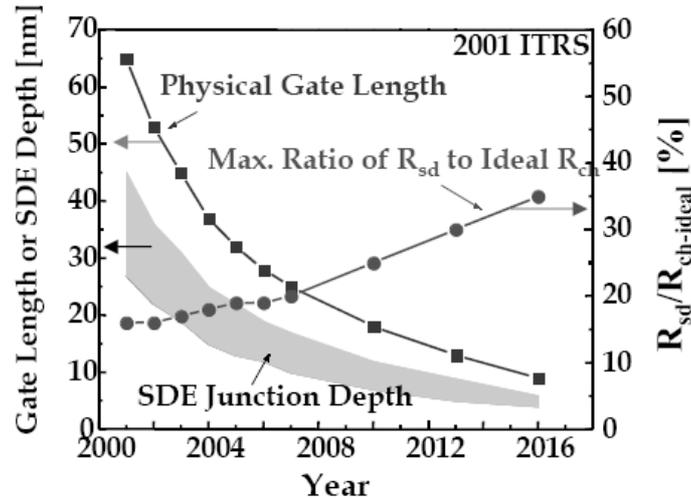
**4.1. Introduction :**

Lorsqu'une espèce minoritaire est dissoute en phase solide ou liquide dans un milieu inhomogène, il apparaît des phénomènes de diffusion et de ségrégation. Ces phénomènes sont la plus part du temps concurrents. Là où la diffusion tend à uniformiser, la ségrégation sépare et est source «d'inégalité». Dans notre cas, l'inhomogénéité provient de la présence, durant la durée du procédé laser au sein du même matériau, d'une phase liquide et d'une phase solide séparées par une interface abrupte se déplaçant à vitesse importante ( $\sim 10$  m/s). Les dopants,

dont la distribution initiale (après implantation) est fortement inhomogène sont d'une part soumis en phase liquide à une diffusion de type loi de Fick qui tend à uniformiser leur concentration par phénomène simple de marche au hasard et d'autre part, à un phénomène de ségrégation induit par la présence de deux milieux distincts liquide et solide séparés par une interface abrupte dans lesquels l'énergie potentielle des dopants est différente.

Le problème lié à l'existence de cette ségrégation, n'a pas été pris en compte lors de la modélisation du processus de diffusion dans le composant LTRIM. La raison en est simplement que le dopant bore utilisé pour ce composant pMOS, possède un coefficient de ségrégation proche de 1 (de 0.8 à 1 selon les sources) ce qui rend la ségrégation quasi-inexistante. Cependant, il n'est pas impossible que le procédé soit par la suite réalisé avec des composants nMOS, et il est intéressant en l'occurrence de voir ce qu'une telle modification entraînerait en terme de distribution finale de dopants.

Nous profitons de cette étude sur la ségrégation pour généraliser au problème très actuel du «Shallow Doping». Le re-dimensionnement perpétuel des structures MOS à des fins de miniaturisation entraîne, entre autres, une diminution de la distance drain source dans les transistors. Pour éviter le «short channel effect» [1,2] lié à ce redimensionnement, il est nécessaire de réduire simultanément la profondeur d'implantation dans les zones dopées tout en maintenant des dopants correctement activés. L'évolution anticipée des distances drain source et des profondeurs d'implantation dans les années à venir (Fig.4.1). Une des techniques prometteuses envisagée pour réaliser de telles jonctions, consiste à recuire en phase liquide le silicium au préalable implanté sur de faibles épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres. On utilise pour cela un laser excimer (ELA) [4-11] dont l'uniformité du faisceau permet de traiter des surfaces importantes (quelques  $\text{cm}^2$ ). Cette technique possède des avantages significatifs sur la technique classique de chauffage rapide en phase solide (RTA). En effet, RTA est confrontée aux difficultés liées (i) au budget thermique important qu'elle induit au sein du composant traité, (ii) à une faible activation électrique des dopants soumis au recuit et (iii) à des diffusions parasites dues aux durées importantes mises en oeuvre.



**Fig. 4.1** Anticipation de l'évolution des grandeurs caractéristiques : longueur du gap et profondeur d'implantation, des dopants de la structure MOS [2001 ITRS].

Dans le cadre de l'étude du dopage de faible profondeur ELA, et afin de pouvoir rendre le procédé stable et reproductible, il est fondamental de maîtriser les phénomènes physiques liés à ce recuit: aspect thermique de l'interaction laser matériau, diffusion et ségrégation à l'origine de la redistribution des dopants dans le silicium. La maîtrise de ces phénomènes passe bien entendu par les étapes de modélisation, mesure et expérimentation.

Les paragraphes qui suivent, présentent un modèle original de diffusion-ségrégation d'une espèce minoritaire au sein d'un matériau dont le comportement change de façon brutale au passage rapide de l'interface solide-liquide à partir de ce modèle, on développe une méthode unique permettant la mesure du coefficient de ségrégation hors équilibre.

## 4.2. Présentation du modèle

### 4.2.1 Mise en place des équations

Dans un premier temps, il est nécessaire d'établir les équations à partir des bases de la thermodynamique. Une revue des principes de base menant à l'équation de diffusion ségrégation est disponible en référence [3,4,5] Prenant en compte une espèce minoritaire (dopant) avec une concentration à l'équilibre variant dans l'espace où, ce qui revient au même, une espèce dont l'enthalpie libre de formation est fonction des coordonnées d'espace :

$g^f(\mathbf{r})$ . La densité d'enthalpie libre du matériau en un point donné s'exprime par la relation suivante :

$$G(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})g^f(\mathbf{r}) + kT \ln\left(\frac{n(\mathbf{r})}{(N-n(\mathbf{r}))!n(\mathbf{r})!}\right) \quad (4.1)$$

$n(\mathbf{r})$  : densité de l'espèce considérée,  $k$  : constante de Boltzmann,  $T$  : température, et  $N$  : concentration des sites disponibles dans le cristal. Le second terme de l'équation (4.1) provient de l'entropie de mélange. Le potentiel chimique en un point donné est donné par la relation suivante:

$$\mu(\mathbf{r}) = \frac{\partial G(\mathbf{r})}{\partial n(\mathbf{r})} = g^f(\mathbf{r}) + kT \ln\left(\frac{n(\mathbf{r})}{N-n(\mathbf{r})}\right) \approx g^f + kT \ln C(\mathbf{r}) \quad (4.2),$$

où  $C(\mathbf{r})$  représente la concentration de l'espèce considérée en chaque point du matériau. L'approximation utilisée dans l'équation 4.2, nécessite  $N \gg n(\mathbf{r})$  ce qui représente typiquement le cas d'une espèce minoritaire. À l'équilibre thermodynamique,  $\mu(\mathbf{r}) = 0$ , il est par conséquent possible de déduire la concentration de référence  $C_{ref}(\mathbf{r})$  qui définit le niveau zéro pour le potentiel chimique quand l'espèce minoritaire à  $\mathbf{r}$  est en équilibre thermique selon une distribution de Boltzmann à la température  $T_B$  [6] :

$$C_{ref}(\mathbf{r}) \propto \exp\left(-\frac{g^f(\mathbf{r})}{kT_B}\right) \quad (4.3)$$

Il est évident que par l'intermédiaire de l'enthalpie libre de formation :  $g^f(\mathbf{r})$ , la concentration à l'équilibre est une fonction du point considéré au sein du matériau. D'autre part, comme l'indique la distribution de Boltzmann

$$\mu(\mathbf{r}) = kT_B \ln\left(\frac{C(\mathbf{r})}{C_{ref}(\mathbf{r})}\right), \quad (4.4)$$

plus la concentration est éloignée de sa valeur d'équilibre, plus le potentiel chimique de l'espèce est élevé (en valeur absolue). La force exercée sur l'espèce minoritaire est directement liée au gradient de potentiel chimique :

$$f(r) = -\frac{\partial\mu}{\partial r} = -kT_B \left( \frac{1}{C(r)} \frac{\partial C(r)}{\partial r} - \frac{1}{C_{ref}(r)} \frac{\partial C_{ref}(r)}{\partial r} \right) \quad (4.5).$$

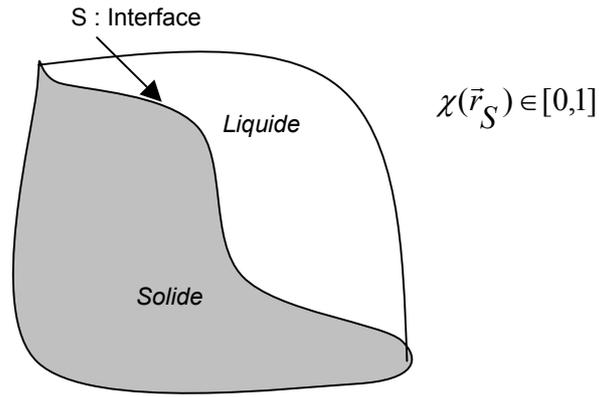
De cette force résulte un régime permanent défini par la vitesse :  $v(r) = M f(r)$  où  $M$  représente la mobilité de l'espèce en question. Il suffit par la suite d'appliquer la loi de conservation du flux défini par :  $J(r) = C(r) v(r) = C(r) M f(r)$  avec la mobilité  $M$  définie par la relation d'Einstein :  $M = D / kT$ , où  $D$  représente le coefficient de diffusion de l'espèce. On déduit par conséquent l'équation de diffusion ségrégation avec une dépendance implicite en  $r$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [D(\vec{\nabla} C - C\vec{A})], \quad (4.6)$$

où  $\vec{A} = \nabla C_{ref} / C_{ref}$ . Cette équation tient compte de la diffusion et de la ségrégation d'une espèce minoritaire au sein d'un matériau dans lequel on note une variation spatiale de  $C_{ref}$ . Le premier des deux termes de droite représente le phénomène classique de diffusion par loi de Fick, tandis que le second prend en compte la ségrégation. Le terme de diffusion est non nul dès que la concentration  $C$  de l'espèce en question est non uniforme. Le terme de ségrégation apparaît quant à lui lorsque  $C_{ref}$  est non uniforme or, dans notre cas, c'est principalement à l'interface entre le solide et le liquide qu'il existe une variation spatiale significative de  $C_{ref}$ .

Il convient maintenant, de donner à cette équation, une forme permettant à partir des données existantes de coefficient de diffusion :  $D$  ou de ségrégation :  $k$ , de déduire la distribution de dopant après une étape de recuit laser. Pour cela, nous avons apporté les transformations suivantes :

$C_{ref}$  est défini en tout point de l'espace.  $C_{ref}(\vec{r}) = C_{ref,s} + (C_{ref,L} - C_{ref,s})\chi(\vec{r})$

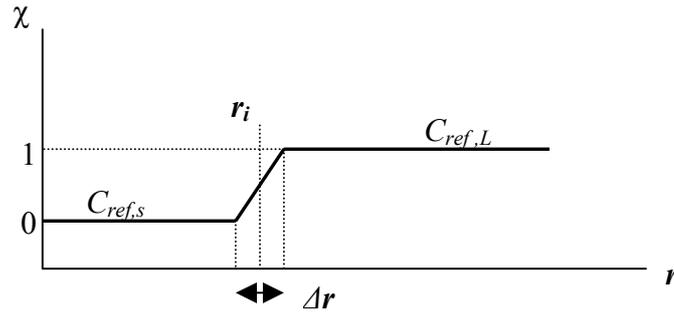


**Fig. 4.2.** Schéma définissant  $\chi(\mathbf{r})$  dans les différentes phases du matériau.

Or,  $C_{ref,s}$  et  $C_{ref,L}$  sont des constantes et représentent respectivement la référence de concentration dans la partie liquide et solide. Le coefficient de ségrégation est quant à lui défini par le rapport  $k = C_{ref,s}/C_{ref,L}$  [7,8,9]. En utilisant ces définitions dans l'expression de  $C_{ref}$ , nous obtenons :  $C_{ref}(\mathbf{r}) = C_{ref,L}[k + (1-k)\chi(\mathbf{r})]$ . Il devient alors possible d'exprimer le vecteur ségrégation  $\vec{A}$  :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t, k) = (1-k)\nabla\chi(\mathbf{r}, t) / [k + (1-k)\chi(\mathbf{r}, t)] \quad (4.7)$$

qui dépend de  $\mathbf{r}$  et  $k$  mais aussi de  $t$  étant donné la distribution  $\chi(\mathbf{r}, t)$  qui évolue en fonction du déplacement de l'interface solide/liquide repérée par son vecteur position  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i(t)$ . Il est à noter qu'une discontinuité résultant du changement de milieu apparaît à l'interface pour  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i(t)$  et ce à cause du terme :  $\nabla\chi(\mathbf{r}, t) = \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)]$  où  $\delta$  est la fonction de Dirac. Pour contourner cette difficulté, nous avons considéré une variation graduelle de  $\chi$  (Fig.4.3) aux alentours de l'interface sur une épaisseur de quelques nm. Cette région est localisée grâce au modèle thermique [10,11].



**Fig. 4.3.** : Évolution de  $\chi$  en fonction de la position au voisinage de l'interface solide-liquide.

Il est d'autre part important de connaître le comportement de la diffusion dans l'équation globale (4.6). Le coefficient de diffusion en phase liquide  $D_L$  ( $\sim 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s) est de quatre à huit ordres de grandeur supérieur que ce même coefficient en phase solide ( $\sim 10^{-12} - 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s) [12]. Il nous est par conséquent possible de remplacer  $D(\mathbf{r}, t, D_L)$  par  $D_L \chi(\mathbf{r}, t)$  pour les domaines solide et liquide, ce qui a pour effet de n'autoriser la diffusion que dans la phase liquide et entraîne par conséquent une concentration constante  $C(\mathbf{r}, t) = C_0(\mathbf{r})$ , ( $C_0(\mathbf{r})$  donnée par l'implantation initiale) dans la partie du matériau qui ne fond jamais durant le procédé laser.

Nous faisons maintenant l'hypothèse d'un recuit laser arbitraire incluant un certain nombre d'impulsions laser identiques et un domaine fondu  $\Omega_{max}$  identique pour chaque tir laser. Dans un procédé de ce type, la concentration de dopants dans le domaine fondu  $\Omega_{max}$  converge après quelques impulsions vers une concentration stationnaire  $C_\infty(\mathbf{r})$ . Cette concentration n'est pas à proprement parler une concentration d'équilibre, mais une concentration figée dans le Si resolidifié (phénomène de quenching). Cette concentration  $C_\infty(\mathbf{r})$  ne dépend que de  $D_L$ ,  $k$ ,  $\Omega_{max}$  et de la concentration moyenne  $C_{moy}$  sur le domaine  $\Omega_{max}$  mais pas du procédé thermique ni de la concentration initiale implantée  $C_0(\mathbf{r})$ . Par conséquent,  $C_\infty(\mathbf{r})$  suffit pour décrire complètement la distribution de dopants une fois le régime stationnaire atteint. Étant donné la surface importante (quelques cm<sup>2</sup>) d'un faisceau laser excimer, il est clair qu'un modèle unidimensionnel est suffisant pour décrire l'évolution spatiale de la concentration [9,13,14]. La distribution de dopant  $C(\mathbf{r}, t)$  peut alors être remplacée par  $C(x, t)$  où  $x$  est la direction perpendiculaire à la surface éclairée par le faisceau laser et le terme de dérivation  $\nabla$  sera remplacé par  $\partial/\partial x$ ; la surface du Si est repérée par  $x = 0$ , le domaine fondu se limite à sa profondeur maximum  $h$ . La profondeur  $h$  peut être éliminée en

redimensionnant notre problème à l'aide des variables secondaires :  $\xi = x / h$  et  $\psi = t / h^2$ . Nous obtenons de nouveau l'équation 4.6 avec une concentration solution  $C'(\xi, \psi) = C(x, t)$  dans l'espace redimensionné  $(\xi, \psi)$ . En passant de  $x$  à la longueur sans dimension  $\xi$  avec  $0 \leq \xi \leq 1$ , il est possible de retrouver  $C'_\infty(\xi) = C_\infty(x)$  indépendant de  $h$  ; et après normalisation de ce profil par  $C_{av}$ , nous obtenons une concentration relative  $c(\xi) = C'_\infty(\xi) / C_{av}$  qui ne dépend que de  $k$  et  $D_L$ . Il s'en suit que  $c(\xi)$  est la concentration relative stationnaire de tous les procédé laser ELA possédant même  $D$  et même  $k$ .

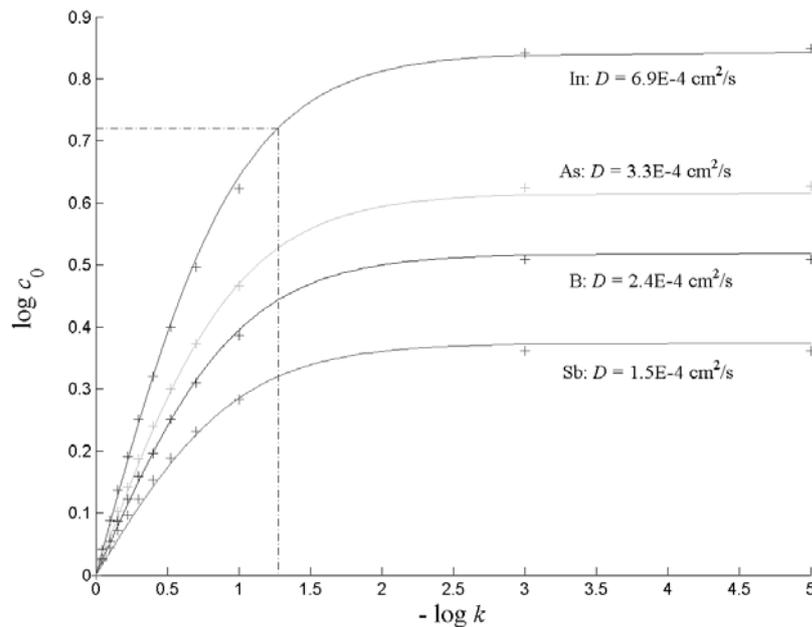
#### 4.2.2 Coefficient de ségrégation

Le coefficient de ségrégation nécessite une attention particulière. Parfois appelé coefficient de partition, il est défini par le rapport  $k = C_{ref,s} / C_{ref,L}$ . Le comportement de l'interface solide-liquide au cours d'un procédé de solidification rapide tel que le recuit laser, est substantiellement différent de celui, plus conventionnel, d'une solidification à l'équilibre. Dans les conditions thermodynamiques de l'équilibre, la ségrégation à l'interface solide-liquide est donnée par le diagramme de phase [15]. Dans le cas d'une solidification rapide telle que celle rencontrée dans les recuits laser, le soluté (dopant) n'a pas suffisamment de temps pour se déplacer de façon à satisfaire la condition d'équilibre. Au cours du processus de ségrégation, le soluté se retrouve figé dans le matériau resolidifié. La conséquence de cette prise en compte de la vitesse de déplacement de l'interface solide-liquide dans le phénomène de ségrégation, est traduit mathématiquement par une dépendance entre le coefficient de ségrégation et la vitesse d'interface  $k(v)$ . Le coefficient de ségrégation à l'équilibre ( $k_e$ ) ne traduit pas la ségrégation réelle vérifiée expérimentalement pour un procédé rapide tel qu'un recuit laser. Nous proposons par la suite une méthode originale permettant la mesure de  $k$ .

#### 4.3. Méthode originale de calcul de k

Une fois l'état d'équilibre atteint, les dopants retrouvent à chaque impulsion laser successive la même distribution en fonction de la profondeur. Cette distribution ramenée à la concentration relative  $c(\xi)$  n'est fonction que des coefficients de diffusion et de ségrégation ( $D, k$ ) en faisant l'hypothèse que la concentration moyenne (ou dose implantée) et la profondeur de fusion  $h$  sont connues. Le coefficient de diffusion est une constante pour le dopant considéré et ne dépend pas de la cinétique du recuit. En utilisant notre modèle de diffusion ségrégation, nous avons pour chaque dopant (défini par son coefficient de diffusion

D) calculé par éléments finis, la concentration relative d'équilibre en surface  $c_0$  en fonction de la valeur du coefficient de ségrégation. La concentration relative de surface est normalisée en divisant par la concentration moyenne sur la profondeur fondue. Pour chaque calcul, on utilise le même procédé thermique et par conséquent la même fonction  $\chi(r,t)$  pour le calcul du terme 4.7. Après quelques impulsions laser, on obtient une concentration relative  $c(\xi)$  stationnaire pour quatre types de dopants B, As, Sb et In avec des valeurs de  $D_L$  données en réf. 12. Pour chaque dopant, on calcule le profil de concentration relative  $c(\xi)$  pour 13 valeurs de  $k$  comprises entre  $10^{-5}$  et 1. On obtient par conséquent une base de données de 52 profils caractéristiques  $c(\xi)$ . De cette base de données, on peut extraire 52 valeurs de concentration de surface  $c_0$ . La figure 4.4 met en évidence les différentes courbes obtenues.



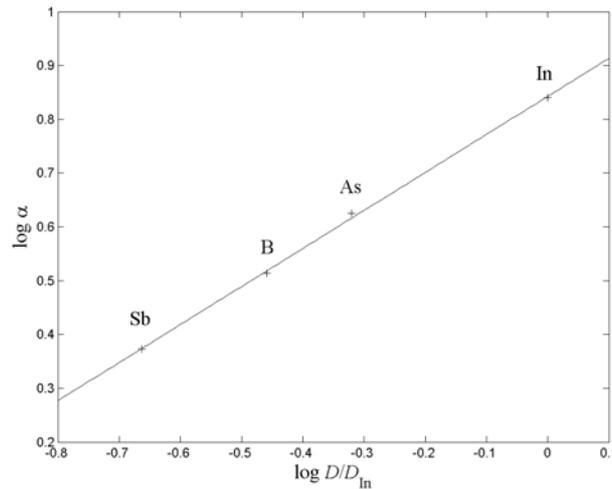
**Fig 4.4** Tracé de la concentration d'équilibre en surface en fonction du coefficient de ségrégation pour (In, As, B et Sb)

Un commentaire rapide sur ces courbes permet une confirmation intuitive de l'évolution de la concentration en surface en fonction de la force de la ségrégation. Pour une faible ségrégation, quelle que soit la diffusion, la concentration de surface est relativement semblable. Par contre, lorsque la ségrégation devient importante, la concentration est indépendante de la ségrégation elle-même.

A partir du calcul des points représentatifs des couples  $(\log c_0, -\log k)$  on déduit par interpolation une relation analytique de type :

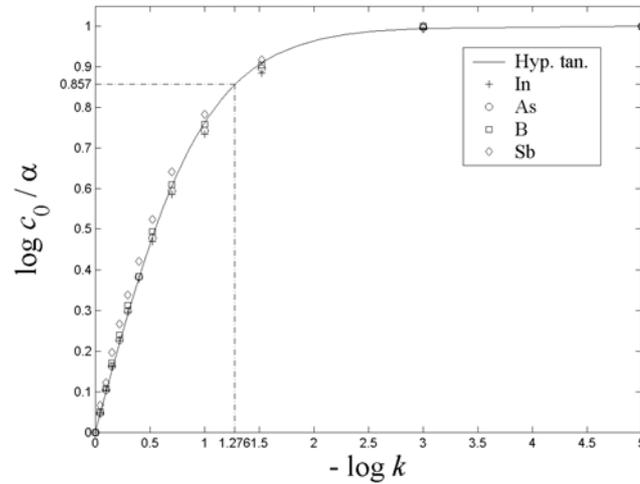
$$\log c_0 = a(D') \tanh p \quad (4.8)$$

où  $a$  est un coefficient linéairement dépendant du logarithme de la diffusion  $D$ . Cette dépendance est illustrée figure (4.5). La diffusion a été ramenée à un rapport  $D' = D / D_{In}$  où  $D_{In}$  représente le coefficient de diffusion de l'indium dans le Si en phase liquide et  $p = -\log k$ .



**Fig. 4.5.** Évolution du coefficient  $a$  issu de l'expression :  $\log c_0 = a \cdot \tanh(-\log k)$  en fonction du logarithme de la diffusion

Par interpolation, nous obtenons une relation analytique  $a(D') = b_0 + b_1 \log D'$  où  $b_0 = 0.840201$  et  $b_1 = 0.705031$  sont les coefficients utilisés. Une fois le coefficient  $a$  déterminé nous traçons l'évolution de  $\log c_0 / a$  en fonction du  $\log$  de  $k$ . Cette courbe tracée en figure (4.6), ne dépend pas du type de dopant étudié et par conséquent, la simple donnée de la concentration de surface  $c_0$  permet à l'aide des courbes (4.5) et (4.6) ou de l'équation (4.8), de déduire la valeur du coefficient de ségrégation pour le procédé laser et le dopant étudié. Cette méthode de mesure de  $k$  est nettement plus performante et rapide que les méthodes précédentes [9,13,14] qui demandaient une modélisation pour chaque type de dopant du profil de concentration obtenu pour différentes valeurs de  $k$  et par la suite, par méthode d'essai-erreur, rechercher la courbe correspondant au profil expérimental mesuré.

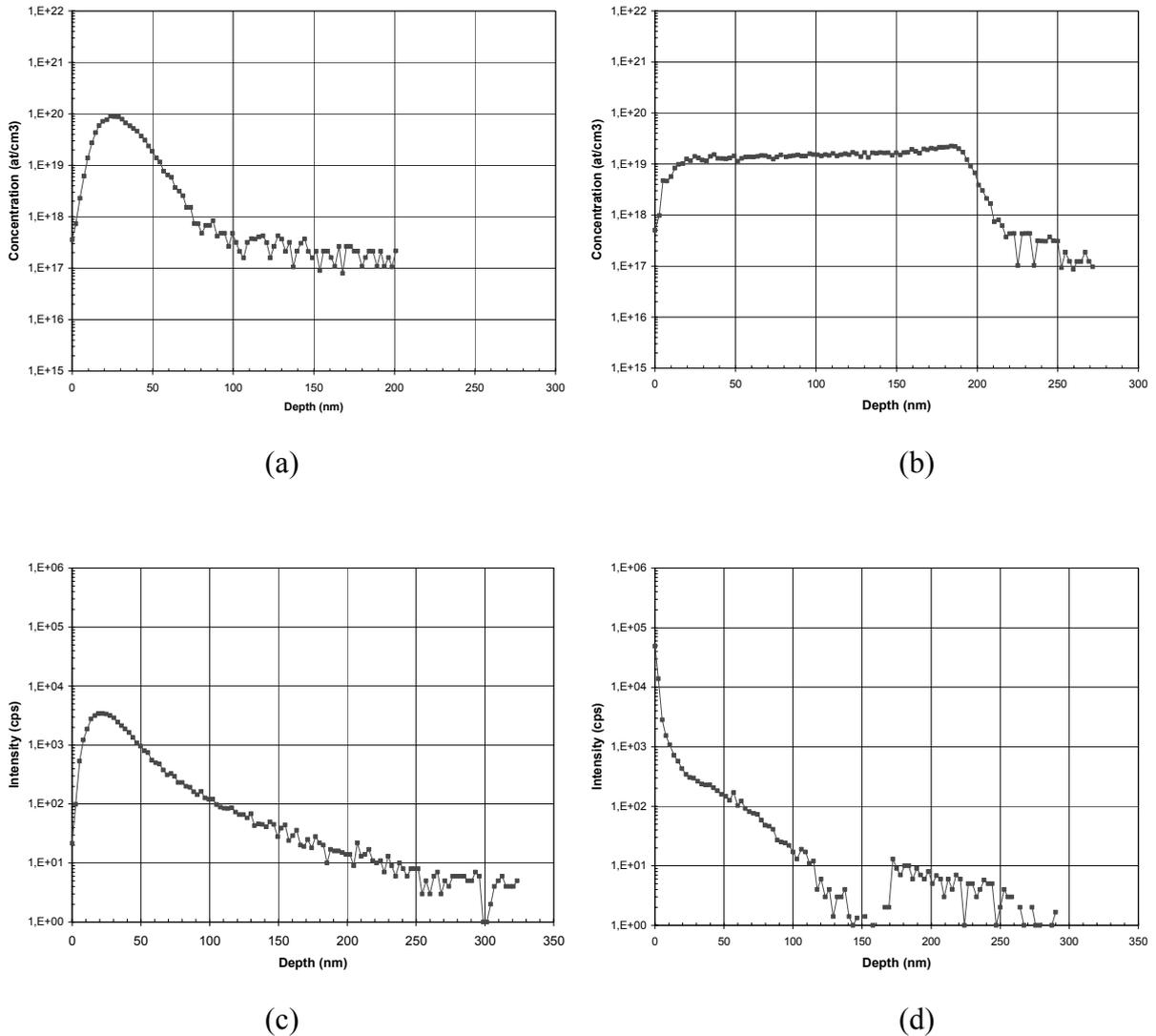


**Fig. 4.6.** Tracé de l'évolution de  $\log c_0/a$  en fonction de  $-\log k$  pour les dopants B, In, As, Sb.

Ces méthodes nécessitent l'utilisation par les expérimentateurs d'un logiciel sophistiqué et performant capable d'obtenir une mesure de  $k$ , alors qu'une simple lecture de courbes ou interprétation d'équation nous permet d'obtenir le même résultat. Notre méthode est confrontée à l'expérience dans le paragraphe suivant.

#### 4.4. Expériences de recuit laser

Dans le but de comparer notre modèle à l'expérience, nous avons implanté des échantillons de Si par faisceau ionique avec de l'arsenic d'une part et de l'indium d'autre part, sur une épaisseur d'environ 100 nm. L'énergie d'implantation étant de 20 keV pour l'arsenic et de 45 keV pour l'indium. Puis, nous avons recuit ces échantillons de Si avec un laser excimer ( $\lambda = 248$  nm). L'intensité du laser a été ajustée grâce au modèle thermique décrit au chapitre 2 de façon à obtenir une fusion du Si sur une épaisseur d'environ 200 nm. La durée d'impulsion étant fixée à 15 ns, nous avons utilisé une fluence de  $0.6 \text{ J/cm}^2$ . Nous souhaitons étudier le phénomène de diffusion/ségrégation dans des conditions reproductibles expérimentalement. Il faut par conséquent effectuer suffisamment d'impulsion laser pour que la distribution de dopants atteigne une configuration stable (ne dépendant pas du nombre d'impulsions). Dans ce but, nous avons tiré 100 impulsions de laser excimer sur l'échantillon. Par mesure SIMS, effectuées à l'Université of Western Ontario, nous avons fait analyser la distribution de dopant avant et après implantation. Les courbes sont reportées sur la figure 4.7.



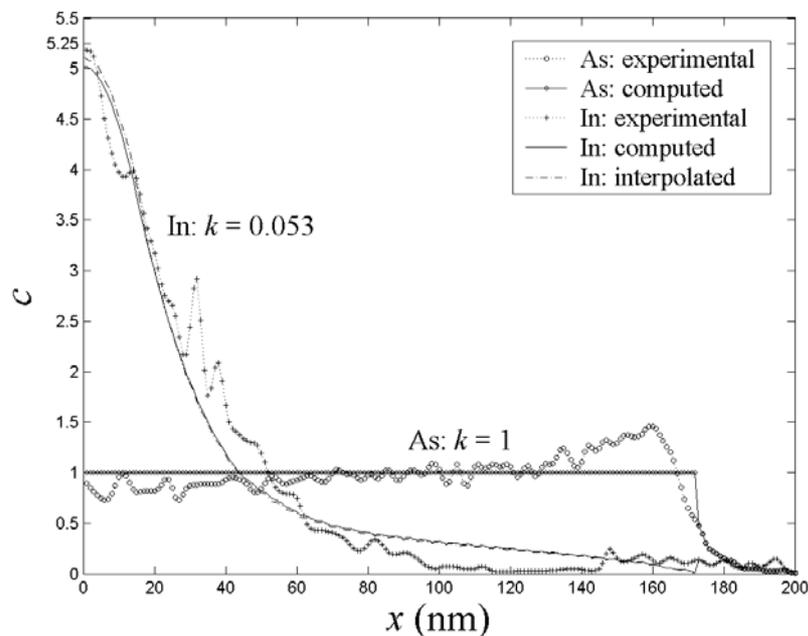
**Fig. 4.7.** Analyse SIMS de la distribution de dopant en fonction de la profondeur. (a) As avant recuit laser implanté à 20 keV, (b) As après recuit laser (c) In avant le recuit laser implanté à 45 keV et enfin (d) In après recuit laser. Le recuit est constitué de 100 impulsions d'une durée de 15 ns et de fluence égale à  $0.6 \text{ J/cm}^2$

Les courbes de concentration de dopants avant implantation (4.7 a et c) montrent une distribution dont la profondeur s'établit approximativement à 100 nm. Les courbes (4.7 b et d) mettent en évidence un comportement différent de l'As et de l'In dans le procédé de recuit. De toute évidence, alors que l'As se répartit uniformément sur la profondeur fondue, l'In est ramené en surface par ce même procédé. L'idée de la comparaison entre un dopant p (In) et d'un dopant n (As) est motivée par le fait que l'In est un bon candidat au remplacement du Bore dans la technologie CMOS sub-100nm [16-20]. En effet, il peut, grâce à sa taille importante, être implanté sur une épaisseur très faible. Sa relativement faible solubilité ( $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) n'est pas un obstacle puisqu'elle peut être largement dépassée lors de recuits laser (hors

équilibre) [7]. Son activation électrique semble être presque parfaite lors d'ELA. Toutes ces raisons font de l'ELA une méthode beaucoup mieux adaptée à l'In que le RTA.

Nous utilisons notre méthode pour calculer le coefficient de ségrégation hors équilibre de l'As et de l'In pour cette expérience et comparons les valeurs trouvées d'une part avec les coefficients à l'équilibre  $k_e$  et d'autre part avec les valeurs de références rencontrées dans la littérature. L'utilisation des courbes décrites en 4.5 et 4.6 à partir des profils expérimentaux 4.7 (b) et (d) redimensionnés en 4.8 nous permet de retrouver les coefficients de ségrégation hors équilibre pour l'In et l'As.

Nous déterminons ainsi  $k_{As} = 1$  et  $k_{In} = 0.053$ , par simple lecture de la concentration en surface du silicium ( $c_{inf,0}$ ). Comme prévu, les valeurs trouvées sont nettement supérieures aux valeurs à l'équilibre qui sont de 0.11 et 0.0004 pour l'As et l'In respectivement. Pour valider notre modèle, nous avons effectué le calcul numérique du profil de dopants correspondant, en utilisant les valeurs de  $k$  trouvées précédemment. Cette distribution numérique de la concentration relative  $c(x/h)$  en fonction de la profondeur est superposée à la courbe expérimentale figure 4.8.



**Fig. 4.8** Concentration en fonction de la profondeur. les courbes calculées (trait plein) sont superposées aux courbes expérimentales.

Les deux profils calculés correspondent parfaitement aux courbes expérimentales SIMS. D'autre part, nous pouvons recréer à partir de notre banque de données n'importe quelle distribution de dopants pour une valeur quelconque de  $k$  par simple interpolation linéaire donnée par un développement de Taylor du premier ordre. Il est ainsi possible de retrouver à partir de notre base de données, les profils de dopants correspondant à des valeurs arbitraires de  $k$ . On peut par conséquent appliquer cette méthode à une mesure expérimentale de  $k$  de façon à retrouver sans aucune simulation supplémentaire (coûteuse en temps) le profil global de dopant correspondant à cette valeur de  $k$ . A partir de nos propres valeurs (0.053 et 1) mesurées sur les profil de In et As, et en utilisant les profils disponibles dans notre base de données correspondant aux courbes :  $D_L = 6.9 \times 10^{-4}$  avec  $k = 10^{-5}$ , 0.1 et 0.2, nous obtenons (Fig. 4.8) des profils très similaires à ceux totalement simulés, ce qui prouve l'efficacité de la méthode.

Il est intéressant de comparer ces coefficients hors équilibre avec ces mêmes coefficients déterminés par les diagrammes de phase dans les conditions de l'équilibre thermodynamique. La référence [5] nous donne les valeurs de coefficient à l'équilibre :  $k_e(In) = 0.0004$  et  $k_e(As) = 0.11$ . Les valeurs des coefficients calculés lors de ce recuit rapide, sont nettement plus élevés, ce qui signifie que lorsque la vitesse de l'interface solide/liquide augmente, la ségrégation diminue. Le lien entre la vitesse d'interface et la valeur de la ségrégation, a été établi, lors de plusieurs articles consécutifs [7,8] par Aziz et al. L'expression issue d'un modèle de diffusion à l'interface, donne une relation  $k(v)$  :

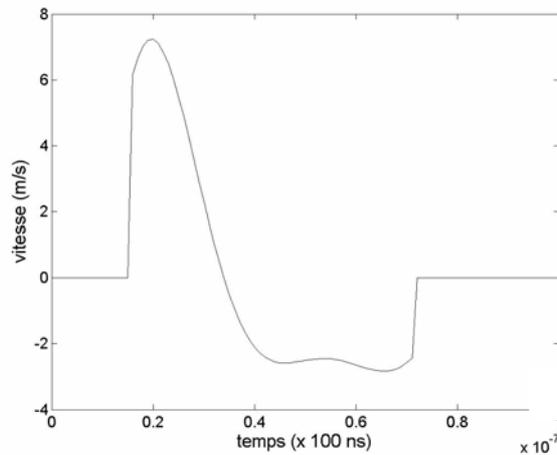
$$k(v) = \frac{k_e + v/v_D}{1 + v/v_D} \quad (4.9)$$

$k_e$  est le coefficient de ségrégation dans les conditions d'équilibre, et  $v_D$  une constante fonction du type de dopant. Les valeurs de  $k_e$  et  $v_D$  sont connues pour les principaux dopants rencontrés dans le Si (B, P, As, In, Sb). Le paramètre  $v_D$  représente la vitesse d'interface pour laquelle la ségrégation est intermédiaire entre sa valeur d'équilibre et 1 (pas de ségrégation). Physiquement, plus les dopants (soluté) «veulent» aller en phase liquide (faible  $k_e$ ) plus il faut une solidification rapide pour les piéger dans le solide (grand  $v_D$ ). Le tableau 4.9 répertorie les valeurs mesurées [7] des couples ( $k_e$ ,  $v_D$ ).

Solute	$k_e$	$v_D$ (m/s)
As <sup>a</sup>	0.11	0.40
Bi <sup>b</sup>	0.0007	32
Ga <sup>c</sup>	0.008	41
Ge <sup>d</sup>	0.44	2.49
In <sup>c</sup>	0.0004	57
Sb <sup>c</sup>	0.023	0.97
Sn <sup>c</sup>	0.016	17

**Fig. 4.9.** Table des valeurs de  $k_e$  et  $v_D$  pour les principaux dopants rencontrés [7]

A partir de la relation 4.9, il est possible de retrouver le coefficient de ségrégation correspondant à notre expérience, à condition d'être en mesure de déterminer la vitesse de l'interface solide/liquide lors du recuit laser dont les paramètres ont été fixés dans notre cas à :  $\tau_1 = 15 \text{ ns}$  et fluence =  $0.6 \text{ J/cm}^2$ . Il est alors possible de faire appel au modèle thermique établi au chapitre 2 afin de calculer la valeur de  $v_{interface}$ . Cette vitesse évolue au cours du procédé, durant l'étape de solidification pour atteindre une valeur relativement stable voisine de 3 m/s (Fig. 4.10).



**Fig 4.10.** Évolution de la vitesse au cours du procédé de recuit par laser excimer de durée 15 ns et de fluence =  $0.6 \text{ J/cm}^2$ . La phase de solidification est caractérisée par une vitesse négative.

Connaissant la valeur de la vitesse d'interface, il est possible en utilisant la relation (4.9) de recalculer le coefficient de ségrégation. Nous obtenons :  $k = 0.054$ , ce qui, comparé à 0.053 obtenu à l'aide de notre méthode de mesure, montre la cohérence entre notre modèle et les résultats de référence disponibles dans la littérature sur ce sujet.

**Conclusion :**

Nous avons développé une équation originale liant diffusion et ségrégation pour une espèce minoritaire dans un milieu inhomogène. L'évolution actuelle sur le «shallow doping» nous a poussé à utiliser cette nouvelle équation pour contrôler les profils de dopants obtenus par ELA. Afin de valider notre modèle, nous avons mis au point une nouvelle méthode de mesure du coefficient de ségrégation hors équilibre. Cette méthode utilisée sur des échantillons de Si au préalable implantés par As et In et recuits par laser excimer, nous a permis de trouver les coefficients de ségrégation pour ces différents dopants. Ces coefficients réinjectés dans notre équation de départ nous ont redonné le profil expérimental obtenu par mesure SIMS à partir des échantillons implantés. La cohérence de ces différents résultats valide l'ensemble de notre travail.

## Références :

- [1] L.D. Yau, *Solid-State Electronics* **17**, 1059 (1974).
- [2] A. Ural, P.B. Griffin, and J.D. Plummer, *J. Appl. Phys.* **85**, 6440 (1999).
- [3] S.U. Campisano, D.J. Jacobson, J.M. Poate, A.G. Cullis, N.G. Chew, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 846 (1985).
- [4] R. Reitano, P.M. Smith, and M. Aziz, *J. Appl. Phys.* **76**, 1518, (1994).
- [5] D.P. Brunco, M.O. Thompson, D.E. Hoglund, M.J. Aziz, *J. Appl. Phys.* **78**, 1575, (1995).
- [6] H.M. You, U. Gosele, T.Y. Tan, *J. Appl. Phys.* **74**, 2461, (1993).
- [7] D. P. Brunco, M. O. Thompson, D. E. Hoglund, M. J. Aziz, and H.-J. Gossmann, *J. Appl. Phys.* **78**, 1575 (1995).
- [8] R. Reitano, P. M. Smith, and M. Aziz, *J. Appl. Phys.* **78**, 1518 (1994).
- [9] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appelton, and F. W. Young Jr., *J. Appl. Phys.* **51**, 738 (1980).
- [10] J.-Y. Degorce, J.-N. Gillet, F. Magny, and M. Meunier, *J. Appl. Phys.* **97**, 033520 (2005).
- [11] R. Cerny, V. Chab and P. Prikryl, *Comp. Mater. Sci.* **8**, 228 (1997).
- [12] R. F. Wood, J. R. Kirkpatrick, and G. E. Giles, *Phys. Rev. B* **23**, 5555 (1981).
- [13] S. Whelan, A. La Magna, V. Privitera, G. Mannino, M. Italia, G. Fortunato, L. Mariucci, *Phys. Rev. B* **67**, 075201, (2003).
- [14] S. Matsumoto, S. Yoshioka, J. Wada, S. Inui, and K. Uwasawa, *J. Appl. Phys.* **67**, 7204 (1990).
- [15] M. Bailyn, *Survey of thermodynamics* (AIP Press, Woodbury, NY, 1994).
- [16] S. Scalese, M. Italia, A. La Magna, V. Privitera, M. Bersani, D. Giubertoni, M. Barozzi, S. Solmi, and P. Pichler, *J. Appl. Phys.* **93**, 9773 (2003).
- [17] S. Solmi, A. Parisini, M. Bernasi, D. Giubertoni, V. Soncini, G. Carnevale, A. Benvenuti, and A. Marmiroli, *J. Appl. Phys.* **92**, 1361 (2002).
- [18] S. Y. Ong, E. F. Chor, J. Lee, A. See, and L. Chan, *J. Electrochem. Soc.* **149**, G485 (2002).
- [19] S. Aronowitz, V. Zubkov, H. Puchner, and J. Kimball, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 230 (2002).
- [20] H. Boudinov, J. P. de Souza, and C. K. Saul, *J. Appl. Phys.* **86**, 5909 (1999).

## **Articles et conférences présentés sur ce sujet :**

### **Appl. Phys. Lett.** Article en Soumis jan. (2005)

General model and segregation coefficient measurement for ultra-shallow doping by excimer laser annealing,  
Jean-Yves Degorce, Jean-Numa Gillet, and Michel Meunier.

### **J Appl. Phys.** Article soumis jan (2005)

Tube multiplexing algorithm for  $n^+ - v - n^+$  and  $p^+ - \pi - p^+$  semiconducting devices  
Jean-Numa Gillet, Jean-Yves Degorce, and Michel Meunier.

### **Photonics West (2004), San Jose**

Modeling the laser-induced diffusible resistance process

M. Meunier, J.-Y. Degorce, J.-N. Gillet

### **Proceedings of Spie (2004)**

Modeling the laser-induced diffusible resistance process

M. Meunier, J.-Y. Degorce, J.-N. Gillet

### **American Physical Society (2004)**

Real-time modeling of ultra-shallow doping by laser annealing for next-generation ULSI

Jean-Numa Gillet, Jean-Yves Degorce, Yougui Liao, Michel Meunier

### **E-MRS (2004), Strasbourg**

Real-time modeling of excimer laser annealing of ultra-shallow doping

Jean-Yves Degorce, Jean-Numa Gillet, Yougui Liao and Michel Meunier

### **Photonics north (2004), Ottawa**

Real-Time modeling of excimer laser fast annealing of ultra-shallow doping

Jean-Yves Degorce, Jean-Numa Gillet, Yougui Liao and Michel Meunier

### **Photonics north (2004), Ottawa**

Modeling the laser-induced diffusible resistance process for microelectronics.

Michel Meunier, Jean-Yves Degorce, Jean-Numa Gillet, François Magny.

**Modélisations du transport balistique dans les métaux et de  
la création de porteurs libres dans les semi-conducteurs  
induits par une impulsion laser femtoseconde.**

**Résumé :**

Nous avons dans ce chapitre développé un modèle numérique basé sur le concept classique de doubles températures [7] en prenant en compte les spécificités de l'interaction rayonnement métal et de l'interaction rayonnement semi-conducteur dans le cadre particulier des impulsions laser femtosecondes de faible fluence (proche du seuil d'ablation) et de fluence intermédiaire. L'extrême mobilité des électrons chauds dans les métaux nobles, nous a amené à prendre en considération une propagation de l'énergie au sein même du terme source. Le modèle ainsi formé, a été comparé avec succès aux résultats expérimentaux sur les mesures de réflectivité en temps réel effectuées par Brorson et al [13].

Dans le cas d'un semi-conducteur, inspirés par des modèles de dynamique moléculaire, nous avons modélisé en deux étapes distinctes les mécanismes complexes de création de porteurs libres et de transport énergétique induits par un rayonnement laser. Les résultats fournis par ce modèle, nous ont permis d'interpréter la rupture de comportement du diamètre du cratère ablaté en fonction de la fluence du rayonnement incident sur une cible de silicium plongée dans différents milieux (vide, air, eau). Ce modèle vient s'intégrer dans un ensemble d'outils tant théoriques [1,5] qu'expérimentaux [2,3] que nous avons mis en œuvre au sein de notre laboratoire pour maîtriser la physique du phénomène complexe de l'ablation fs.

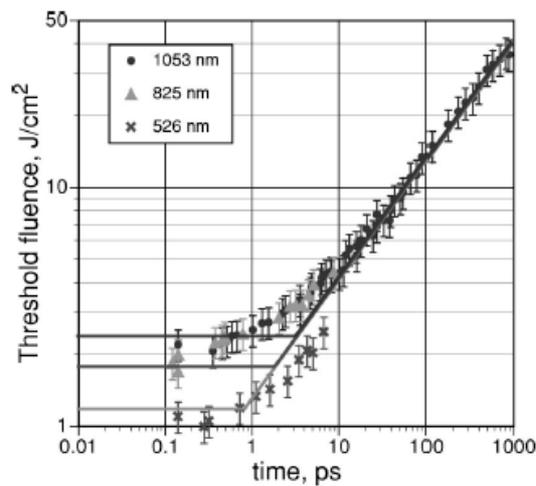
## 5.1 Présentation :

Notre laboratoire (LPL) a développé depuis quelques années déjà une véritable expertise dans le domaine très vaste de l'ablation fs. Les différents travaux [1,2,3,5,23,31] ont pour but de décrire la cavité formée dans les différentes cibles ablatées, maîtriser les dimensions des particules produites par l'ablation, comprendre l'action du milieu environnant tant dans la processus d'ablation que dans son interaction avec les nanoparticules formées. Nous devons pour cela être capable de séparer les rôles joués par le solide, le plasma et le milieu extérieur lorsque cette ablation ne se fait pas dans le vide. Le modèle présenté dans ce chapitre, s'incère dans l'ensemble des outils théoriques que nous avons développé au sein du LPL.

La première partie de ce chapitre vise à mieux comprendre le rôle joué par les électrons chauds dans le transport énergétique au sein d'un métal noble (Au) soumis à une impulsion laser ultra brève (200 fs). Nous comparerons les temps de transport donnés par notre modèle, à ceux obtenus par Wellershoff et al. [10] dont le modèle, basé également sur le concept de doubles températures, est couramment cité en référence. Les résultats seront comparés aux mesures expérimentales de réflectivité transitoire effectuées sur de mince couche d'or par Brorson et al. [13]. Nous développons en deuxième partie un modèle destiner à décrire la création de porteurs libres et l'évolution spatiale et temporelle de la température dans un semi conducteur (Si) soumis à une impulsion laser ultra brève (200 fs) et de fluence intermédiaire (quelques  $\text{Jcm}^{-2}$ ). Dans ce domaine de fluences, l'ablation du matériau est essentiellement non thermique [1,5] et les modèles de dynamique moléculaire (DM) ne sont actuellement pas capable de nous donner des informations précises sur le mécanisme d'ablation. Nous comptons dans ce chapitre pouvoir jeter les bases d'une compréhension des phénomènes importants mis en jeu lors d'une ablation non thermique d'une cible de Si plongée dans différents milieux (vide, air, eau).

Les principaux phénomènes associés à la transmission de l'énergie entre le rayonnement laser incident et le matériau ainsi que les durées caractéristiques de réaction d'un solide soumis à une impulsion énergétique extérieure ont été présentés en introduction. Le temps de transfert énergétique typique entre le gaz électronique directement excité par les photons incidents et le réseau cristallin  $\tau_{e-ph}$  est de l'ordre de quelques picosecondes (Fig. 5.2). Si la durée de l'impulsion laser est nettement inférieure à  $\tau_{e-ph}$ , cette impulsion peut alors être perçue comme quasi instantanée. Comme cela est les cas pour n'importe quel circuit électrique soumis à une excitation brève et qui répond selon ses propres caractéristiques physiques, la

réponse du matériau à une impulsion laser de durée nettement inférieure à  $\tau_{\dot{e}-ph}$  ne dépend pas de la durée de cette impulsion mais simplement de la quantité d'énergie introduite par les photons incidents. Cette indépendance entre la durée de l'impulsion et les grandeurs caractéristiques du procédé telles que le rayon du domaine ablaté et le seuil d'ablation, est une caractéristique fondamentale des interactions laser-matière sur des durées ultra brèves ( $\ll \tau_{\dot{e}-ph}$ ). Les figures 1a et 1b traduisent cette propriété en mettant en évidence le changement de comportement du seuil d'ablation aux alentours d'un temps caractéristique directement lié aux propriétés du matériau et de la longueur d'onde du rayonnement incident.

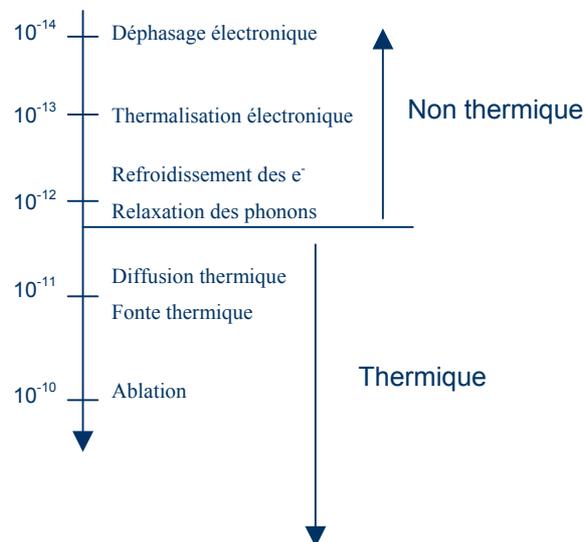


**Fig. 5.1** Etude de la fluence seuil pour un phénomène d'ablation en fonction de la durée d'impulsion dans le cas de l'or [4].

En régime nanoseconde (voir les chapitres précédents), l'excès d'énergie initialement présent dans les différents degrés de liberté du matériau, a eu le temps de se relaxer selon les processus adaptés. Et la chaleur, qui n'est pas le premier «produit» résultant de l'absorption du rayonnement, devient pour ces durées relativement longues, la forme «dégradée» de l'énergie présente dans le matériau. Nous sommes alors dans le cadre d'une interaction purement thermique (il est possible de définir une température du matériau) (Fig. 5.2) et l'évolution du transfert énergétique entre laser et matière se décrit alors par l'évolution spatiale et temporelle du champ de température au sein du matériau. Si l'énergie incidente pénètre dans le matériau proportionnellement au temps  $t$  ( $I \times t$ ), l'écoulement de l'énergie dans le matériau s'effectue proportionnellement à  $t^{1/2}$  comme nous l'indique l'équation de la chaleur, cela explique (Fig. 5.2) l'augmentation de la fluence seuil proportionnellement à  $t^{1/2}$  dans ce type de régime. Le champ de température est calculé par résolution de l'équation de la chaleur. Les paramètres du

matériau tant optiques (Réflectivité, absorption) que thermique (diffusivité), se définissent par des fonction de ce paramètre énergétique  $T$ .

Dans le cas d'impulsions ultra-brèves (inférieures à la picoseconde) décrites et modélisées dans ce chapitre, les électrons directement excités par les photons incidents ne sont plus à l'équilibre avec le réseau atomique dont les durées caractéristiques de réaction sont plus longues (Fig. 5.1). Il faudra par conséquent dans les premiers instants (quelques centaines de femtosecondes) dissocier les comportements électronique et atomique. Pour ces durées d'impulsion ultra brèves, la chaleur n'a pas le temps de «s'échapper» du domaine affecté par le rayonnement (épaisseur de peau) et la fluence seuil est par conséquent indépendante de la durée d'impulsion.



**Fig. 5.2** Ordres de grandeurs des durées impliquées dans le processus d'interaction laser matériau.

La modélisation de procédé laser femtoseconde peut être envisagée selon plusieurs approches relativement complémentaires.

(i) L'approche dynamique moléculaire (DM) [1,5] prend en compte et suit dans le temps une assemblée d'atomes liés entre eux par une loi de force issue d'un potentiel d'interaction semi empirique (par exemple : Lennard-Jones ou Stillinger Weber dans le cas du Si) et soumis à un « bombardement » photonique. Ce type de modélisation permet de suivre par l'intermédiaire de trajectoires dans un diagramme de phase l'évolution des différents points (cellules élémentaires) du matériau sur une durée d'une centaine de picosecondes. On peut, à l'aide de ces trajectoires, avoir une idée précise des différents mécanismes (thermiques, non

thermiques) à l'origine du phénomène d'ablation. C'est actuellement sans aucun doute, la méthode la plus précise pour décrire l'ablation à faible fluence (au voisinage du seuil d'ablation). Pour des fluences plus élevées, de l'ordre du  $\text{Jcm}^{-2}$ , l'ablation créée dans les semi conducteurs est non thermique : à cause de la création d'un grand nombre de porteurs libres le liquide est formé par rupture des liens covalents. L'interaction coulombienne entre les atomes dans ces régimes modifie le potentiel et rend les calculs de DM difficile à contrôler. La seconde limitation de cette approche est d'être extrêmement coûteuse en temps de calcul, elle nécessite par conséquent de se contraindre à l'étude d'une quantité très limitée d'atomes (500 000 atomes) sur des temps relativement courts (ns). Certains phénomènes tels que l'interaction entre le plasma et le matériau peuvent intervenir sur des temps de l'ordre de la microseconde et sont par conséquent difficile à étudier avec la DM.

(ii) L'approche hydrodynamique [6] décrit l'absorption du rayonnement par l'intermédiaire d'équations aux dérivées partielles, les variables de température, pression, volume et vitesse sont calculées dans des cellules lagrangiennes. Une telle modélisation permet de prendre en compte l'évolution spatiale et temporelle du plasma et son interaction avec la matière. Cette approche reste relativement coûteuse en temps de calcul et supporte difficilement une généralisation en deux dimensions. Un tel modèle nécessite l'utilisation d'une équation d'état pour relier les variables de pression, volume et température au sein de chaque cellule. L'intervention d'une équation d'état lors de procédés totalement hors équilibre tels que ceux rencontrés lors des procédés femtoseconde est discutable, on peut par exemple signaler que certains états tels que les états métastables ne sont pas décrits par ce genre de modèle, ce qui rend son utilisation peu adapté aux impulsions ultra-brèves (fs).

(iii) Notre approche consiste à utiliser le modèle double température [7] pour décrire les premiers temps de l'interaction rayonnement solide suite à une impulsion laser ultra-brève (200 fs). Ce modèle, peu coûteux en temps de calcul, nous permet de décrire l'évolution en deux dimensions sur des échelles spatiale et temporelle importantes ( $10 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{s}$  respectivement) de grandeurs telles que la température électronique ( $T_e$ ), la température du réseau ( $T_l$ ), la densité électronique ( $N$ ) ou toutes autres grandeurs secondaires directement dépendantes de  $T_e$ ,  $T_l$  et  $N$  telle que la réflectivité. La principale restriction imposée par cette approche, tient dans son impossibilité à décrire précisément l'état de la matière à partir des variables calculées. Il faut par conséquent être conscient qu'un tel modèle ne peut à lui seul décrire le phénomène d'ablation (départ collectif de matière). Par contre, dans le domaine de fluence non couvert par la DM, le modèle double température accompagné, dans le cas de l'interaction rayonnement semi conducteur, d'un modèle permettant de contrôler la création de

porteurs libres, peut nous fournir les conditions de départ de la matière expliquant le phénomène d'ablation non thermique. C'est principalement dans ce but que ce modèle a été développé.

## 5.2 Interaction rayonnement métal

### 5.2.1 Présentation du modèle

Dans les métaux, le rayonnement est quasiment exclusivement absorbé par les électrons libres de la bande de conduction. A l'intérieur du système électronique, l'excitation énergétique initiale est thermalisée sur une durée de l'ordre de 10 à 100 fs. La thermalisation entre le gaz électronique et le gaz de phonons est plus lente et se produit sur une durée qui naturellement dépend du couplage :  $g$  entre électrons et phonons mais qui se situe typiquement entre 1 et 100 ps. Le rayonnement laser incident produit donc un gaz d'électrons chauds dont l'évolution dans l'espace et dans le temps peut être décrit par l'intermédiaire d'une température électronique :  $T_e$ . Ce gaz est refroidit par interaction avec le réseau atomique dont la température  $T_l$  varie elle-même dans l'espace et dans le temps. L'évolution transitoire de ce système (électron-phonons) fortement hors équilibre peut être décrit par la résolution d'un système d'équations couplées :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T_l) + S(r, t) \quad (5.1)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla(K_l \nabla T_l) + g(T_e - T_l) \quad (5.2)$$

$C_e$  et  $C_l$  représentent les capacités thermiques (volumiques) des sous-systèmes électronique et du réseau,  $K_e$  et  $K_l$  sont les conductivités thermiques électronique et du réseau atomique. Étant donné la dimension importante du faisceau laser incident par rapport aux autres longueurs impliquées dans le procédé laser ultra-bref, nous travaillerons par la suite dans le cadre de l'approximation 1-D, bien que notre modèle soit parfaitement utilisable dans le cas de lasers focalisés sur des dimensions plus faibles. La source  $S(r, t)$  se réduit à  $S(z, t)$  et contient l'énergie absorbée par le métal. Dans un métal, la conduction thermique est largement assurée par les électrons de conduction, la conduction thermique dans le réseau atomique par l'intermédiaire de  $K_l$ , peut par conséquent être négligée. La capacité thermique électronique étant nettement inférieure à la capacité thermique du réseau, le sous-système électronique peut atteindre des

températures transitoires très élevées (supérieure à  $10^4$  K). Pour des températures inférieures à la température de Fermi,  $T_F = E_F / k_B$ , la capacité thermique des électrons peut être approximée par :  $C_e = C_0 T_e$ , où  $C_0 = \pi N k_B / 2 T_F$  est une constante [8].  $C_l$  peut être considéré comme constante pour des température supérieures à la température de Debye ( $T_D$  (Au) = 165 K) [9]. La conductivité thermique des électrons peut être approximée par  $K_e = K_{e,0} T_e / T_l$  [8] où  $K_{e,0}$  est la conductivité thermique électronique à l'équilibre. Le couplage entre électrons et phonons caractérisé par la constante  $g$ , dépend largement du type de métal pris en compte. Les métaux nobles tel que Au, possèdent des interactions électron-phonons relativement faibles par rapport aux métaux de transitions tel que Ni. Il s'en déduit naturellement des différences importantes entre les constantes de couplage :  $g(\text{Ni}) = 36 \times 10^{10} \text{ Wcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ,  $g(\text{Au}) = 2.1 \times 10^{10} \text{ Wcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ . Ces constantes ont été calibrées en comparant les résultats théoriques aux mesures expérimentales des températures électroniques [10-11]. Le terme source détermine la distribution initiale de l'énergie dans le sous système électronique. C'est un terme fondamental pour déterminer l'évolution spatiale et surtout temporelle de l'énergie dans le gaz d'électrons. Nous lui consacrons par conséquent un paragraphe spécifique.

### 5.2.2 Le terme source $S(z,t)$

Comme cela a été décrit en introduction, à la suite de l'interaction avec un photon, l'électron est « expédié » dans le matériau selon un mouvement dans un premier temps balistique [12] sur une distance définie par son libre parcours moyen,  $\lambda_{ball}$  avant d'être thermalisé par suite d'interaction électron-électron. Après thermalisation, le déplacement électronique suit une loi de type diffusion (loi de Fick). Pour les métaux de transition, le libre parcours moyen de ces électrons balistiques, est de l'ordre de l'épaisseur de peau (10 nm) et ne joue par conséquent pas un rôle fondamental puisque ce déplacement électronique rapide ne déforme quasiment pas la distribution initiale d'énergie dans le matériau donnée par l'absorption Bremsstrahlung inverse. Pour les métaux nobles possédant un taux de collision électron-électron beaucoup plus faible, la portée de ces électrons balistiques est de l'ordre de 100 nm. La distributions énergétique résultant de ce déplacement balistique est fortement perturbée puisque par suite du déplacement rapide des électrons, l'énergie se trouve être transportée beaucoup plus profondément dans le matériau. En ordre de grandeur, l'épaisseur de peau obtenue dans un métal par absorption Bremsstrahlung inverse est de l'ordre de 10 nm alors que la portée des électrons balistiques dans un métal noble est comme nous venons de le voir de 100 nm. La prise en compte de ces électrons balistiques parait par conséquent essentielle à une description propre du transfert énergétique entre électrons et phonons. Le problème induit par ce

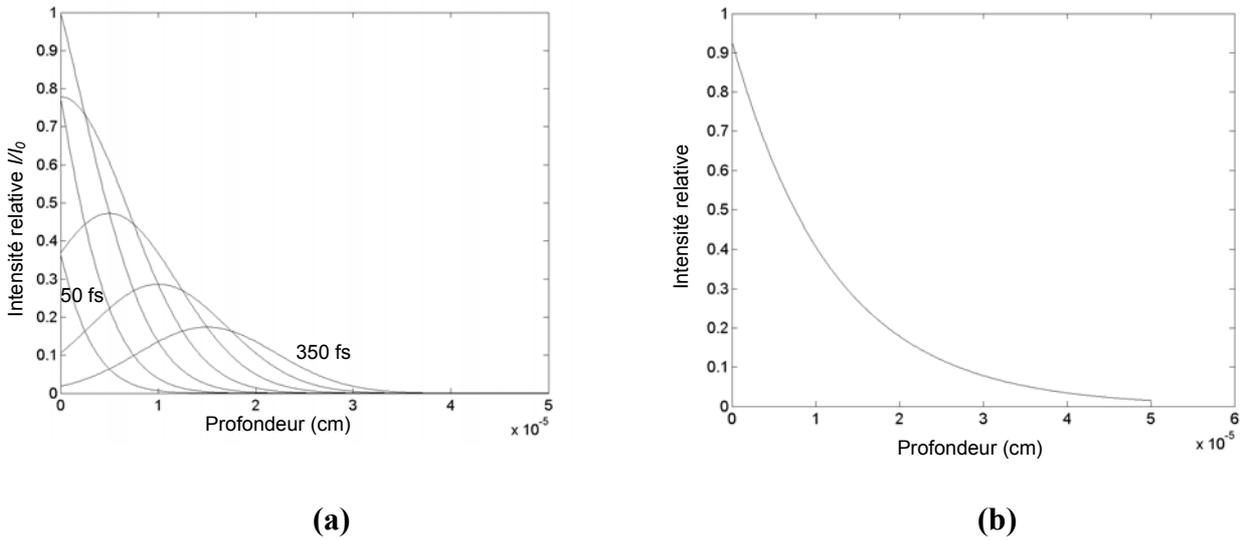
déplacement balistique des électrons sur une distance définie par leur libre parcours moyen, est multiple. Il faut d'une part considérer que l'énergie n'est pas transportée de façon instantanée par le faisceau incident mais, libérée progressivement au cours de leur déplacement par les électrons balistiques. D'autre part, le mouvement électronique lors de ce déplacement balistique, ne s'effectue pas selon une loi de diffusion classique proportionnelle au gradient de température de longueur caractéristique :  $l_T \sim t^{1/2}$  mais selon une loi simple  $l_T \sim t$  comme cela a été montré dans plusieurs expériences dont en particulier les mesures de réflectivité effectuées par Brorson et al [13] sur de minces feuilles d'or irradiées par un laser femtoseconde. Il est possible de transformer l'équation de la chaleur classique utiliser pour le transfert d'énergie dans le gaz électronique, pour y ajouter au terme :  $D^{-1}\partial T/\partial t$  un terme en :  $v^{-2}\partial^2 t/\partial t^2$  ce qui a pour effet d'imposer la vitesse de propagation énergétique. Un tel modèle [28,29] surévalue la distance de propagation de l'énergie dans le gaz électronique ce qui se traduit par une uniformisation trop rapide de la température dans le métal. Wellershoff et al. [10] dont le modèle est souvent cité en référence, proposent dans le cadre d'un modèle «double température» appliqué aux métaux, de transformer le terme source en prenant en compte l'accroissement de la longueur de pénétration causé par le transport électronique balistique. Dans ce cas, le libre parcours moyen,  $\lambda_{bal}$  est ajoutée à l'épaisseur de peau,  $\lambda_0$  de pénétration :  $S(z,t) = I(t)(1-R)\exp[-z/(\lambda_0 + \lambda_{bal})]/(\lambda_0 + \lambda_{bal})$ . Si cette formulation permet de définir correctement la distribution spatiale de la source d'énergie, elle ne prend pas en compte la vitesse de propagation des électrons balistiques dans le métal, la libération de l'énergie selon ce modèle, se produit de façon instantanée sur une longueur de 100 nm. Si une telle approximation est tolérable pour des distances d'absorption très faibles telles que celles rencontrées dans le cas des semi-conducteurs (cf. Chap. 2) ou des métaux de transition, elle devient grossière lorsqu'un transport balistique significatif intervient et ne permet pas dans ce cas de retrouver une évolution temporelle plausible de la température électronique. Notre modèle se propose de pallier à ce problème en décrivant le plus correctement possible l'évolution dans l'espace et dans le temps de la libération de l'énergie lors d'un procédé laser de type femtoseconde sur des métaux nobles. Ce modèle sera appliqué au cas particulier de l'or.

La source d'énergie initiale est distribuée uniquement dans le sous-système électronique. La raison de l'existence de cette source repose sur l'interaction électron-photons (absorption) puis électron-électron (transport balistique et diffusif). L'interaction électron-électron se produit selon le libre parcours moyen sur une loi de décroissance exponentielle :  $\sim$

$\exp(-z/\lambda_{bal})$ . Le déplacement des électrons au sein du métal s'effectue à une vitesse proche de la vitesse de Fermi :  $v_F = 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ . Les électrons sont générés durant la durée de l'impulsion laser  $\tau_l$  et selon une forme temporelle donnée par l'évolution gaussienne dans le temps de l'intensité laser. Il s'en suit que le terme source possède la forme suivante :

$$S(z,t) = \frac{I_0}{\lambda_{ball}} (1-R) \exp\left(-\left(\frac{z-(v_F t-L)}{v_F \tau_l}\right)^2\right) \exp(-z/\lambda_{bal}) \quad (5.3)$$

A  $t = 0$ , le terme source doit être nul, pour cette raison, on introduit une longueur  $L$  permettant de définir le temps au bout duquel le terme source est maximum. La largeur de la gaussienne à un instant donné est fixée par la longueur  $v_F \tau_l$  définissant la distance entre le premier et le dernier électron émis par interaction photon-électron. Le maximum de la gaussienne se déplace à la vitesse  $v_F$  et décroît simultanément selon une loi exponentielle donnée par le libre parcours moyen  $\lambda_{bal}$ . L'évolution de la distribution spatiale de  $S(z,t)$  à différents instants est décrite figure 5.3 (a) et comparée à la distribution indépendante de  $t$  obtenue par Wellershoff et al. (Fig. 5.3 (b)).



**Fig. 5.3** Évolution dans le temps (50, 100, ..., 350 fs) de la distribution spatiale de la source  $S(z,t)$  (a). Dans le modèle Wellershoff et al.(b), la source conserve une forme constante durant la durée de l'impulsion.

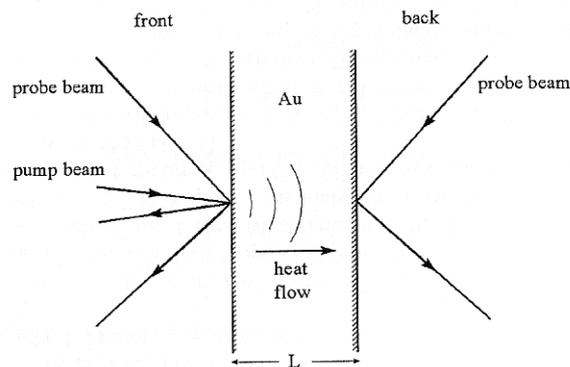
Ce terme source ainsi décrit est incorporé dans l'équation 5.1. La résolution de ce système d'équation permet d'obtenir les évolution  $T_e(z,t)$ ,  $T_l(z,t)$  ainsi que toutes les variables secondaires directement liées à  $T_e$  et  $T_l$ .

### 5.2.3 Résultats et comparaison avec l'expérience

Pour mettre en évidence les variations de température liées à la propagation à une vitesse finie des électrons, il est nécessaire d'observer les variations de température sur des durées inférieures à la durée de vie moyenne des électrons balistiques  $\sim \lambda_{bal} / v_F$  et par conséquent inférieures à la picoseconde. Nous évaluerons la validité de notre modèle que nous comparerons avec celui de Wellershoff et al. sur des mesures de réflectivité ultrarapides [13]

*(a) Mesure de la réflectivité de la face arrière d'une fine lame d'or irradiée par une impulsion laser femtoseconde.*

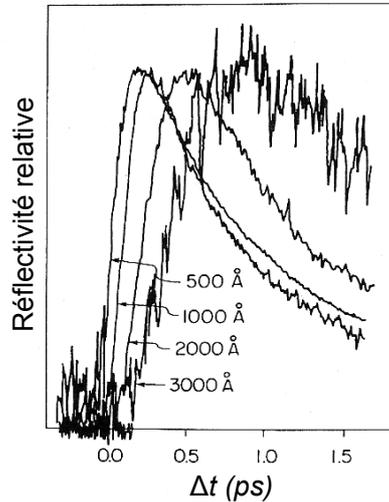
L'expérience de référence effectuée par Brorson et al. sur l'étude de la réflectivité d'une couche d'or dont on fait varier l'épaisseur  $L$  de 50 à 300 nm, nous permet d'estimer la validité de notre modèle. Cette expérience est décrite figure (5.4).



**Fig. 5.4** Description de l'expérience réalisée par Brorson et al. [13]. Une mince couche d'or est éclairée par une impulsion laser ( $\lambda = 630$  nm et  $\tau_1 = 100$  fs). Un laser sonde mesure la réflectivité sur chaque face de l'échantillon.

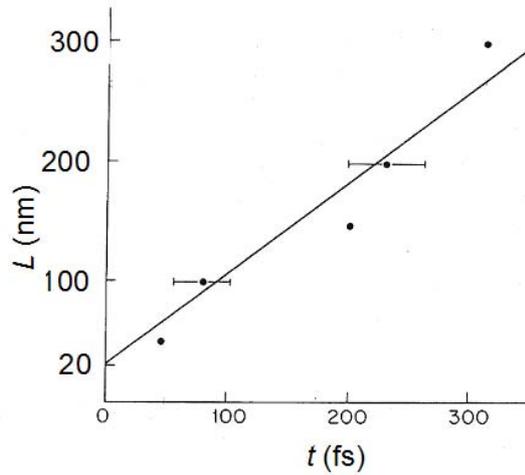
Pour des variations relativement faibles  $\Delta T_e$  de la température électronique, l'évolution de la partie réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  de la constante diélectrique sont directement proportionnelles à  $\Delta T_e$  [13,26,27]. La dépendance temporelle de la constante diélectrique peut être contrôlée par la mesure de la réflectivité transitoire  $\Delta R/R$  de la surface irradiée, qui est une combinaison linéaire de  $\Delta \epsilon_1$  et  $\Delta \epsilon_2$ . [32] Si les variations de la température électronique ne sont pas trop importantes,  $\Delta R/R$  donne une bonne information sur l'évolution de la température de surface. La faible fluence utilisée pour cette expérience (de l'ordre de  $100 \mu\text{J cm}^{-2}$ ) nous permet de rester dans le cadre de l'hypothèse d'une faible variation de température électronique.

Dans un premier temps, cette réflectivité a été mesurée par une méthode « pump-probe », sur la face arrière de la lame. L'évolution temporelle de cette réflectivité pour plusieurs épaisseurs de la lame d'or, est indiquée en figure 5.5.



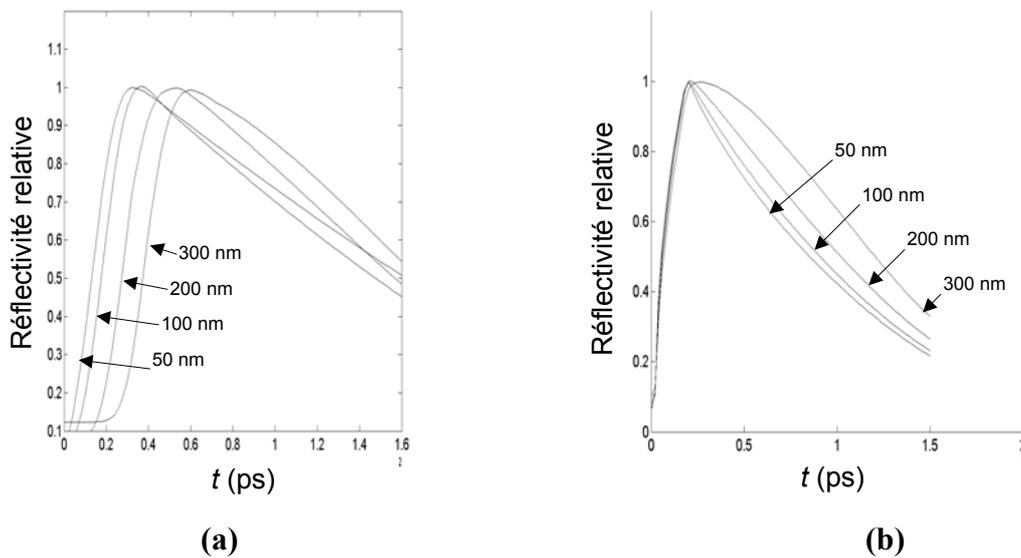
**Fig. 5.5** Étude de la réflectivité de la face arrière d'une lame d'or d'épaisseurs 50, 100, 200, 300 nm [13] soumise au rayonnement d'un laser de durée d'impulsion  $\tau_i \sim 100$  fs de longueur d'onde  $\lambda = 630$  nm et d'une fluence de  $100 \mu\text{J cm}^{-2}$  [13].

A partir de ces mesures, il est possible de tracer l'évolution de la durée de transport de la « chaleur électronique » en fonction de l'épaisseur de la lame en repérant la position des différents maxima de réflectivité relative. Les auteurs obtiennent alors une courbe décrite en figure 5.6. La première observation simple est une dépendance linéaire entre  $L$  et  $t$ . Le transport énergétique dans le sous-système électronique s'effectue à vitesse indépendante de  $t$  sur des profondeurs d'une centaine de nanomètres. Ce transport ne peut par conséquent résulter d'un simple phénomène de diffusion. La pente de la courbe  $L(t)$  est une mesure de la vitesse de propagation du signal qui nous permet d'étalonner le  $v_F$  de notre modèle. La pente mesurée est de  $0.85 \cdot 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ , cette vitesse est effectivement très proche de celle de Fermi qui pour l'or est de  $1.4 \cdot 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ .



**Fig. 5.6** Relation liant l'épaisseur de la lame et la durée de transfert énergétique obtenue en figure 5.5. On peut noter que la droite coupe l'axe des ordonnées pour une épaisseur fictive de 20 nm. Cette épaisseur correspond approximativement à l'épaisseur de peau pour laquelle la « durée du vol balistique » est nulle [13].

A partir de cette vitesse, il est possible de générer à l'aide de notre propre modèle la variation relative de la réflectivité sur la face arrière de la lame d'or. Le signal numérique obtenu est indiqué en figure (5.7 (a)). Le signal équivalent fournit par le modèle de Wellershoff et al. est indiqué en figure (5.7 (b)).

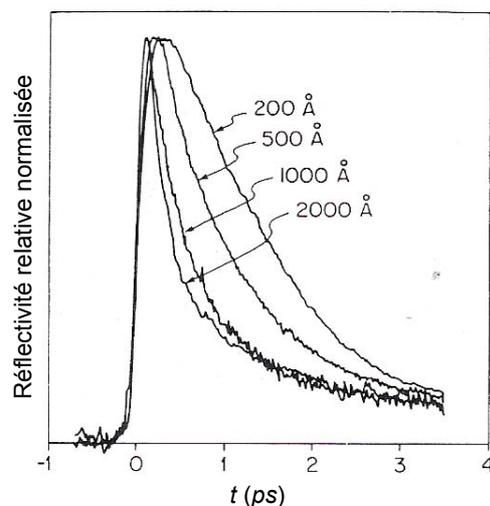


**Fig. 5.7** Calcul numérique de la réflectivité relative sur une mince couche d'or d'épaisseur variable. (a) A partir de notre modèle prenant en compte une vitesse finie de transport énergétique, (b) à partir du modèle de Wellershoff et al. considérant un transport énergétique instantané.

La comparaison entre les figures 5.7 (a) et (b) d'une part et 5.5 d'autre part, indique de toute évidence qu'une prise en compte d'une vitesse finie de propagation de l'énergie au sein du gaz électronique améliore de façon très substantielle la qualité des résultats numériques obtenus. Les écarts entre les maxima de réflectivité indiquent la vitesse de propagation du signal dans la fine lame d'or. La vitesse obtenue avec notre modèle est bien entendue conforme à la vitesse expérimentale enregistrée puisqu'elle est entrée comme donnée de départ. Cette vitesse assure le transport sur des épaisseurs de l'ordre du libre parcours moyen (100 nm), pour des profondeurs plus importantes, le transport est plus diffusif que balistique, cela explique en particulier l'étalement des courbes de réflectivité. Le modèle Wellershoff, prévoit un transport instantané sur des épaisseurs de l'ordre de  $\lambda_{bal}$  puis un transport diffusif sur des épaisseurs plus importantes. Il est à noter que les courbes de réflectivité pour les épaisseurs de 50 et 100 nm se croisent lors du refroidissement. Nous reviendrons sur cette remarque dans le paragraphe suivant.

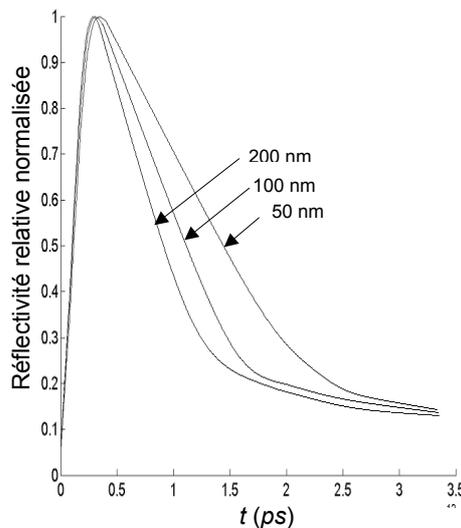
*(b) Mesure de la réflectivité de la face irradiée par une impulsion laser femtoseconde d'une fine lame d'or.*

Une mesure de réflectivité de même type est reproduite sur la face irradiée de la lame d'or. Les mesures sont indiquées en figure 5.8. Le taux de refroidissement (diminution de la réflectivité) augmente avec l'épaisseur de la lame. C'est une conséquence directe du phénomène de diffusion énergétique. Plus la lame est épaisse, plus les gradients de température ( $T_e$ ) restent élevés au cours du refroidissement, amplifiant ainsi le taux de refroidissement.



**Fig. 5.8** Mesure de la réflectivité normalisée de la face éclairée par une impulsion femtoseconde d'une lame d'or d'épaisseur variable [13].

Les calculs numériques de la variation relative de réflectivité de la face irradiée par l'impulsion laser, permettent de retrouver les caractéristiques essentielles décrites ci-dessus. Dans ce cas, les deux modèles prenant ou ne prenant pas en compte la propagation de la source au sein du métal, donnent des résultats très similaires. La réflectivité numérique que l'on a prise par hypothèse proportionnelle à la température électronique [13, 26, 27], issue de notre modèle, est indiquée figure (5.9).



**Fig. 5.9** Calcul numérique de la réflectivité relative de la face irradiée par impulsion laser femtoseconde d'une lame d'or d'épaisseur variable.

### 5.2.4 Conclusion :

Le modèle «double température» habituellement utilisé pour décrire les seuils d'ablation [14-15] sert ici à la description temporelle de l'évolution de la température électronique (réflectivité) au sein d'un métal noble (Au). Certains modèles [8,28,29] ont été déjà proposés sur ce sujet, et proposent soit : l'introduction d'un terme de propagation dans l'équation de transport énergétique, [28,29] ce qui a pour effet de surestimer la distance de propagation de l'énergie au sein du matériau et se traduit par une uniformisation trop rapide de la température électronique dans le matériau, soit : l'ajout d'une longueur balistique à la profondeur de pénétration classique (effet de peau) [8] qui se traduit par une non prise en compte du phénomène de propagation de l'énergie dans le métal. Le modèle présenté ici prend en compte dans le terme source, une certaine vitesse de propagation issue des mesures expérimentales obtenues par Brorson et al. sur une profondeur donnée par  $\lambda_{bal}$  de façon à rendre compte de la

propagation balistique des électrons lors des premiers instants de l'interaction rayonnement matière. La comparaison entre les valeurs de réflectivité (sur la face opposée à celle éclairée par le laser) calculées et mesurées par Brorson et al, donne une certaine légitimité à notre hypothèse. Ce modèle «double température» doit pouvoir être maintenant utilisé pour prévoir les seuils d'ablation ainsi que les zones thermiquement affectées [33] sur des cibles d'or soumises à des impulsions laser ultra brèves. Ceci, couplé à d'autres résultats théoriques [1,5] et comparé aux mesures expérimentales d'ablation dans les différents milieux [30], nous permettra de mieux contrôler le phénomène d'ablation et de comprendre entre autre l'effet joué par le milieu extérieur.

### **5.3 Interaction rayonnement semi-conducteur**

Dans cette seconde partie, nous étudions l'interaction entre le rayonnement et un semi-conducteur en restant dans le cadre d'impulsions laser ultra brève. Notre étude est basée, sans que cela ne soit restrictif, sur les caractéristiques physiques (optiques et thermiques) du silicium. La difficulté essentielle dans le cas d'un semi-conducteur, réside dans la maîtrise de l'étape d'absorption du rayonnement, contrairement au cas des métaux, les électrons ne sont pas initialement présents dans la bande de conduction, cependant, si l'intensité du rayonnement est suffisante, l'absorption non linéaire transforme le semi-conducteur en un matériau aux propriétés essentiellement métalliques. Cette étape, complexe, doit être résumée sans en changer le sens puis traduite en équation mathématique de façon suffisamment simple pour que cela soit exploitable dans un modèle complet décrivant l'évolution des températures électronique et du réseau. Pour cela, nous nous sommes fortement inspirés des résultats fournis par la dynamique moléculaire sur les premiers instants de l'interaction entre photons et électrons.

#### **5.3.1 Propriétés optiques**

##### *a) Absorption :*

Lors des interactions rayonnement laser sur des durées suffisamment longues (supérieures aux temps de relaxation le plus long), comme cela a été décrit en introduction, l'absorption du rayonnement incident est directement liée à l'évolution du champ de température et à l'état liquide ou solide du matériau cible.

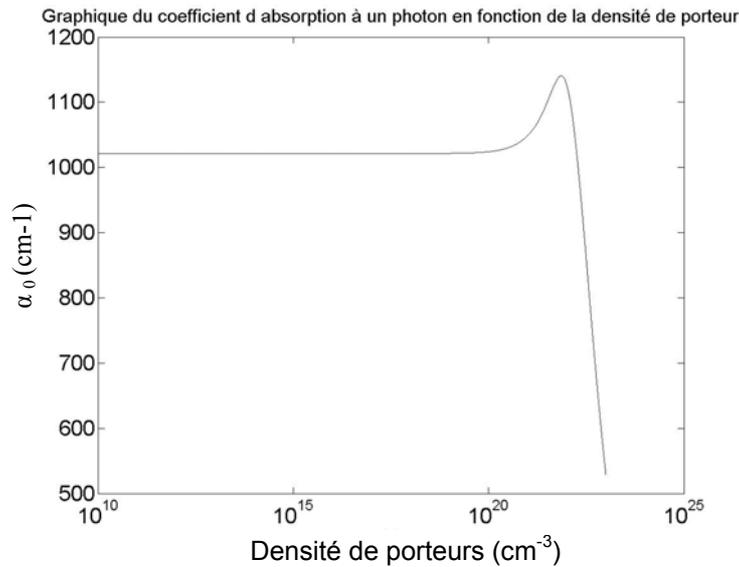
Dans le cas d'impulsions ultra brèves sur des métaux, l'absorption est due aux électrons libres présents à l'état initial dans la bande de conduction, et la difficulté consiste à comprendre le mouvement ultérieur de ces électrons énergétiques, ceci est pris en compte par notre modèle décrit au paragraphe 5.2. Lors d'une impulsion laser femtoseconde, l'interaction entre le rayonnement et un semi-conducteur, il nous faut relier les propriétés optiques du matériau aux mécanismes microscopiques du phénomène d'absorption. L'absorption peut être décrite par trois mécanismes essentiels : (i) Absorption interbande à un photon, (ii) Absorption interbande à deux photons, et enfin (iii) absorption intrabande. Nous aurons à travailler avec des fluences voisines ou supérieures à la fluence seuil, pour la fusion du Si, estimée à  $0.17 \text{ Jcm}^{-2}$ . Pour de telles fluences, le Si peut être considéré comme fortement excité et les densités électrons-trous résultantes peuvent avoisiner les  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . La température électronique atteinte pour des densités de cet ordre, est nettement supérieure à celle qui serait obtenue si le mécanisme d'absorption principal résultait de l'absorption interbande à un photon dont l'excès d'énergie résultant est :  $h\nu - E_{gap}$ . Dans notre cas, la contribution des porteurs libres et l'absorption interbande à deux photons jouent un rôle essentiel dans le mécanisme global d'absorption. Les électrons énergétiques formés ayant un libre parcours moyen très faible (inférieure à 10 nm), ils peuvent être considérés comme immobiles.

(i) Coefficient d'absorption interbande à un photon :  $\alpha_0$

Par suite de l'interaction avec un photon, un électron de la bande de valence reçoit une énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction. Le coefficient d'absorption ( $\alpha_0$ ) lié à ce phénomène, s'exprime simplement en fonction de la partie imaginaire de la permittivité du matériau lorsqu'il est non excité ( $\epsilon_g^I$ ) [16].

$$\alpha_0(\omega, N) = \frac{\omega}{nc} \epsilon_g^I \quad (5.4)$$

$\omega$  est la fréquence angulaire de l'impulsion laser,  $n$  est l'indice de réfraction. Le coefficient d'absorption à un photon est lié à la longueur caractéristique de pénétration du rayonnement ( $l = \alpha_0^{-1}$ ) pour laquelle l'intensité incidente sur le matériau diminuera d'un facteur  $1/e$ . Ce coefficient est surtout important lorsque la densité d'électron dans la bande de conduction est encore relativement faible comme on peut le voir sur la figure 5.10.



**Fig. 5.10** Évolution du coefficient d'absorption à un photon en fonction de la densité de porteurs libres [16]

(ii) Coefficient d'absorption à deux photons :  $\beta$

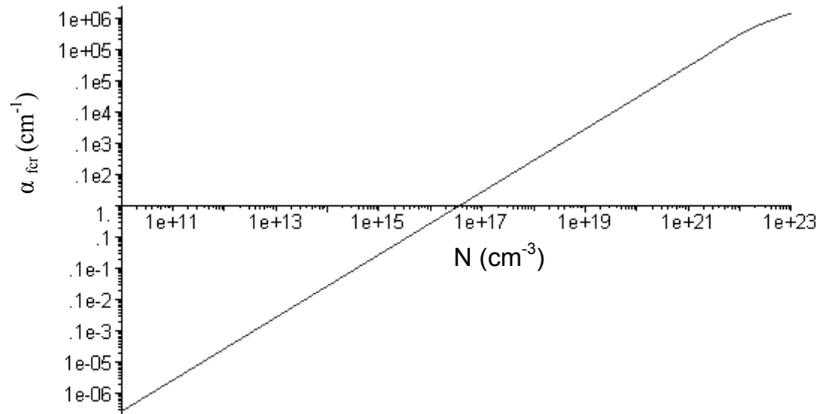
A fluence constante, plus la durée d'impulsion est brève, plus l'intensité du rayonnement devient importante. Aux fluences utilisées, la probabilité d'interaction à multiphotonique augmente de façon non négligeable. Dans ce modèle, nous nous limiterons à l'absorption à deux photons. Cette absorption d'une part contribue de façon importante à l'augmentation de la température du gaz électronique, à cause de l'énergie supplémentaire accumulée par les porteurs ( $E_{therm} = 2h\nu - E_g$ ) et, d'autre part, la longueur caractéristique d'absorption du rayonnement se trouve modifiée d'un facteur 10 :  $\beta I_0 \approx 10 \alpha_0$  entraînant une accumulation de porteurs sur une épaisseur plus faible impliquant elle-même une augmentation de l'absorption. La valeur de  $\beta$  est généralement [14, 16, 17, 18] fixée à  $2 \times 10^{-9}$  cm/W à la longueur d'onde de  $\lambda = 800$  nm.

(iii) Coefficient d'absorption intrabande :  $\alpha_{fer}$

On appelle absorption intrabande, l'absorption due aux électrons excités présents dans la bande de conduction. Cette absorption s'apparente à celle des électrons libres dans les métaux. Évidemment, la contribution de ce facteur d'atténuation prend d'autant plus d'importance que la densité de porteurs libres (présents dans la bande de conduction) est grande. Il est défini comme suit [16]:

$$\alpha_{fer}(N, \omega) = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_{fer} = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{\tau_D}{nc(1/\omega^2 + \tau_D^2)} \quad (5.5)$$

Où  $\omega_p = \sqrt{Ne^2 / \varepsilon_0 m_{opt}^* m_e}$  est la fréquence plasma,  $m_{opt}^*$  la masse optique effective des porteurs et  $\tau_D$  le temps d'amortissement de Drude. Dans le cas d'un niveau d'excitation élevé (densité de porteur proche de la densité critique  $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), La masse optique ainsi que le temps d'amortissement  $\tau_D$  dépendent la densité et de la température. Des mesures de réflectivité effectuées dans le cas de fluence voisine, permettent de fixer une valeur moyenne de  $\tau_D$  ainsi que de  $m_{opt}^*$ . Ces valeurs sont respectivement évaluées à 0,5 fs et 0.18 [16]. L'évolution de ce coefficient en fonction de la densité de porteurs libres est présentée en figure 5.11. Il devient du même ordre de grandeur que le coefficient d'absorption à un photon pour des densités de l'ordre de  $10^{20} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ . Ce coefficient contribue énormément au réchauffement du gaz électronique, puisque toute l'énergie du photon est transformée en énergie thermique ( $E_{therm} = h\nu$ ).



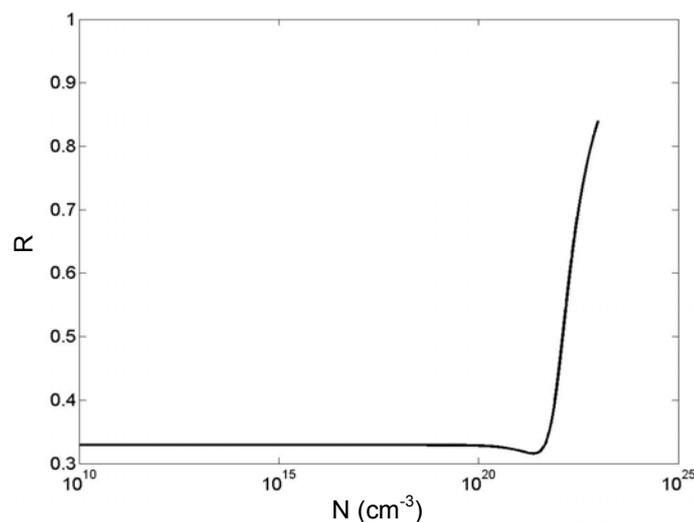
**Fig. 5.11** Variation du coefficient d'absorption intrabande en fonction de la densité de porteurs libres

b) Coefficient de réflexion :  $R$

Le coefficient de réflexion dépend de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction; pour le silicium il dépend donc de la densité de porteur et de la longueur d'onde. Son expression présentée en introduction est rappelée ici :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.6)$$

Les expressions de  $n$  et  $k$  se déduisent de la permittivité du milieu. L'absorption à deux photons, est comme nous en avons déjà discuté, responsable d'une absorption très en surface dès que la densité de dopant devient relativement élevée. Il résulte de cette absorption, une distribution de porteurs à gradient très raide au voisinage de la surface. Il faut par conséquent être conscient que la formule de Fresnel qui sous entend un milieu optiquement homogène est poussée à sa limite lorsque la densité de porteur s'approche de sa valeur critique. Les écarts introduit par les différents modes de calcul de  $R$  sont étudiés en référence [16]. L'évolution de  $R$  en fonction de la densité de porteur est décrite en figure 5.12.



**Fig. 5.12** Évolution du coefficient de réflexion en fonction de la densité de porteurs de charge.

Les paramètres optiques du silicium étant définis, il faut maintenant décrire l'évolution et la distribution énergétique au sein du semi conducteur.

### 5.3.2 Évolution et distribution de l'énergie dans le matériau :

L'énergie incidente du rayonnement laser est caractérisée par son intensité :  $I$  en  $\text{Wcm}^{-2}$ . Cette énergie décroît en pénétrant dans le silicium selon une loi de type Beer-Lambert, l'absorption est due aux phénomènes décrits précédemment. Le rayonnement est d'autre par, par effet d'absorption à un et deux photons, responsable d'une augmentation de la densité de porteurs libres. Cette densité décrite par l'équation 5.7, fait intervenir un terme de diffusion classique et d'émission thermoïonique :  $J_e = AT_{es}^2 \exp[-\phi/(k_B T_{es})]$  [19], ce terme décroît exponentiellement en fonction de la profondeur selon une longueur caractéristique  $l_{esc}$  comme cela apparaît en éq. (5.7). Enfin, l'intensité fait directement varier l'énergie électronique  $U_e = (NE_g + 3/2Nk_B T_e)$  comme le décrit l'équation 5.9.

$$S1 \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial N}{\partial t} = \nabla [D_0(T_l)\nabla N + J_e e^{-x/l_{esc}}] + \frac{\alpha_0 I(x, y, t)}{h\nu} + \frac{\beta I^2(x, y, t)}{2h\nu} \quad (5.7) \\ \frac{dI(x, y, t)}{dx} = -(\alpha_0 + \alpha_{fcr})I(x, y, t) - \beta I^2(x, y, t) \quad (5.8) \\ \frac{\partial U_e}{\partial t} = \nabla [k_e(T_e)\nabla T_e] + (\alpha_0 + \alpha_{fcr})I(x, y, t) + \beta I^2(x, y, t) - G_{e-o}(T_e - T_o) \quad (5.9) \\ \frac{\partial U_o}{\partial t} = G_{e-o}(T_e - T_o) - G_{o-l}(T_o - T_l) \quad (5.10) \\ \frac{\partial U_l}{\partial t} = \nabla (k_l \nabla T_l) + G_{o-l}(T_o - T_l) \quad (5.11) \end{array} \right.$$

$U_o = C_o T_o$  est l'énergie des phonons optiques avec  $C_o = C_l$  : capacité thermique des phonons et  $U_l = C_l T_l$  : énergie des phonons acoustiques. Les constantes de couplage  $G_{e-o}$  et  $G_{o-l}$  modélise l'interaction entre les électrons et les phonons optiques et entre les phonons optiques et acoustiques.

Il est inenvisageable pour des questions de temps et de capacités de calcul de résoudre un tel système d'équations. Nous avons donc procédé à quelques simplifications pour en arriver à un modèle double température «généralisé».

### 5.3.3 Modèle double température généralisé :

Nous avons pour but de décrire le procédé femtoseconde sur une durée de l'ordre de quelques picosecondes. Après quelques picosecondes, électrons et réseau atomique sont thermalisés et le phénomène de transfert énergétique peut être décrit par l'équation de la chaleur. Pour les temps inférieurs à la picoseconde, nous étudions séparément les phénomènes intervenant durant l'impulsion (120 fs) et les transferts énergétiques qui s'en suivent (120 fs – qq ps).

(a) *Les premières 120 femtosecondes de l'interaction rayonnement Si :*

Pendant les premières 120 femtosecondes, seule existe l'interaction photon-électron. Les paires électrons trous formées ne sont pas encore thermalisées (selon une distribution de type Fermi Dirac), il n'est pas utile sur ces durées de prendre en compte les phénomènes de diffusion de porteurs libres, les diffusions les plus «rapides» par électrons balistiques ne parcourent en 120 fs que des distances bien inférieures à la longueur de pénétration du rayonnement dans le Si. Le premier système d'équation, régissant le transfert énergétique sur les premières 120 fs prend donc en compte, l'absorption du rayonnement (5.8), la création de porteurs libres avec les approximations ad hoc (5.12), et enfin l'accumulation d'énergie par les porteurs libres (5.13)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\alpha_0 I(x, y, t)}{h\nu} + \frac{\beta I^2(x, y, t)}{2h\nu} \quad (5.12)$$

$$C_e \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha_0 N_{ph} (h\nu - E_g) + \alpha_{fcr} N_{ph} (h\nu) + \beta I N_{ph} (h\nu - E_g / 2)}{(surface \times temps) \alpha_{tot}} \quad (5.13)$$

Nous modifions l'équation d'énergie électronique 5.9 en utilisant les expressions suivantes :

$$\frac{1}{\alpha_{tot}} (\alpha_0 + \alpha_{fcr} + \beta) = 1 \quad (5.14)$$

$$et \quad \frac{N_{ph}}{surface \times temps} = \frac{I(x, y, t)}{h\nu} \quad (5.15)$$

Nous pouvons ainsi utiliser l'expression de la température électronique en normalisant l'énergie apportée par les photons.

Nous obtenons par conséquent le système suivant :

$$S2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\alpha_0 I(x, y, t)}{h\nu} + \frac{\beta I^2(x, y, t)}{2h\nu} \\ \frac{dI(x, y, t)}{dx} = -(\alpha_0 + \alpha_{fcr})I(x, y, t) - \beta I^2(x, y, t) \\ C_e \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha_0 N_{ph}(h\nu - E_g) + \alpha_{fcr} N_{ph}(h\nu) + \beta I N_{ph}(h\nu - E_g / 2)}{(surface \times temps)\alpha_{tot}} \end{array} \right.$$

Ce système décrit les 120 premières femtosecondes de l'interaction laser Si : absorption du rayonnement, création des électrons dans la couche de conduction et énergie du gaz électronique avec comme hypothèse sous jacente que la thermalisation électronique est suffisamment rapide pour supposer l'existence d'une distribution de Fermi Dirac telle que l'on puisse définir la température  $T_e$ .

(b) *Transfert énergétique entre 120 fs et quelques pico secondes :*

Une fois que l'excitation optique est terminée ( $t > 120$  fs), le gaz électronique est thermalisé, il est donc possible d'utiliser la distribution de température électronique obtenue et de coupler l'énergie électronique avec celle réseau atomique afin de modéliser l'interaction électron-phonon. Nous avons ici négligé l'influence des phonons optiques en utilisant une constante de couplage moyenne  $g = 2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^3 \text{ K}$  [14] pour obtenir le système suivant :

$$S3 \left\{ \begin{array}{l} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(k_e \nabla T_e) - g(T_e - T_l) \quad (5.16) \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla(k_l \nabla T_l) + g(T_e - T_l) \quad (5.17) \end{array} \right.$$

où  $C_e$  est la chaleur spécifique des électrons ( $C_e = 3/2 N k_B$ ) et où  $C_l$ ,  $k_e$ ,  $k_l$  sont donnés dans le tableau 5.1 :

Symbol	Description	Value
$\alpha_0^b$	Linear absorption coefficient	Function of $N$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), $1021 \text{ cm}^{-1}$ @ $\lambda = 800 \text{ nm}$
$\beta^a$	Two-photon absorption coefficient	$2 \times 10^{-9} \text{ cm/W}$
$\alpha_{\text{fcr}}^a$	Free carrier absorption coefficient	$5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
$E_g^a$	Band gap	$1.16 - 7.02 \times 10^{-4} \times T_j^2 / (T_j + 1108) - 1.5 \times 10^{-8} \times N^{1/3} \text{ eV}$
$k_e^c$	Electron thermal conductivity	$-0.556 + 7.13 \times 10^{-3} \times T_e \text{ W/cm K}$
$\tau_e^a = C_e/g$	Electron–lattice relaxation time	0.5 ps
$\tau_l^a = C_l/g$	Lattice–lattice relaxation time	10 ps
$C_l^a$	Lattice heat capacity	$1.978 + 3.54 \times 10^{-4} T_l - 3.68 T_l^{-2} \text{ J/cm}^3$
$k_l^a$	Lattice thermal conductivity	$1585 T_l^{-1.23} \text{ W/cm K}$

**Tableau 5.1**

Définition des paramètres du silicium utilisés dans ce chapitre.

<sup>a</sup> [20]    <sup>b</sup> [21]    <sup>c</sup> [22]

La résolution de ce système (5.16, 5.17) connu sous le nom de «The two-temperature model (TTM)», donne l'évolution pour les durées allant de la thermalisation électronique (120 fs) à la thermalisation globale (qq ps) de la température électronique (énergie électronique) et de la température du réseau atomique (énergie du réseau). Par la suite, pour des durées dépassant la picoseconde, le transfert énergétique est géré par l'équation de la chaleur dont un exemple de résolution et d'application aux procédés nanosecondes est donné au chapitre 2.

*(c) Discussion :*

Comme nous l'avons décrit précédemment, la durée ultra brève de l'interaction femtoseconde nous permet de mettre en évidence des effets propres au matériau dont les temps caractéristiques sont tels, qu'ils deviennent invisibles lors d'impulsion laser de type nanoseconde. Expérimentalement, cette interaction femtoseconde, peut dans certaines conditions de fluence être responsable d'un processus d'arrachement collectif de matière processus appelé ablation. Ce modèle ne peut à lui seul expliquer le phénomène très complexe de l'ablation [12]. Par contre, en observant le graphe donnant les durées caractéristiques mises en jeu dans l'interaction rayonnement matière fig. 5.2, on peut voir que l'ablation, quand elle a lieu, se produit tardivement de 1 à 100 ps après l'impulsion laser suivant l'intensité du rayonnement utilisé [1,5,16]. Si notre modèle n'est pas en mesure de prévoir la quantité de matière ablatée ou les phénomènes responsables de ce départ collectif, il décrit par contre a priori correctement l'état énergétique du Si juste avant le phénomène d'ablation.

Dans l'expérience qui suit, nous allons comparer la distribution de l'énergie au sein du Si juste avant l'ablation (calculée à l'aide de notre modèle), avec la mesure expérimentale de la zone ablatée. Si la distribution de l'énergie au sein du silicium est responsable de l'ablation, on doit pouvoir corrélérer la dimension de la zone ablatée et une dimension caractéristique de la distribution énergétique. Dans le cas contraire cela mettrait en évidence une intervention du milieu extérieur dans le processus d'ablation avec, par exemple, un effet de plasma résultant de la matière ablatée sur le silicium. En comparant différents milieux ambiants (Vide, Air, Eau) on peut être en mesure de conclure de l'importance ou non jouée par le milieu extérieur sur le phénomène d'ablation.

### 5.3.4 Application de notre modèle à la compréhension du processus d'ablation du silicium dans différents milieux (Vide, Air, Eau).

(a) *Mesure expérimentale du rayon de la zone ablatée.*

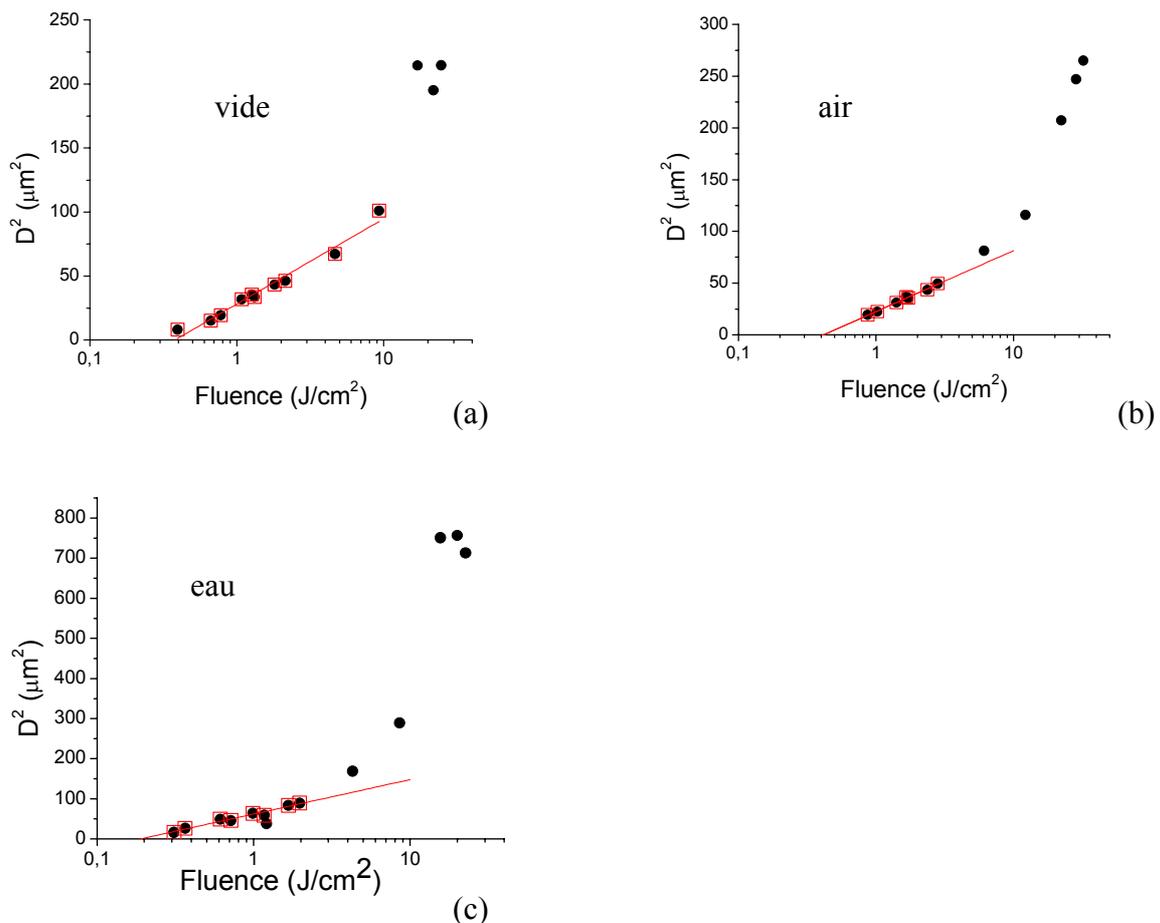
Nous avons procédé à des tests d'ablation sur des cibles de silicium, à l'aide d'un laser dont les propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	
Longueur d'onde	800 nm (Variable de 760 nm à 820 nm)
Énergie de l'impulsion	max = 1.00 mJ @ 1kHz
Temps de l'impulsion	≈ 120 fs
Diamètre du faisceau à la sortie	7 mm

**Tableau 5.2** Caractéristiques du laser Spectra-Physics

Afin de déterminer le plus précisément possible les seuils d'ablation dans les différents milieux, il nous faut absolument contrôler le plus précisément possible, le rayon du faisceau laser au point de focalisation. Pour cela, il a été porté une attention toute particulière sur d'une part la mesure par la méthode du couteau (décrite au chapitre 2) du rayon en  $1/e^2$  du faisceau laser au profil gaussien et d'autre part sur la mise au point sur la cible de Si en particulier lorsque l'on travaille en milieu aqueux où une défocalisation due au changement d'indice perturbe la mise au point. Le profil du faisceau est gaussien de rayon en  $1/e^2$  :  $r_0 = 4.1 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ . Les tests d'ablation ont lieu dans trois environnements différents. (i) Sous vide : avec une pression résiduelle de  $6,3 \times 10^{-3}$  mbar, (ii) dans l'air, et (iii) dans l'eau déionisée. Les différentes zones ablatées sont mesurées par microscopie électronique. Tous les tests sont effectués à

relativement faible énergie ( $< 0.25 \mu\text{J}$ ), de façon à éviter les phénomènes de décharge optique ou de filamentation dans les milieux ambiants qui perturberaient la forme des cratères formés. Tous les détails sur le procédé expérimental sont disponibles en référence [23] La détermination des caractéristiques du phénomène d'ablation, se fait en étudiant l'évolution du carré du diamètres du cratère ablaté  $D^2$  en fonction du logarithme de la fluence. Les courbes obtenues dans les différents milieux sont décrites en figure 5.13 (a), (b) et (c).



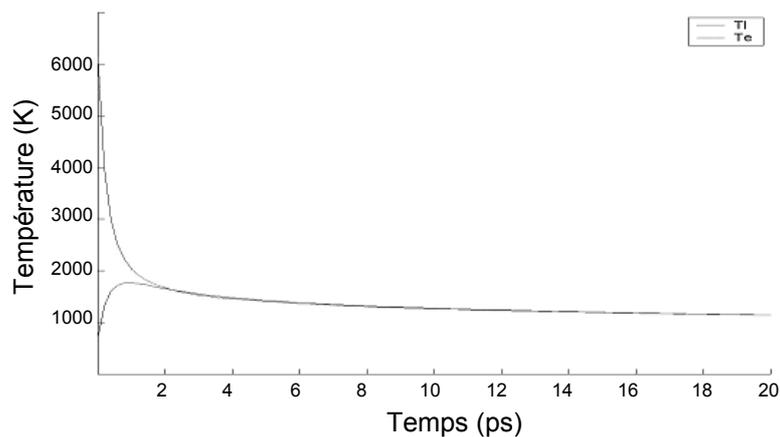
**Fig. 5.13** Évolution du diamètre au carré du cratère ablaté en fonction de la fluence du faisceau laser incident. (a) : dans le vide, (b) : dans l'air, (c) : dans l'eau [31].

Pour les fluences relativement faibles, on peut constater dans ces diagrammes semi-logarithmiques une dépendance linéaire entre  $D^2$  et  $F$ , avec des seuils d'ablations (définies par la fluence correspondant au diamètre ablaté nul) relativement semblables dans les trois milieux et très proches de ceux disponibles dans la littérature [24-25]. La pente de la droite donne le rayon gaussien du faisceau laser. L'écart à la linéarité s'effectue à fluence d'autant plus élevée

que le milieu extérieur passe du vide à l'air puis à l'eau. Le rôle joué par le milieu extérieur sur le phénomène d'ablation semble alors indéniable sans pour autant qu'il ne soit évident d'en connaître ses mécanismes. Si le comportement linéaire de la dépendance  $D^2=f(\ln F)$  est caractéristique de l'interaction entre un faisceau gaussien et un matériau, il doit être possible en utilisant le modèle double température, de retrouver un tel comportement sur une température représentative du réseau cristallin.

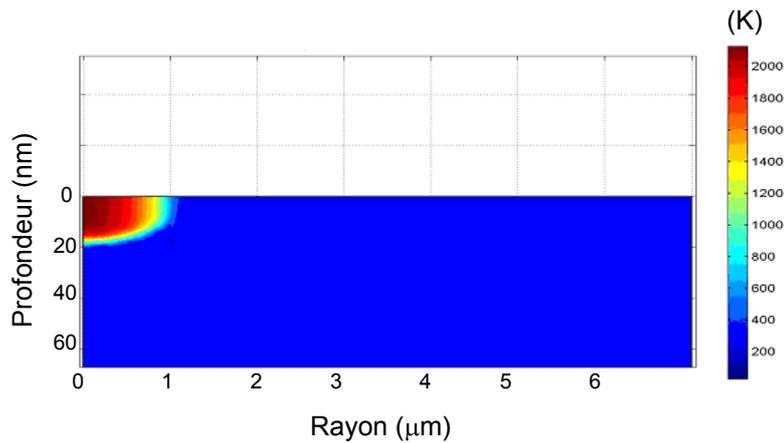
*(b) Calcul numérique de la distribution énergétique et mise en évidence d'une grandeur caractéristique.*

L'ablation se produit relativement tard (entre 1 et 100 picosecondes) après la fin de l'impulsion laser. A cet instant, les températures électronique et du réseau sont identiques : le matériau est thermalisé Fig. 5.14.



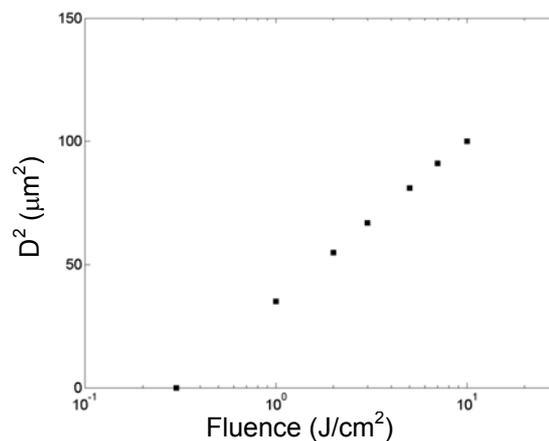
**Fig. 5.14 :** Évolution des températures électronique et du réseau au centre ( $r = z = 0$ ) en fonction du temps pour une impulsion laser initiale de 120 fs à la fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ .

L'état énergétique du matériau dans le cadre de notre modèle est caractérisé par sa température. Il est possible pour différentes fluences connaissant le champ de température Fig. 5.15, de suivre le rayon correspondant à une température donnée.



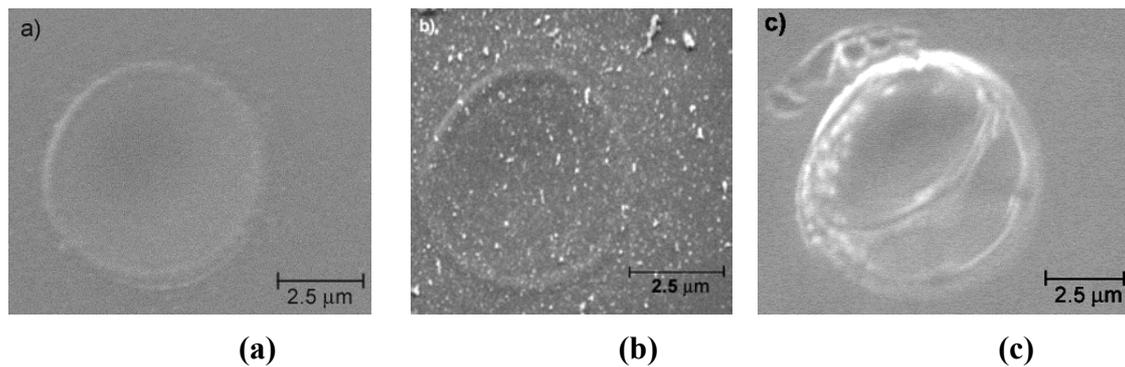
**Fig. 5.15** Champ de température dans le Si après 10 ps d'une impulsion de 120 fs et d'une fluence de 200 mJ/cm<sup>2</sup>.

On peut alors calculer numériquement l'évolution du diamètre correspondant à cette isotherme en fonction de la fluence selon la relation :  $D^2 = f(\ln F)$ . Le diagramme 5.16, montre une quasi parfaite linéarité entre le carré du diamètre et le logarithme de la fluence. La température choisie correspond à  $1.2 T_{fusion}$  pour le Si, cette température est déterminée de façon à donner une fluence seuil voisine des fluences notées expérimentalement (0.25 J/cm<sup>2</sup>). Les résultats de notre modèle numérique, confirment l'hypothèse que dans les limites d'une fluence suffisamment faible, l'ablation ne dépend que de l'interaction entre rayonnement et matière, lors de ce régime linéaire le milieu ambiant n'intervient pas.



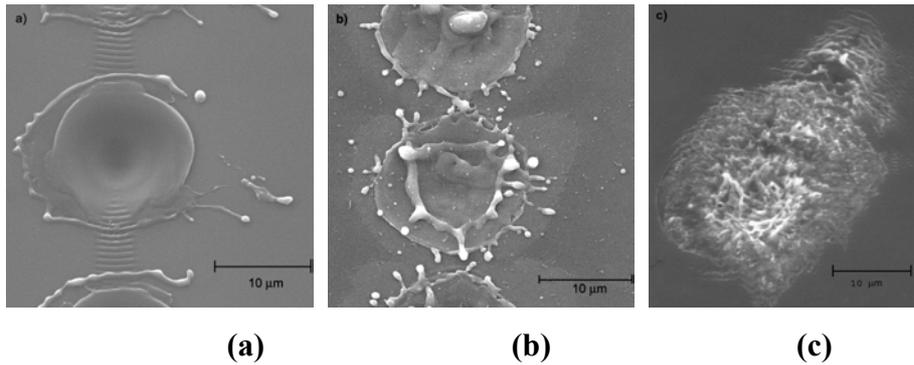
**Fig. 5.16** Tracé du diamètre au carré correspondant à l'isotherme  $1.2 T_{fusion}$  en fonction de la fluence du rayonnement incident à partir des résultats de notre modèle numérique.

Cette hypothèse est encore confirmée par l'aspect des cratères formés, on peut vérifier sur les images M.E.B, que cet aspect est, dans le cadre de ce régime linéaire, très semblable et ce quelque soit le milieu ambiant (vide, air, eau) Fig. 5.17 (a), (b), et (c).



**Fig. 5.17** Aspect des cratères pour une fluence de  $1 \text{ J/cm}^2$  correspondant au régime linéaire dans différents milieux ambiants : (a) : vide, (b) : air, (c) : eau.

Par contre, pour des fluences plus élevées, la relation  $D^2 = f(\ln F)$  entre clairement dans un régime non linéaire, la fluence limite caractérisant le passage linéaire/non linéaire dépend nettement du milieu ambiant entourant la cible de Si. Notre modèle ne prenant pas en compte le milieu extérieur, il n'est pas possible numériquement de mettre en évidence une telle discontinuité de comportement. Il semble en effet logique d'émettre l'hypothèse que le milieu extérieur intervient lors du mécanisme d'ablation pour les fluences relativement plus élevées. Le plasma formé aux alentours de la cible de Si possède une durée de vie de quelques microsecondes, ce plasma peut pour des fluences relativement élevées chauffer fortement la surface du Si et amplifier le phénomène d'ablation. Ce plasma est d'autant plus confiné au voisinage de la surface ablatée que le milieu extérieur est dense, ce qui expliquerait un seuil linéaire/non linéaire différent pour les trois milieux étudiés. Il faut d'autre part noter qu'il existe un phénomène de décharge optique dans l'eau pour des fluences voisines de celles utilisées [26]. Il résulte de ce phénomène complexe [26] une onde de pression capable de participer activement à l'ablation de la cible. Il est en effet visible sur les images MEB des surfaces de Si pour ces fluences relativement élevées, qu'un mécanisme différent intervient pour les trois milieux ambiants Fig. 5.18 (a), (b), (c).



**Fig. 5.18** Aspect des cratères pour une fluence de  $20 \text{ J/cm}^2$  correspondant au régime non linéaire dans différents milieux ambiants : (a) : vide, (b) : air, (c) : eau.

L'effet de « splash » visible sur la figure (b) résulte de l'effet thermique du plasma sur la surface, alors que sur la figure (c), il est visible qu'un mécanisme différent intervient, il est probable qu'un effet d'arrachement résultant des fortes pressions dans le plasma au voisinage de la surface participe alors au phénomène d'ablation.

## 5.4 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre développé un modèle numérique basé sur le concept classique de la double température, en prenant en compte les spécificités de l'interaction métal rayonnement et semi-conducteur rayonnement dans le cadre particulier des impulsions laser femtosecondes. L'extrême mobilité des électrons chauds dans les métaux nobles, nous a amené à prendre en considération une propagation de l'énergie au sein même du terme source. Le modèle ainsi formé, a été comparé avec succès aux résultats expérimentaux sur les mesures de réflectivité effectuéé par Brorson et al.

Dans le cas d'un semi-conducteur soumis à un rayonnement suffisamment intense, nous avons modélisé les mécanismes complexes de création de porteurs libres et de transport énergétique en deux étapes distinctes. Les résultats fournis par ce modèle, nous ont permis d'interpréter la rupture de comportement du diamètre du cratère ablaté sur une cible de silicium en fonction de la fluence du rayonnement incident, ces résultats mettent en évidence le rôle important joué par le milieu extérieur lors du phénomène d'ablation. Ce modèle simple décrit dans ce chapitre vient s'intégrer à un ensemble d'outils que nous avons mis en œuvre pour maîtriser la physique du phénomène complexe de l'ablation fs. Le domaine de fluences que

nous avons exploré ici n'est pour l'instant décrit par aucun modèle théorique, il s'agit pourtant pour nous de fluences importantes puisqu'elles permettent d'obtenir après ablation la création de nanoparticules. Mais, alors que nous commençons à maîtriser expérimentalement l'ablation et la création de nanoparticules dans les milieux aqueux, il nous faut développer des modèles simples utilisables ponctuellement afin de séparer les rôles respectifs joués par le solide, le plasma et le milieu extérieur lorsque cette ablation ne se fait pas dans le vide.

D'autre part, le modèle complet incluant le l'aspect thermique décrit au chapitre 2, peut nous permettre de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la formation d'une zone thermiquement affectée (HAZ) [33] lors des interactions entre laser et matériaux pour des durées allant de la nanoseconde à la femtoseconde. Ces HAZ, souvent indésirables, jouent pour les procédés laser en microélectronique un rôle fondamental.

## Références :

- [1] P. Lorazo, L. Lewis, M. Meunier, Phys. Rev. Lett. **91**, 225502-1 (2003)
- [2] A.V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, J.H.T. Luong, J. Phys. Chem. B **197**, 4527 (2003)
- [3] A.V. Kabashin, M. Meunier, J. Appl. Phys. **94** (2003)
- [4] E.G. Gamaly, A.V. Rode, B. Luther-Davies and V.T. Tikhonchuk, Phys. Plasmas **9**, 949 (2002)
- [5] D. Perez, L.J. Lewis, Phys. Rev. Lett. **89**, 255504 (2002).
- [6] T.E. Itina, F. Vidal, P. Delaporte, M. Sentis, Appl. Phys. **A00**, 1-4 (2004).
- [7] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, T.L. Perelman, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **66**, 776 (1974).
- [8] S.S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde, E. Matthias. Appl. Phys. A **69**, S99-S107 (1999).
- [9] D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2000)
- [10] S.-S. Wellershoff, J. Güdde, J. Hohlfeld, J. Müller, E. Matthias, Proc. SPIE **3343**, 378 (1998).
- [11] J. Hohlfeld, Ph.D. thesis, Freie Universität Berlin, Verlag für Wissenschaft und Forschung, Berlin. (1998).
- [12] J. F. Ready, D. F. Farson, *LIA Handbook of Laser Materials Processing* Springer-Verlag and Heidelberg GmbH & Co.: Berlin, (2001).
- [13] S.D. Brorson, J.G. Fujimoto, E.P. Ippen, Phys. Rev. Lett. **59**, 1962, (1987).
- [14] Tae Y. Choi and Costas P. Grigoropoulos, J. of Appl. Phys. **92**, 4918, (2002).
- [15] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tunnermann, Appl. Phys. A **63**, 109 (1996).
- [16] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, Phys. Rev. B **61**, 2643 (2000).
- [17] A. Hache and M. Bourgeois, Appl. Phys. Lett. **77**, 4089 (2000).
- [18] A. Gambirasio and M. Bernasconi. Phys. Rev. B **61**, 8233 (2000).
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., Wiley, New York (1996).
- [20] H. M. van Driel, Phys. Rev. B **35**, 7163, (1990)
- [21] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic, New York, (1985).
- [22] D. Agassi, J. Appl. Phys. **55**, 4376 (1984).
- [23] M. Meunier, B. Fissette, A. Houle, A.V. Kabashin, S. V. Broude, P. Miller, Proc. SPIE **4978** 169. (2003)
- [24] J. Bonse et. al. Appl. Phys. A **74**, 19 (2002).
- [25] A. Cavalleri et. al. J. Appl. Phys. **85** (1999) 3301
- [26] A. Vogel, J. Noack, K. Nahen, D. Theisen, S. Busch, U. Parlitz, D.X. Hammer, G.D. Noojin, B.A. Rockwell, R. Birngruber, Appl. Phys. B **68** (1999) 271.
- [27] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, and J. G. Fujimoto and G. L. Eesley, Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987).

- [28] P.M. Norris, A.P. Caffrey, R.J. Stevens, J.M. Klopff, A.N. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 400 (2003)
- [29] B. Huttner and G. Rohr, *Appl. Surf. Sci.* **103**, 269 (1996)
- [30] B. Huttner and G. Rohr, *Appl. Surf. Sci.* **126**, 129 (1998)
- [31] S. Besner, J-Y. Degorce, A.V. Kabashin, M. Meunier soumis et accepté *Appl. Surf. Sci.* (2004)
- [32] F. Abelés, *Advanced Optical Techniques*, p. 114, ed. A.C.S. Van Heel North Holland, Amsterdam (1967)
- [33] Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczkiewicz, and R. Fortunier, *Appl. Phys Lett.* **80**, 3886 (2002).

**Publication et conférence sur ce sujet :**

**Appl. Surf. Sci (2004)**, Article soumis et accepté.

Influence of ambient medium on femtosecond laser processing of silicon,  
S. Besner, J-Y. Degorce, A.V. Kabashin, M. Meunier

**EMRS (2004), Stasbourg**

Modeling the femtosecond laser beam waist size dependence of ablation threshold.  
J.- Y. Degorce, S. Besner, A. V. Kabashin, M. Meunier

**Photonics north (2004), Ottawa**

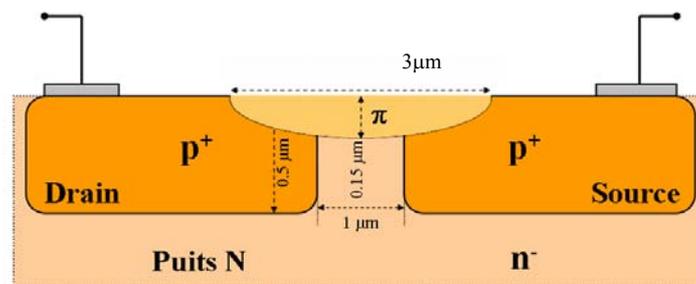
Femtosecond laser-based processing of metals in different ambient media  
S. Besner, J.- Y. Degorce, A. V. Kabashin, M. Meunier

**Proc. SPIE (2004)**

Femtosecond laser-based processing of metals in different ambient media  
S. Besner, J.- Y. Degorce, A. V. Kabashin, M. Meunier

## Conclusion générale et perspectives d'avenir

Le projet numérique sur le sujet LTRIM, était de construire un modèle capable de décrire l'intégralité du procédé laser de fabrication d'une résistance de haute précision depuis l'arrivée des photons du rayonnement incident sur le dispositif électronique jusqu'à l'obtention finale de la résistance. Cette résistance (Fig 1) est matérialisée par lien ( $\pi$ ) entre drain et source, ce lien est formé par une diffusion de dopants lors d'un recuit laser focalisé en phase liquide. La problématique de ce procédé résidait essentiellement dans le contrôle spatial et temporel de la zone  $\pi$ , thermiquement affectée par l'impulsion laser.



**Fig. 1** Schéma du dispositif électronique LTRIM après traitement laser. La résistance formée est matérialisée par le domaine  $\pi$ .

Le projet a été mené à son terme. Pour cela, nous avons développé trois modèles numériques capables de décrire complètement la dynamique hors équilibre des phénomènes de transport dans un solide absorbant soumis à un rayonnement laser pulsé.

La compréhension de la physique du procédé et la modélisation complète nous a demandé au préalable, comme cela est généralement le cas dans un problème de modélisation, une étude analytique complète, de façon à dégager les paramètres fondamentaux de l'excitation laser et de les relier aux grandeurs caractéristiques du procédé (dimensions, durées, températures). Cette modélisation analytique s'est révélée très pertinente puisqu'elle nous a permis de dégager une grandeur combinée  $I\tau^{1/2}$  parfaitement adaptée aux procédés laser nanoseconde. Les relations analytiques ont été confrontées avec succès aux mesures expérimentales.

J'ai, par la suite, abordé la partie de modélisation numérique avec, comme objectif, de décrire au plus près le procédé laser de fabrication de la résistance par diffusion de dopant ( $\pi$ ). Le contrôle numérique de ce procédé repose sur une connaissance, aussi précise que possible, du champ de température et de la dynamique d'évolution du domaine fondu. Le premier modèle développé est par conséquent naturellement un modèle capable de calculer la dynamique du champ de température au sein du composant électronique. Ce modèle original, ne nécessite pas d'algorithme de recherche d'interface solide/liquide, ce qui permet une grande économie de temps de calcul (donnée essentielle pour une modélisation de procédé). Les taux de chauffage et de refroidissement étant très élevés ( $> 10^9$  K/s), il s'est avéré essentiel de prendre en compte la cinétique du changement de phase. Pour valider ce modèle, nous l'avons confronté avec succès à des mesures de réflectivités transitoires capables d'évaluer la dynamique du domaine fondu.

Le champ de température connu, il fallait être capable de modéliser la dynamique de diffusion des dopants dans le domaine fondu. Le défi principal de cette partie résidait dans la modélisation 3-D d'un problème qui, contrairement au précédent, ne possède pas de symétrie cylindrique. Une analyse physique de la distribution de dopant et une résolution par développement limité m'a permis de contourner la difficulté. Une résolution des équations de diffusion couplées aux équations du modèle thermique, nous a donné la distribution spatiale 3-D des dopants au sein du composant électronique. Cette distribution a été comparée avec succès aux mesures expérimentales, par gravure sélective, des profils de concentration. Ces mesures ont été effectuées par Yougui Liao.

La distribution de dopant étant totalement déterminée numériquement, il restait à vérifier le comportement électrique du nouveau dispositif résistif formé. A partir de la distribution spatiale des dopants, Jean-Numa Gillet a construit un modèle électrique permettant de calculer les caractéristiques électriques de la résistance formée. Les courbes courant/tension déterminées numériquement et comparées aux mesures électriques sur la résistance réelle, valident la totalité de la chaîne de modèles destinés à reproduire numériquement le procédé laser.

Les différents modèles utilisés ont été présentés dans de nombreuses conférences et proceedings, et ont permis la publication de cinq articles. Le contrôle in situ de ce procédé devrait d'autre part permettre le dépôt d'un brevet. La recherche se poursuit actuellement tant

d'un point de vue expérimental que théorique : contrôle expérimental du procédé laser (entente de confidentialité), modélisation de l'injection de charges dans les composants électroniques environnants, modélisation de la création de défauts...

Les investigations effectuées sur ce composant électronique nous ont permis d'autre part de développer des expertises dans des domaines de recherche connexes et plus théoriques. J'ai ainsi mis au point un modèle complet permettant de calculer la distribution d'espèces minoritaires dans des procédés de recuits rapides en phase liquide prenant en compte les phénomènes de diffusion et de ségrégation. Le phénomène de ségrégation étant fortement fonction de la cinétique du changement de phase, nous avons développé une méthode permettant de faire une mesure, à partir d'un profil de dopant, de la valeur du coefficient de ségrégation hors équilibre. Cette méthode, ainsi que l'équation de diffusion-ségrégation ont été confrontées avec succès à l'expérience à partir de mesures SIMS sur des profils de dopants (As et In) après implantation ionique et recuit laser. Nous pouvons actuellement appliquer ce modèle aux techniques de recuit par laser excimer utilisées dans le dopage de surface (shallow doping). Ce modèle peut également servir à contrôler les distributions de dopants aux voisinages de surfaces dont les propriétés optiques ont été modifiées à la suite de l'extrême concentration des dopants. Ces techniques sont destinées à développer l'optique intégrée sur le silicium.

A cause des contraintes expérimentales extrêmement particulières que nous impose le procédé, nous pouvons mettre en évidence des structures périodiques inédites se développant à l'interface entre le Si et le SiO<sub>2</sub>. Nous étudions actuellement l'origine de ces structures et devrions publier prochainement sur ce sujet. De façon plus générale, nous essayons de comprendre les mécanismes de création de ces instabilités de façon à pouvoir les contrôler et les utiliser pour fabriquer, par exemple, des microcapteurs.

Dans le but d'apporter un support théorique au développement expérimental des procédés laser femtosecondes dans notre laboratoire (LPL), nous avons cherché à utiliser l'expertise développée sur les phénomènes de transport en régime nanoseconde, pour essayer de mieux comprendre les différents transports (électronique, thermique) dans les tous premiers temps de l'interaction entre rayonnement et matière lors d'impulsion laser ultrabrèves (femtoseconde). Nous avons pour cela utilisé le modèle double température [Anisimov et al. 1974], en essayant de contrôler : (i) le transport électronique, dans le cas de l'interaction entre rayonnement et métal, et, (ii) la création de porteurs libres, pour

l'interaction entre rayonnement et semi-conducteurs. Les modèles ont été évalués expérimentalement avec des mesures de réflectivité transitoires (i) et de diamètres de zones thermiquement affectées (ii). Ce modèle s'inscrit dans le cadre très vaste de la modélisation de l'interaction rayonnement matière en régime ultra bref, régime pour lequel il est actuellement difficile de pouvoir décrire l'ensemble des phénomènes observés, tant le caractère multiparamétrique de ce régime rend les tentatives de modélisations globales extrêmement ardues. Néanmoins, dans le cadre restreint pour lequel notre modèle a été conçu, les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

Notre laboratoire a développé depuis quelques années déjà une véritable expertise dans le domaine très vaste de l'ablation fs sur des sujets de pointe tant expérimentaux que théoriques tels que : l'ablation de cibles dans différents milieux ambiants et le contrôle en solution des dimensions des nanoparticules ablatés [Kabashin et al., Sylvestre et al], la modélisation de l'ablation à l'aide de la dynamique moléculaire [Lorazo et al., Pérez et al.]. Le modèle décrit dans le chapitre 5 de cette thèse, vient s'intégrer dans l'ensemble des outils que nous avons mis en œuvre pour maîtriser la physique du phénomène complexe de l'ablation fs. Nous souhaitons en particulier séparer les rôles joués par le solide, le plasma et le milieu extérieur lorsque cette ablation ne se fait pas dans le vide. Nous commençons à maîtriser expérimentalement l'ablation et la création de nanoparticules dans les milieux aqueux, il nous faut à partir de mesures expérimentales (imagerie, mesure spectrale, mesure de pression...) développer les modèles théoriques pour mieux appréhender la physique très complexe de ces systèmes totalement hors équilibre. A moyen terme, le contrôle des dimensions des nanoparticules formées, va nous permettre de développer des collaborations multidisciplinaires passionnantes avec d'autres domaines scientifiques : Chimie, Biologie, Pharmacie ...

## Résumé

Je présente dans cette thèse un ensemble de modèles tant analytiques que numériques destinés à décrire la dynamique hors équilibre des phénomènes de transport dans un solide absorbant irradié par un laser pulsé (ns et fs). Bien que ces modèles soient parfaitement généralisables à d'autres types d'interactions rayonnement-matière, ils sont, pour une part importante de cette thèse, utilisés dans le but de modéliser un procédé laser industriel original de fabrication d'une résistance de haute précision (compatible CMOS). Depuis le rayonnement incident, jusqu'au comportement électrique de la résistance fabriquée, la totalité du procédé est modélisée. Dans un premier temps, une description analytique originale d'un problème sans solution exacte (problème de Stephan), permet de déduire les paramètres essentiels décrivant un recuit laser en phase liquide. Puis, grâce à une description numérique des transports énergétiques avec changement de phase et des transports d'espèces minoritaires (dopants), je calcule la distribution transitoire de température au sein du matériau et les profils de concentration des dopants lors d'un recuit laser en phase liquide. La précision des calculs numériques est évaluée expérimentalement grâce à des mesures transitoires de réflectivité et des mesures de concentration dans le dispositif. L'effet de la ségrégation hors équilibre sur les profils de dopants est particulièrement étudié et le comportement original de l'indium lors d'un recuit laser est mis en évidence. Enfin, dans le but de contrôler les différents transports (électronique, thermique) dans les premiers instants de l'interaction entre rayonnement et matière lors d'impulsions laser (fs), j'ai développé des modèles basés sur la double température, décrivant la création de porteurs libres dans le cas du Si et le transport balistique d'énergie par électrons pour les métaux nobles. Les modèles sont validés par des mesures expérimentales de réflectivité et de domaines thermiquement affectés.

**Mots clés** : Phénomènes de transport, diffusion, ségrégation, changement de phase, femtoseconde, hors équilibre, double température, procédé laser, électrons balistiques.

---

## Abstract

In this thesis, I develop a comprehensive system of numerical as well as analytical modeling of non-equilibrium dynamics of transport phenomena in an absorbing solid, induced by pulsed laser radiation (ns and fs). Although these models can be generalized to be applied to other fields of the laser-solid interaction, most of this work is inspired by the attempt of analyzing and controlling the laser trimming process of a high precision resistance, in analog CMOS-compatible circuits. From the initial laser shot on the device, to the electrical behaviour of the fabricated resistor, the entire laser-induced fabrication process is modeled. First, an original analytical description of the unresolved melting problem with moving boundary conditions (Stephan problem) brings us the relevant parameters (dimensions and durations) describing the laser annealing-process. Then, according to a numerical modeling of the non-equilibrium dynamics of the energy-and-impurity species transport with a phase change, I deduce both transient temperature distribution and dopant profile within the material. The validity of the numerical calculations is assessed by comparison with transient reflectivity and dopant profile (by selective etching) measurements. The effect of non-equilibrium segregation on dopant profiles is particularly examined, and the unique behaviour of indium in a laser annealing process is highlighted. Finally, in the purpose of controlling free carrier and heat transport in ultrafast (fs) regime, I develop, on the basis of a two-temperature model, a comprehensive numerical modeling, which depicts the creation of free carriers in silicon and ballistic-electron-energy transportation for noble metals. The numerical calculations are compared with experimental measurements of the transient reflectivity and heat affected zone dimensions.

**Keywords** : Transport phenomena, diffusion, segregation, phase transitions, femtosecond laser, non equilibrium phenomena, two-temperature model, laser processing, ballistic electrons.