

ÉCOLE DOCTORALE *énergie, matériaux, sciences de la terre et de l'univers*  
Laboratoire CEMHTI – UPR3079 CNRS /Laboratoire Conception et Systèmes (électronique, signaux et informatique)

THÈSE EN COTUTELLE INTERNATIONALE présentée par :

**Najoua ZAYYOUN**

soutenue le : 10 octobre 2019

pour obtenir le grade de :  
**Docteur de Université d'Orléans  
et de l'Université Mohammed V de Rabat**

Discipline/ Spécialité : Physique « Sciences des Matériaux »

**Optimisation et modélisation du détachement de  
couches minces de silicium par contrainte  
thermique avec ou sans guidage de la fracture :  
application au photovoltaïque**

THÈSE dirigée par :

**NTSOENZOK Esidor  
LAANAB Larbi**

Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI – CNRS  
Professeur, Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat

RAPPORTEURS :

**MIGAN-DUBOIS Anne  
REGULA Gabrielle**

Professeur, Université Paris IV  
Maître de Conférences HDR, Université d'Aix-Marseille

JURY :

**MILLON Eric  
MIGAN-DUBOIS Anne  
REGULA Gabrielle  
Mangelinck-Noël Nathalie  
MAZEN Frédéric  
ULYASHIN Alexander  
NTSOENZOK Esidor  
Larbi LAANAB**

Professeur, Université d'Orléans, Président du jury  
Professeur, Université Paris IV  
Maître de Conférences HDR, Université d'Aix-Marseille  
Directrice de recherche CNRS, Université d'Aix-Marseille  
Ingénieur chercheur, CEA – Grenoble  
Senior Researcher, SINTEF, Norvège  
Professeur, Université d'Orléans  
Professeur, Faculté des sciences de Rabat, Maroc

# *Remerciement*

Cette thèse est le fruit d'un travail long et difficile qui a été réalisé grâce à l'aide de nombreuses personnes. J'aimerais ici exprimer toute ma reconnaissance à toutes ces personnes qui m'ont apporté une aide tant scientifique que morale pour un bon aboutissement de cette thèse.

J'aimerais tout d'abord adresser mes chaleureux remerciements et une vive reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, Esidor NTSOENZOK et Larbi LAANAB. Merci de m'avoir donnée l'opportunité de faire cette thèse et pour la confiance que vous m'avez accordée tout au long de cette thèse. Merci pour votre disponibilité et pour les précieux conseils dont j'ai pu bénéficier de votre part. Merci de m'avoir aidée à me construire en tant que chercheur. Merci à toi Esidor NTSOENZOK de m'avoir rendu plus autonome, plus critique. Merci pour ton temps, ta gentillesse et de m'avoir aidée à résoudre mes problèmes administratifs et surtout financiers. Merci pour la relecture et l'amélioration que tu as apportée sur mon manuscrit. Merci à Larbi LAANAB de m'avoir formée et soutenu tout au long de ce travail. Merci pour tes encouragements, ta grande gentillesse, ta bonne humeur et pour tes blagues.

Je me dois aussi de remercier mon co-directeur de thèse, Boujemaâ JABER. Merci de m'avoir donnée l'opportunité de travailler au CNRST et de m'avoir encouragée tout au long de ce travail. Merci beaucoup pour ton temps, surtout dans la première année de ma thèse. Merci pour ton enthousiasme et merci pour tous les conseils scientifiques et techniques que vous m'avez donnés.

Je tiens à remercier Gabrielle REGULA, Anne MIGAN-DUBOIS et Lahoucine BAHMAD pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ma thèse. Je remercie également les membres de mon jury de soutenance, Eric MILLON, Nathalie MANGELINCK, Frédéric MAZEN, Alexander ULYASHIN pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui ont apporté leur précieuse contribution à ce travail : je remercie Alexander ULYASHIN, Amin SHAHRESTANI AZAR et Mohammed MHAMDI de SINTEF, à Oslo, Abdelilah SLAOUI, Pierre BELLANGER et Stéphane ROQUES d'iCube, à Strasbourg. Merci à tous pour leur accueil chaleureux et pour leur grande disponibilité pour répondre à mes questions. Merci également à Fabienne WARMONT de l'ICMN, à Orléans, de m'avoir aidée et formée à la technique de profilomètre optique.

J'aimerais adresser mes sincères remerciements à tous les membres du CEMHTI, plus particulièrement à Emmanuel DEBILBAO pour les discussions enrichissantes et pour les conseils et les aides scientifiques qu'il a pu me fournir pour ma thèse. J'exprime ma reconnaissance à Mohamed-Ramzi AMMAR pour son professionnalisme, sa disponibilité, sa gentillesse et je le remercie de m'avoir non seulement initiée et formée à la technique de spectroscopie RAMAN, mais également pour son aide à l'interprétation des résultats. J'adresse

également mes remerciements à Jean-Philippe BLONDEAU, Emmanuel VERO, Cécile GENEVOIS, Thierry SAUVAGE, Olivier WENDLING, Hélène LECOQ, et Aurélien BELLAMY pour le temps que vous avez consacré à mes travaux. Je tiens aussi à remercier Jérôme JOSEPH, Jean-Paul TRASBOT, Pascal DOM et Emmanuel BRIAUD pour leur aide précieuse lorsque j'en ai eu le besoin. Je remercie également Marie-France ROUILLIER pour le temps qu'elle a consacré à résoudre mes problèmes administratifs.

Je remercie chaleureusement mes chers collègues de CEMHTI, avec qui j'ai eu de nombreux bons moments et discussions intéressantes. Merci à Timothée, Sylvia, Keltouma, Jacques, William, Chenwei et Yasmina pour leur sympathie et leur bonne humeur. Un grand merci également à Eddy qui a rendu la dernière année de ma thèse encore plus sympathique. Merci pour ta gentillesse et tes conseils et merci surtout pour ton grand soutien moral durant la rédaction de ce manuscrit. Tu es une personne exceptionnelle.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes incroyables que j'ai rencontrées à Orléans. Merci à Fatima, Yassine, Mehdi, Salah et Mouad pour leur gentillesse, leur amitié et leur bonne humeur qui ont fait de certains weekends des moments très agréables et mémorables. J'aimerais bien évidemment remercier Zineb avec qui j'ai pu partager les bons et les mauvais moments inoubliables. Merci pour ton incroyable générosité, ta patience et ta bonne humeur. Merci pour les discussions scientifiques et pour le soutien que tu m'as apporté ces deux dernières années de ma thèse. Tu es une personne géniale, reste comme tu es.

Un grand merci à toute l'équipe de CNRST, pour leur accueil, leur générosité et leur bonne ambiance. Je remercie Rabab, Hind, Asmae, Naima et Laila avec qui j'ai pu partager des bons moments et des discussions très souvent enrichissantes. Merci pour leur amitié et leur bonne humeur. Je remercie plus particulièrement Mouad pour son aide, sa gentillesse, sa disponibilité et pour les nombreuses discussions scientifiques.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Imane, Khadija et Aicha, pour leur amitié, leur gentillesse, leur grande générosité et leur bonne humeur.

Je remercie chaleureusement mes très chers amis, Fouad, Mounir, Saad, Walid, Alaoui et sa femme Salma, pour leur amitié, leur encouragement, leur bonne humeur, leur gentillesse et leur respect. Les amis de la première heure qui sont encore là pour moi. Vous êtes des personnes merveilleuses. On a partagé tellement de belles choses, des moments de joie et de *nachat* inoubliables. Merci mes amis pour *lwnassat* et pour ces moments de fous rires. Merci à mon pote Fouad pour les discussions scientifiques intéressantes que nous avons pu avoir autour d'un café et pour tout le soutien que tu m'as apporté durant la rédaction.

J'aimerais bien évidemment remercier Simo, qu'il a été un modèle, une source d'inspiration et de courage, il m'a toujours soutenu. Merci pour tes conseils, ta disponibilité, ta patience et pour l'amour et le soutien exceptionnel que tu m'as apporté tout au long de ce travail de thèse. Ton soutien m'a apporté la motivation nécessaire pour ne jamais baisser les bras. Et comme tu me l'as toujours dit : « لي يصبر لازم ينال ». Je ne saurais jamais te remercier assez pour tout cela.

J'aimerais adresser mes chaleureux remerciements à mes parents pour le soutien sans faille et l'amour inconditionnel que vous m'avez apporté pendant toutes mes années d'études et

tout au long de cette thèse, dans les pires comme dans les meilleurs moments. Merci d'être toujours là quand il faut. Quelle chance j'ai eu de vous avoir comme parents. Que Dieu vous protège et vous garde en bonne santé. Enfin, mes plus profonds remerciements vont à toute ma famille et plus particulièrement à mes sœurs et à mon frère qui sont toujours à côté de moi. Merci pour tout le soutien que vous m'avez apporté à toutes les étapes de ma thèse. Merci à tous pour vos encouragements et votre support infallible.

# Table des matières

Introduction générale .....	9
-----------------------------	---

## Chapitre I : Etat de l'art

Introduction .....	14
--------------------	----

<b>I. Energie photovoltaïque : contexte et généralités.....</b>	<b>14</b>
---	-----------

I.1. Contexte et enjeux .....	14
I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque .....	16
I.3. Les différentes filières du photovoltaïque .....	18
I.3.1. Cellules solaires à base de silicium cristallin .....	18
I.3.2. Cellules solaires en couches minces .....	20

<b>II. Substrats ultra-minces de silicium : Intérêt technologique .....</b>	<b>21</b>
---	-----------

II.1. Méthode conventionnelle de fabrication des substrats de silicium.....	22
II.2. Diminution des coûts de fabrication des cellules solaires à base de silicium cristallin : Voie de la réduction de l'épaisseur des wafers découpés .....	23

<b>III. Procédés et fondamentaux des méthodes de détachement du silicium par contraintes induites .....</b>	<b>25</b>
---	-----------

III.1. Procédés de détachement du silicium par contrainte induite .....	25
III.1.1. SLIM Cut .....	26
III.1.2. Cold Split.....	30
III.1.3. Glue-cleave.....	31
III.1.4. Controlled spalling .....	33
III.2. Principes fondamentaux de la mécanique de la rupture.....	36
III.2.1. Contraintes thermiques .....	37
III.2.1.1. Formule de Stoney .....	39
III.2.2. De la mécanique des milieux continus à la mécanique de la rupture .....	40
III.2.2.1. Eléments de mécanique de la rupture des matériaux fragiles.....	41
III.2.2.2. Fracture à l'équilibre .....	42
III.2.2.3. Dynamique de fracture dans les matériaux fragiles .....	44

<b>IV. Méthode de fabrication des substrats ultra-minces de silicium par Ion-cut.....</b>	<b>50</b>
---	-----------

IV.1. Nucléation des platelets.....	51
-------------------------------------	----

IV.2.	Evolution thermique des défauts générés par l'implantation d'hydrogène .....	52
IV.2.1.	Evolution des défauts hydrogénés .....	52
IV.2.2.	Evolution des platelets .....	53
IV.2.3.	Evolution des microfissures.....	54
IV.3.	Cloques .....	57
IV.4.	Conclusion sur le procédé de détachement par ion-cut.....	58
<b>Conclusion du chapitre.....</b>		<b>60</b>
<b>Références.....</b>		<b>62</b>

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et méthodologies

<b>Introduction .....</b>	<b>68</b>
---------------------------	-----------

### **I. Techniques expérimentales..... 68**

I.1.	Implantation ionique.....	68
I.2.	Microscope Electronique à Balayage (SEM) .....	69
I.3.	Spectroscopie Raman.....	70
I.3.1.	Expériences Raman.....	71
I.4.	Microscopie optique numérique .....	72
I.5.	Profilomètre optique .....	73

### **II. Procédés de détachement des films minces de silicium..... 74**

II.1.	Matériaux utilisés pour le détachement des films minces de silicium.....	74
II.1.a.	Choix du substrat : .....	74
II.1.b.	Choix de la colle : .....	75
II.1.c.	Choix du raidisseur : .....	75
II.2.	Procédé 1 : Détachement des films minces de silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling ».....	75
II.2.1.	Description du procédé 1 .....	75
II.3.	Procédé 2 : Détachement du silicium par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie.....	76
II.3.1.	Description du procédé 2 .....	76

### **III. Modélisation analytique et numérique du détachement du silicium..... 77**

III.1.	Modélisation analytique des contraintes thermiques (silicium vierge).....	78
III.1.1.	Principe .....	78
III.2.	Modélisation numérique des contraintes thermiques (méthode des éléments finis) .....	83
III.2.1.	Principe .....	83
III.2.2.	Conditions aux limites et maillage.....	84
III.3.	Modélisation numérique des contraintes thermiques (Silicium implanté).....	87

III.3.1.	Principe et géométrie .....	87
III.3.2.	Conditions aux limites et maillage.....	87
<b>Conclusion du chapitre .....</b>		<b>90</b>
<b>Références.....</b>		<b>91</b>

## **Chapitre III : Etude du détachement du silicium par contraintes induites sans et avec guidage par implantation d'hydrogène**

<b>Introduction .....</b>	<b>95</b>
---------------------------	-----------

### **I. Modélisation analytique et réalisation expérimentale du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling » .....**

I.1.	Résultats expérimentaux du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling ».....	96
I.2.	Distribution des contraintes thermiques générées dans le silicium lors du refroidissement .	97
I.2.1.	Calcul de la profondeur de détachement du silicium.....	99
I.3.	Etude de l'effet de l'épaisseur du substrat contraignant sur le détachement du silicium.....	101
I.3.1.	Réalisation expérimentale .....	101
I.3.2.	Résultats et discussion .....	101
I.3.2.1.	Résultats expérimentaux .....	101
I.3.2.2.	Résultats analytiques.....	102
I.4.	Etude de l'effet de la nature du substrat contraignant sur le détachement du silicium .....	106
I.4.1.	Réalisation expérimentale .....	106
I.4.2.	Résultats et discussion .....	107
I.4.2.1.	Résultats expérimentaux .....	107
I.4.2.2.	Résultats analytiques.....	109

### **II. Simulation numérique du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling » .....**

II.1.	Simulation des contraintes thermiques permettant le détachement du silicium.....	113
II.1.1.	Simulation de la profondeur de détachement du silicium.....	115
II.2.	Etude de l'effet de la colle sur le détachement du silicium .....	116

### **III. Simulation et réalisation expérimentale du détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites .....**

III.1.	Résultats expérimentaux du détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites.....	122
III.1.1.	Observation de la surface des couches minces du silicium détachées en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites.....	124

III.1.2.	Evolution de la taille des défauts avec la température du recuit (microscope optique et profilomètre optique).....	126
III.2.	Simulation numérique des contraintes thermiques (Silicium implanté) .....	129
III.2.1.	Influence de la taille des fissures sur les contraintes générées dans le silicium .....	129
III.2.1.a.	Distribution des contraintes dans le silicium en présence des fissures .....	129
III.2.1.b.	Evolution de la distribution des contraintes dans le silicium en fonction de la taille des fissures.....	131
III.3.	Mécanisme de détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites .....	134
<b>Conclusion du chapitre .....</b>		<b>137</b>
<b>Références.....</b>		<b>139</b>

## **Chapitre IV : Caractérisation des films ultra-minces de silicium détachés par « Controlled-Spalling » et réalisation de cellules solaires**

<b>Introduction .....</b>	<b>142</b>
---------------------------	------------

### **I. Mesure de contraintes résiduelles dans les films de silicium par spectroscopie Raman.....142**

I.1.	Résultats et discussion .....	143
I.1.1.	Effet de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier .....	144
I.1.2.	Effet de la nature du substrat contraignant .....	146

### **II. Etat de surface des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling ».....148**

II.1.	Aspect général des surfaces post-fractures .....	148
II.2.	Rugosité des surfaces post-fracture .....	150
II.3.	Mécanisme de propagation de la fracture dans le silicium .....	151
II.3.1.	Mécanisme de formation des motifs.....	151
II.3.2.	Vitesse de propagation de la fracture .....	153
II.4.	Etude de la rugosité et de la qualité cristalline des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling ».....	157
II.4.1.	Effet de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier sur la rugosité des films détachés.....	157
II.4.2.	Effet de la nature du substrat contraignant sur la rugosité des films détachés .....	158

### **III. Fabrication des cellules solaires à l'aide de substrats ultra-minces détachés .....**

III.1.	Procédé de fabrication des cellules solaires .....	161
III.1.1.	Echantillons utilisés .....	161



III.1.2. Procédé de fabrication.....	161
III.2. Résultats et discussions .....	163
<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>165</b>
<b>Références.....</b>	<b>167</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>170</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>171</b>

## Introduction générale

L'augmentation d'une part des émissions de CO<sub>2</sub> liées aux sources d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel), et la limitation de ces ressources d'autre part, font que l'énergie photovoltaïque devient de plus en plus une solution extrêmement prometteuse parmi les options énergétiques respectueuses de l'environnement.

L'énergie photovoltaïque, a connu un développement important ces dernières années. La production d'électricité photovoltaïque mondiale est passée de 100 à 403 GW entre 2012 et 2017 [1]. En 2018, la puissance photovoltaïque installée cumulée dans le monde a atteint 512 GW [1]. Ce fort développement de l'énergie photovoltaïque s'explique, d'une part grâce aux avancées en recherche réalisées dans ce domaine et d'autre part, grâce à la chute impressionnante du prix de production de l'énergie photovoltaïque qui a déjà été divisé par 4 au cours de ces dernières années (de 0.33 à 0.089€/kWh entre 2010 et 2017) [2]. Le coût de production moyen atteignait en moyenne 0.076€/kWh en 2018 (d'après l'Agence internationale de l'énergie IRENA (2019)) [2]. Ce développement de l'énergie photovoltaïque est très rapide, mais reste encore très minoritaire dans le contexte énergétique mondial. Cette faible exploitation de l'énergie photovoltaïque s'explique par son coût de production, qui est encore considéré comme trop élevé. Pour rendre ainsi ce type d'énergie plus compétitif face aux autres types d'énergies, il est nécessaire de diminuer encore les coûts de production des modules photovoltaïques.

Actuellement, la technologie la plus largement utilisée pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin. Ce dernier représente plus du 90% de la production des cellules solaires [3]. Cependant, le coût de fabrication des plaquettes à base de silicium représente près de 65% du prix total d'un module photovoltaïque [4]. Diminuer la consommation du silicium est donc une solution très intéressante pour réduire le coût total du module photovoltaïque. Pour ce faire, de nombreuses études ont été récemment réalisées sur l'amélioration des techniques de sciage généralement utilisées pour découper les plaquettes de silicium à partir d'un lingot. Néanmoins, la perte de silicium représente encore jusqu'à 50% du silicium consommé pour la fabrication d'une cellule solaire. De plus, à cause du risque de casse due aux contraintes mécaniques induites par les fils de la scie, l'épaisseur des plaquettes découpées est limitée à 180-200 µm [5]. Cette épaisseur est supérieure à l'épaisseur utile (entre 50 µm et 80 µm) et nécessaire à l'absorption de la quasi-totalité du rayonnement solaire et l'obtention d'un bon rendement.

Ainsi, à cause de ces pertes, des techniques innovantes de fabrication de plaquettes de silicium plus minces et sans perte de matière sont développées afin de réduire la consommation du silicium et donc les coûts de production des cellules photovoltaïques. Des procédés de fabrication de couches minces du silicium sans perte de matière dits « kerf-free » sont principalement développés.

Ce travail de thèse a ainsi pour objectif de combiner deux méthodes de détachement de couches minces du silicium : détachement par contraintes induites et détachement par implantation d'hydrogène à basse énergie « Ion-cut ». Ces deux procédés permettent le détachement de

couches minces de silicium sans perte de matière. De plus, l'épaisseur des couches obtenues se limite à l'épaisseur utile et nécessaire de la couche active d'une cellule solaire, ce qui permet de réduire la consommation du silicium.

Le premier procédé consiste à détacher des couches minces de silicium de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur par application d'un fort champ de contraintes à l'aide d'un substrat contraignant aux propriétés différentes. La relaxation de ces contraintes permet ainsi l'initiation et la propagation d'une fracture parallèle à la surface du substrat de silicium.

Le deuxième procédé, consiste à fragiliser le silicium par des défauts induits par l'implantation d'hydrogène suivie d'un traitement thermique pour entraîner un détachement d'une couche mince du silicium, dont l'épaisseur est définie par l'énergie d'implantation (de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres).

Ce travail de thèse a deux objectifs principaux : le premier consiste à proposer deux modèles analytique et numérique permettant de modéliser et d'étudier le procédé de détachement par contraintes induites afin de contrôler et de prédire l'épaisseur détachée des couches minces de silicium et de produire des couches de bonne qualité ayant des surfaces lisses et homogènes. Le deuxième objectif de ce travail est l'étude et la modélisation d'une méthode nouvelle et originale qui consiste à combiner les deux procédés : contraintes induites et l'implantation d'hydrogène avec pour objectif de profiter des avantages des deux techniques.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres :

Le premier chapitre dresse une description du contexte général dans lequel s'inscrit cette thèse. Tout d'abord le contexte global de l'énergie photovoltaïque sera présenté, en particulier la filière du silicium cristallin. Ensuite, nous dresserons un état de l'art des différents procédés ayant été proposés pour le détachement de substrats ultra-minces de silicium : détachement par contraintes induites et détachement par ion-cut. Nous présenterons également les bases théoriques indispensables à la pleine compréhension de ce manuscrit.

Dans le chapitre II, nous présenterons tout d'abord les différentes techniques expérimentales nécessaires à la réalisation et à la caractérisation des couches de silicium détachées : le fonctionnement de l'accélérateur utilisé pour les implantations d'hydrogène, la Microscopie Electronique à Balayage MEB, le Microscope optique et la Spectroscopie Raman utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles dans les films détachés de silicium. Par la suite, les procédés de détachement des films minces du silicium étudiés dans ce travail de thèse seront décrits. Enfin, nous présenterons deux modèles analytique et numérique permettant de déterminer les contraintes générées dans le silicium à la suite de la trempe thermique avec ou sans implantation d'hydrogène.

Le troisième chapitre présentera les résultats de détachements du silicium obtenus par contraintes induites avec et sans implantation d'hydrogène. Tout d'abord, en appliquant les modèles développés dans ce travail, nous déterminerons les contraintes thermiques permettant le détachement des films minces de silicium. Nous identifierons ensuite quelles sont les conditions permettant de contrôler et d'optimiser le détachement du silicium par contraintes

induites, notamment l'épaisseur et la nature du substrat contraignant ainsi que l'épaisseur de la colle. Par la suite, nous verrons quel est l'effet du recuit thermique sur les résultats de détachements du silicium par contraintes induites en présence d'une zone fragilisée par l'implantation d'hydrogène. Nous étudierons enfin par simulation par les éléments finis (FEM) les contraintes thermiques induites dans le silicium fragilisé afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du détachement du silicium en fonction du recuit thermique.

Pour finir, le quatrième chapitre de cette thèse étudiera les films détachés de silicium par le procédé de détachement par contraintes induites, notamment les contraintes résiduelles et l'état des surfaces post-fracture des films détachés. Nous présenterons ainsi quelques pistes explorées afin d'améliorer la rugosité des films détachés. Nous présenterons enfin les résultats obtenus sur des cellules solaires réalisées à l'aide des films minces détachés.

## Références

- [1] «Global Market Outlook For Solar Power / 2019 - 2023».
- [2] «Renewable Power Generation Costs in 2018,» *International Renewable Energy Agency, IRENA (2019)*.
- [3] ISE, Fraunhofer, «PHOTOVOLTAICS REPORT 2019,» [En ligne]. Available : <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
- [4] A. Müller, M. Ghosh, R. Sonnenschein, P. Woditsch, «Silicon for photovoltaic applications,» *Mat.Sci. Eng. B 134*, 257 (2006).
- [5] «International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV),» (2018).

# Chapitre I

# Etat de l'art

## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>14</b>
<b>I. Energie photovoltaïque : contexte et généralités.....</b>	<b>14</b>
I.1. Contexte et enjeux .....	14
I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque .....	16
I.3. Les différentes filières du photovoltaïque.....	18
I.3.1. Cellules solaires à base de silicium cristallin .....	18
I.3.2. Cellules solaires en couches minces .....	20
<b>II. Substrats ultra-minces de silicium : Intérêt technologique .....</b>	<b>21</b>
II.1. Méthode conventionnelle de fabrication des substrats de silicium .....	22
II.2. Diminution des coûts de fabrication des cellules solaires à base de silicium cristallin : Voie de la réduction de l'épaisseur des wafers découpés .....	23
<b>III. Procédés et fondamentaux des méthodes de détachement du silicium par contraintes induites .....</b>	<b>25</b>
III.1. Procédés de détachement du silicium par contrainte induite .....	25
III.1.1. SLIM Cut .....	26
III.1.2. Cold Split .....	30
III.1.3. Glue-cleave.....	31
III.1.4. Controlled spalling .....	33
III.2. Principes fondamentaux de la mécanique de la rupture.....	36
III.2.1. Contraintes thermiques .....	37
III.2.1.1. Formule de Stoney .....	39
III.2.2. De la mécanique des milieux continus à la mécanique de la rupture .....	40
III.2.2.1. Eléments de mécanique de la rupture des matériaux fragiles .....	41
III.2.2.2. Fracture à l'équilibre .....	42
III.2.2.3. Dynamique de fracture dans les matériaux fragiles .....	44
<b>IV. Méthode de fabrication des substrats ultra-minces de silicium par Ion-cut.....</b>	<b>50</b>
IV.1. Nucléation des platelets.....	51
IV.2. Evolution thermique des défauts générés par l'implantation d'hydrogène .....	52
IV.2.1. Evolution des défauts hydrogénés .....	52
IV.2.2. Evolution des platelets .....	53

---

IV.2.3. Evolution des microfissures.....	54
IV.3. Cloques.....	57
IV.4. Conclusion sur le procédé de détachement par ion-cut.....	58
<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>60</b>
<b>Références.....</b>	<b>62</b>

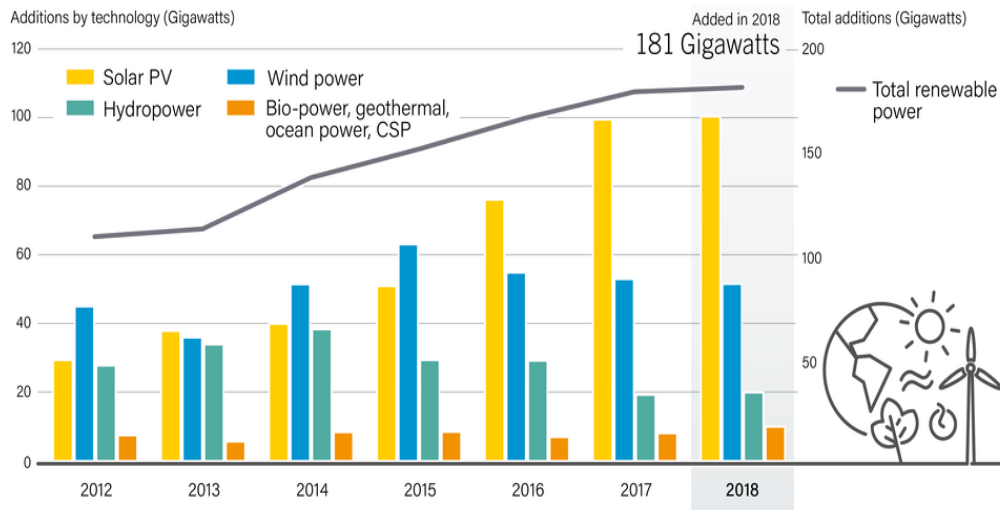
## Introduction

Ce premier chapitre est dédié à l'étude des différentes techniques ayant été développées pour la fabrication des substrats ultra-minces de silicium. Dans un premier temps, nous exposerons le contexte mondial actuel de l'énergie photovoltaïque, et l'intérêt des substrats ultra-minces pour des applications photovoltaïques. Nous dresserons ensuite l'état de l'art des différents procédés de détachement de substrats ultra-minces de silicium : détachement par contrainte induite et détachement par ion-cut. Les principaux résultats des études réalisées jusqu'à présent sur ces procédés de détachement seront exposés. Nous présenterons ainsi les bases théoriques indispensables à la pleine compréhension de ce manuscrit, en rappelant les fondements de la théorie de l'élasticité concernant la mécanique de la rupture des matériaux fragiles, comme le silicium.

## I. Energie photovoltaïque : contexte et généralités

### I.1. Contexte et enjeux

Ces dernières années, les énergies renouvelables sont devenues des sources d'énergies d'intérêt majeur pour l'électricité dans le monde. Elles constituent une réponse principalement adaptée aux besoins énergétiques considérables des pays émergents. L'utilisation à grande échelle de ces énergies propres et écologiques, en particulier dans le secteur électrique, est cruciale pour l'avenir pour plusieurs raisons : éliminer la dépendance aux combustibles fossiles et combattre le réchauffement climatique qui selon le Groupement International des Experts sur le Climat (GIEC), pourrait augmenter de plus de 3,5°C à 8°C d'ici 2100, à cause de l'accumulation de gaz dans l'atmosphère [1]. Il existe différentes formes d'énergie renouvelable, à savoir : l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie hydraulique, l'énergie marine ou encore la biomasse. En 2018, la couverture de la consommation mondiale d'électricité par la production issue de l'ensemble de ces ressources d'énergie était en hausse de 8% par rapport à 2017 [2]. Comme l'indique la figure I-1, 181 GW d'énergies renouvelables ont été installées pour atteindre environ 2378 GW à la fin de 2018. Le photovoltaïque atteint plus de 55% des 181 GW installés en 2018 (~102.4 GW) suivi de l'éolien 28% de 181 GW (~51 GW) tandis que l'hydraulique s'établit à 11% de 181 GW (~20 GW), selon le rapport de référence de l'association REN21 (Renewables 2019 Global Status Report (GSR)) [2].



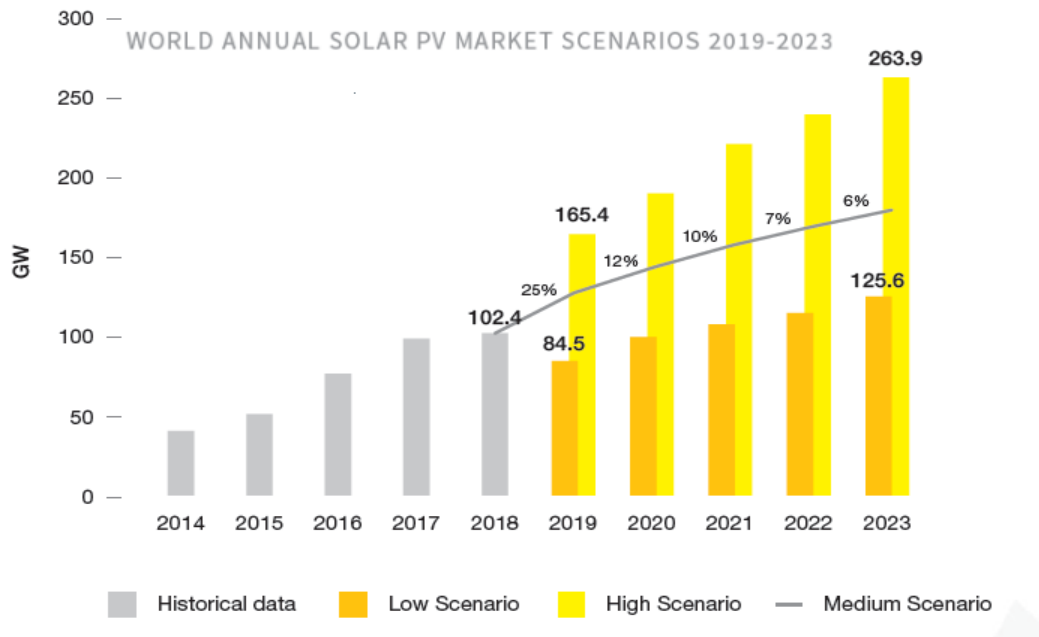
Note: Solar PV capacity data are provided in direct current (DC).

REN21 RENEWABLES 2019 GLOBAL STATUS REPORT

**Figure I-1** : Évolution de la capacité de production d'électricité d'origine renouvelable installée dans le monde entre les années 2012 et 2018 [2].

L'énergie solaire est issue de la conversion directe de l'énergie lumineuse venant du soleil en énergie électrique. Cette dernière est la ressource la mieux répartie et la plus abondante. Initialement, le photovoltaïque PV était destiné à des applications spatiales à cause de son coût de fabrication élevé et de ses rendements faibles, ce qui faisait aussi que le PV n'était pas compétitif face aux autres sources d'énergies électriques. Ce n'est que dans les années 70 que les premières applications terrestres voient le jour dans les sites très isolés. Le photovoltaïque s'est ensuite progressivement généralisé. Ces dernières années, le marché du PV a connu une forte progression et cela malgré les difficultés économiques auxquelles il a dû faire face. Ainsi, la puissance mondiale installée continue de croître très rapidement et l'énergie installée devrait dépasser 263,9 GW d'ici 2023, comme illustré en figure I-2 [3].





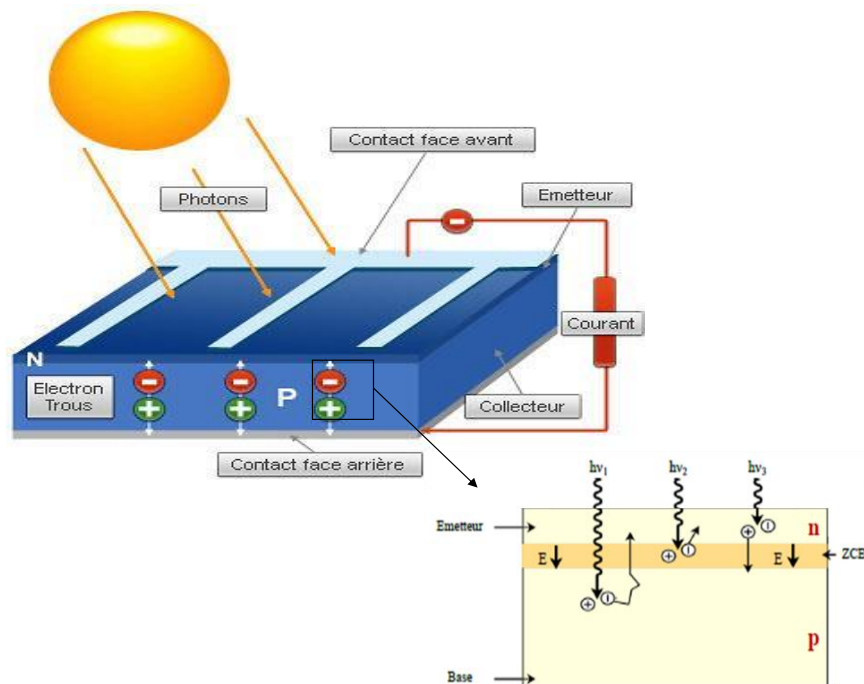
**Figure I-2 :** Evolution globale de la puissance photovoltaïque mondiale installée entre les années 2014 et 2023 [3].

Ce fort développement de production PV s'explique d'une part, par la diffusion des technologies à l'échelle mondiale et d'autre part, par la chute impressionnante du prix de production des modules PV. Le prix de l'installation du PV a été divisé par plus de 4 en une dizaine d'années dans plusieurs marchés [4]. Cette diminution est surtout le fait de la diminution du watt-crête (Wc). On est ainsi passé de 23 \$/Wc au début des années 80 à environ 0.37 \$/Wc en 2016 [4]. Celui-ci atteint, aujourd'hui, environ 0.34 \$/Wc. Il faudrait cependant que cette tendance à la baisse du coût du Wc se poursuivre, pour que l'énergie photovoltaïque devienne une technologie de plus en plus compétitive face aux autres énergies.

## I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque convertit directement la lumière en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. La découverte de l'effet photovoltaïque est attribuée au physicien Antoine-César Becquerel en 1839. L'explication de ce phénomène photoélectrique fut apportée plus tard en 1905 par A. Einstein. Il postula que la lumière pénétrant dans les matériaux était à l'origine de l'expulsion des électrons de leur orbite grâce à l'interaction entre photons et atomes, produisant ainsi un courant électrique. La première cellule photovoltaïque en silicium a été mise au point en 1954 par une équipe du laboratoire Bell avec un rendement de 4% [5]. L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon pénètre dans un matériau semi-conducteur avec une énergie supérieure au gap de celui-ci (e.g.  $E_g=1,12$  eV pour le silicium). L'énergie d'un photon issu d'une source lumineuse est donnée par  $E = h\nu$ , avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de la radiation monochromatique. Lorsqu'un photon est absorbé, il fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant

ainsi une paire électron-trou. Les porteurs de charges photogénérés vont ensuite être séparés sous l'effet d'un champ électrique et collectés vers un circuit extérieur. La figure I-3 représente la structure d'une cellule solaire basique.



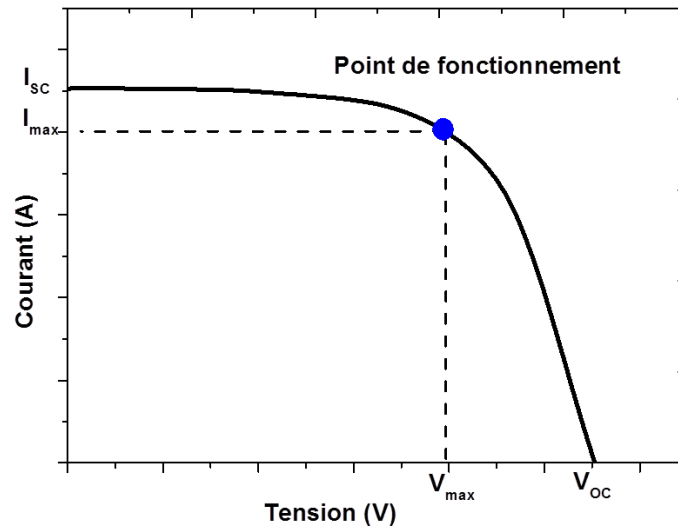
**Figure I-3 :** Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium cristallin.

Dans la cellule solaire, la création d'un champ électrique se fait grâce à la jonction pn qui résulte de la mise en contact de deux matériaux semiconducteurs, l'un dopé p appelé base dans lequel les trous sont excédentaires, l'autre dopé n, appelé émetteur, où les électrons sont excédentaires. La mise en contact des deux couches p et n crée une déplétion en porteurs de charge (zone de charge d'espace (ZCE)) et un champ électrique. Sous éclairage, ce dernier induit le déplacement des électrons vers la couche n et les trous vers la couche p. Les porteurs de charges, ainsi séparés, sont ensuite collectés par des électrodes métalliques placées sur les faces avant et arrière de la cellule solaire.

#### Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque

La figure I-4 présente une courbe de courant-tension  $I(V)$  pour une cellule solaire sous éclairage, avec ses paramètres électriques définissant ses performances. On a entre autres :

- Le courant de court-circuit  $I_{sc}$  qui représente le courant délivré par le panneau lorsque celui-ci est en court-circuit ( $V=0$ ). Il correspond à la valeur maximale du courant débité par la cellule.
- La tension de circuit-ouvert  $V_{oc}$  est la tension débitée par le panneau lorsque celui-ci ne délivre aucun courant ( $I=0$ ). C'est la tension maximale délivrée par la cellule solaire.
- Le point de fonctionnement représente le point de puissance maximale délivrée par la cellule. Il est le produit du courant et de la tension au point où la puissance est maximale ( $P_{max} = V_{max} \times I_{max}$ ).



**Figure I-4 :** Caractéristiques courant-tension  $I(V)$  d'une cellule photovoltaïque sous éclairage. Le courant est en valeur absolue.

- Le facteur de forme (FF) : est défini par le rapport entre la puissance maximale que peut fournir la cellule et la puissance correspondant au produit  $I_{sc} \times V_{oc}$ . Le FF est un paramètre important pour définir la qualité d'une cellule. Plus le FF se rapproche de 1 meilleure est la cellule. Le FF est donné par l'équation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (I.1)$$

- Le rendement de conversion  $\eta$  : est le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule PV et la puissance du rayonnement solaire incident. Il caractérise la capacité de la cellule à transformer l'énergie lumineuse en électricité. Le rendement est donné par :

$$\eta = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{S \Phi_i} = \frac{V_{max} I_{max}}{S \Phi_i} \quad (I.2)$$

Où :

$S$  la surface de la cellule et  $\Phi_i$  le flux d'éclairage reçu par unité de surface.

Après cette brève présentation du principe de fonctionnement d'une cellule solaire et de ses principales caractéristiques, nous allons présenter les différentes filières de fabrication des cellules solaires.

### I.3. Les différentes filières du photovoltaïque

#### I.3.1. Cellules solaires à base de silicium cristallin

Depuis une dizaine d'années, le nombre d'innovations technologiques pour la filière du photovoltaïque n'a cessé d'augmenter. Les innovations technologiques ont recours à différents matériaux pour la fabrication de cellules photovoltaïques, afin d'améliorer l'efficacité de

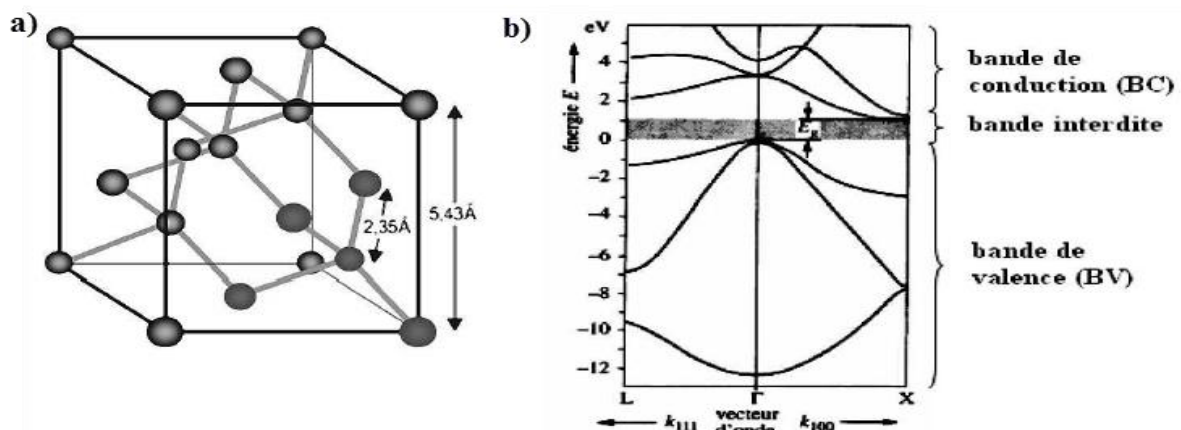
conversion de l'énergie solaire en énergie électrique (rendement) et de réduire les coûts de production. Le matériau le plus utilisé à l'heure actuelle est le silicium qui permet d'avoir des cellules de rendements relativement importants, autour de 15 à 24%, un record récent a permis d'atteindre 26,7% en laboratoire [6]. Le silicium représente 25,7% de la masse de la croûte terrestre, ce qui en fait le deuxième élément le plus abondant, après l'oxygène. Il est stable, non toxique et peu cher. Ces avantages permettent à la filière silicium de représenter plus de 95 % du marché mondial photovoltaïque actuel dans l'industrie [6].

Il existe deux catégories de cellules solaires à base de silicium : cellules à base de silicium monocristallin (mono-Si) et cellules à base de silicium multi-cristallin (mc-Si).

Les cellules en silicium monocristallin représentaient 32% du marché mondial du photovoltaïque [6]. Elles sont faites à partir du silicium monocristallin de première qualité, ce qui leur donne l'avantage d'avoir un bon rendement commercial, entre 12 et 20 % pour les modules [7], et un record de 26,7 % a été obtenu en laboratoire pour ces cellules [6]. Ce type de cellules solaires présente beaucoup d'avantages, mais elles sont aussi les plus chères en raison du prix de la fabrication de silicium monocristallin.

En revanche, les cellules en silicium multicristallin affichent des rendements certes moindres que ceux des cellules monocristallines, entre 11 et 15 % pour les modules [7], mais leur coût de fabrication est plus faible. Un record de 22,3 % a été obtenu en laboratoire pour ces cellules [6]. Le multicristallin est le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque grâce à son coût avantageux, elles représentent ainsi 62 % du marché mondial du photovoltaïque [6].

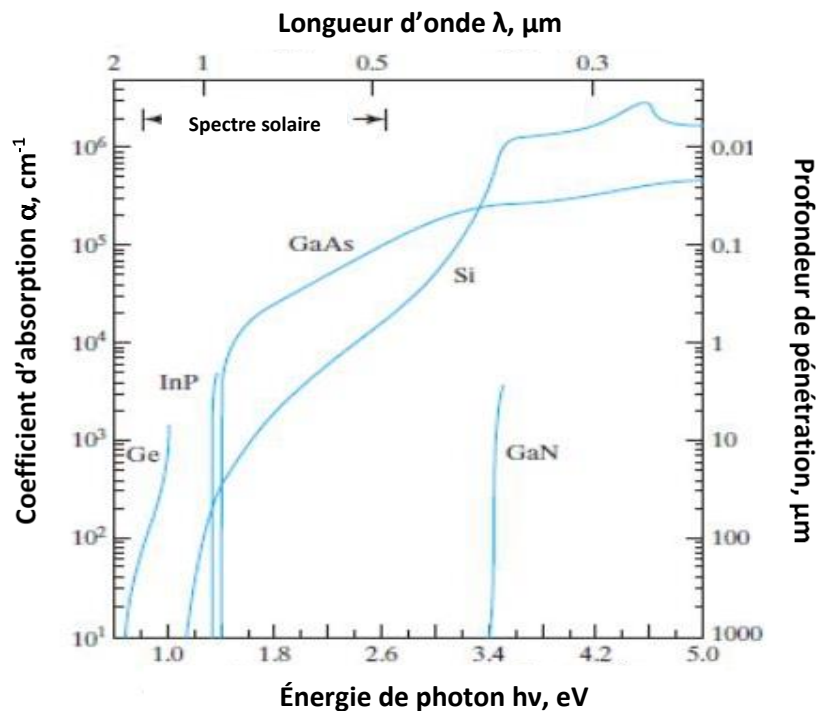
Dans notre étude, seules des substrats de silicium monocristallin, permettant d'obtenir des meilleurs rendements, seront utilisés pour la production des cellules solaires. La structure cristalline est une structure cristallographique cubique de type diamant, schématisée sur la figure I-5.a. La liaison entre les atomes les plus proches est de type  $3sp^3$  (angle de liaison  $109^\circ 28'$ ) avec une distance interatomique de  $2.35 \text{ \AA}$  et un paramètre de maille  $a=5.43 \text{ \AA}$  [8]. La bande interdite (gap) du silicium, séparant la bande de valence de la bande de conduction, est égale à  $E_g=1.12 \text{ eV}$  ( $\lambda = 1107 \text{ nm}$ ). Elle correspond à un gap indirect puisque le maximum de la bande de valence la plus haute n'est pas aligné avec le minimum de la bande de conduction la plus basse, comme indiqué en figure I-5.b.



**Figure I-5 :** a) Structure cristallographique du silicium monocristallin [8]; b) Structure de bandes du silicium monocristallin [9].

### I.3.2. Cellules solaires en couches minces

Au cours de ces dernières années, une autre technologie en couches minces qui fait appel à d'autres matériaux a été développée. Le principe de cette technologie est d'utiliser des matériaux absorbant ayant un coefficient d'absorption optique élevé, dans la gamme des longueurs d'onde du spectre solaire, par rapport au Si cristallin, comme indiqué sur la figure I-6. Il en résulte la possibilité d'utiliser des couches actives beaucoup plus fines, généralement inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, réduisant ainsi la quantité de matière première et ce qui permet aussi de créer des cellules solaires souples. Néanmoins, des problèmes majeurs se posent avec cette technologie notamment la faible abondance de certaines matières premières employées et aussi l'efficacité.



**Figure I-6 :** Coefficients et profondeurs d'absorption des différents matériaux du photovoltaïque [10].

Les cellules en couches minces peuvent être à base de tellure de cadmium (CdTe) [11] ou encore à base de sélénium de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) [12]. Ce type de cellules permet de produire des modules avec des rendements faibles (entre 7 et 13 %) [13]. Les cellules en couches minces peuvent être aussi à base de silicium amorphe, permettant d'avoir des modules de rendements relativement faibles entre 6 et 8% [13].

D'autres technologies de fabrication des cellules solaires existent dans le marché photovoltaïque à savoir : les cellules solaires multi-jonctions (GaAs, Ge, GaInP2...) [14] [15], les cellules organiques (molécules organiques, polymères, hybrides) [16], les cellules solaires en pérovskite (hybride organique-inorganique de plomb ou un halogénure d'étain) [17] [18] et les cellules solaires tandem [19]. Ces technologies utilisent principalement des matériaux qui

absorbent davantage les radiations lumineuses du spectre solaire et qui fournissent de bons rendements. Cependant, les procédés d'élaboration de ces cellules solaires sont très complexes et très coûteux. Certains matériaux posent des problèmes de toxicité. Les différents aspects de ces technologies de cellules photovoltaïques sont récapitulés dans le tableau I-1.

Technologie	Matériaux utilisés	Rendement	Avantages	Inconvénients
Cellules solaires multi-jonctions	Semiconducteurs III-V GaAs, Ge, GaInP <sub>2</sub>  Cellules solaires tandem (InGaN/Si, InGaP/Si)	30 %, 43,5% en laboratoire  18 %	Meilleurs rendements	Coûts élevés Limite des ressources de certains matériaux Structures compliquées
Cellules organiques	Molécules organiques, polymères, hybrides	11-13%	Simple à mettre en œuvre Substrats Flexibles Bas coûts	Rendements faibles Durée de vie faible
Cellules solaires en pérovskite	MAPbI <sub>3</sub> , MAPbI <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> MAPbI <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub> (A : CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> M : cation métallique divalent)	20-24%	Bons rendements Bas coûts	Durée de vie Coûts élevés Toxicité du Pb

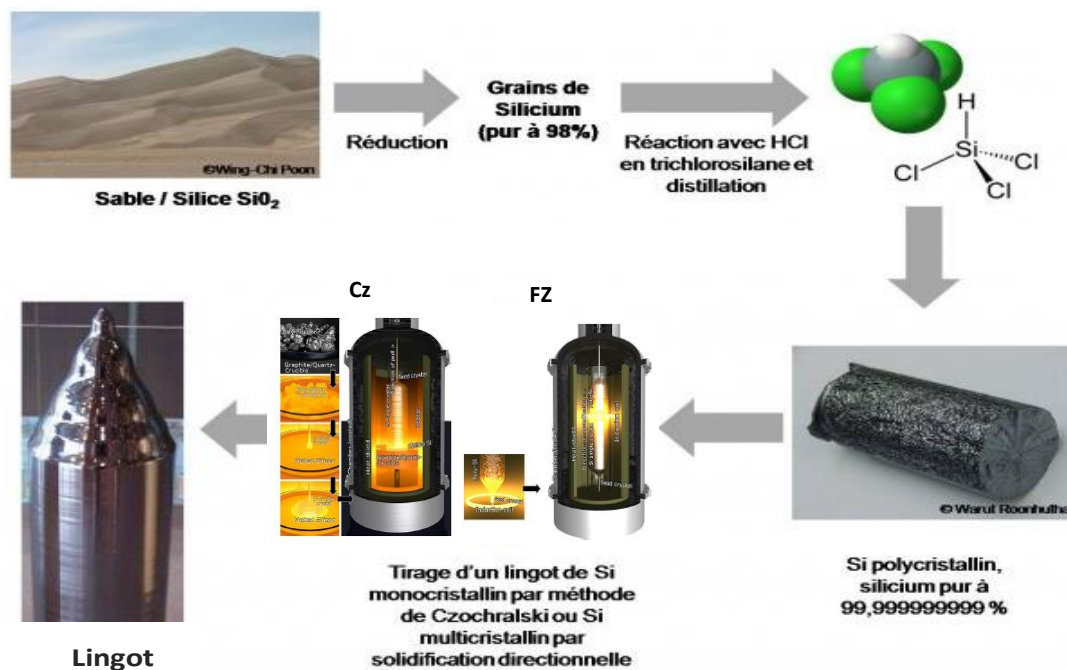
**Tableau I-1 :** Récapitulatif des différentes technologies de cellules photovoltaïques de la troisième génération.

## II. Substrats ultra-minces de silicium : Intérêt technologique

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à la première filière des cellules en silicium monocristallin, et c'est donc cette filière qui sera principalement étudiée et présentée de façon détaillée. Nous allons donc tout d'abord présenter la méthode conventionnelle utilisée dans l'industrie pour la fabrication des substrats de silicium. Les limites de cette méthode qui empêche la fabrication de substrats plus minces ainsi que les pistes à explorer pour y remédier.

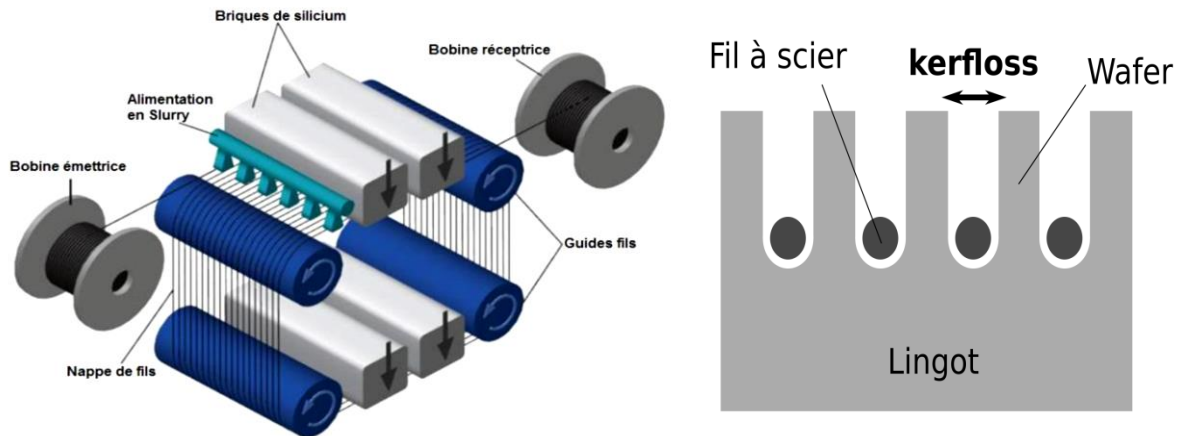
## II.1. Méthode conventionnelle de fabrication des substrats de silicium

La figure I-7 représente les principales étapes de fabrication des substrats de silicium. A l'état naturel, le silicium n'existe pas en tant que matériau pur mais en tant que silice ( $\text{SiO}_2$ ) sous forme granuleuse (sable) ou solide (quartz). La première étape consiste donc à la carbo-réduction de la silice à des températures supérieures à  $1900^\circ\text{C}$ , permettant d'obtenir le silicium métallurgique de pureté  $\sim 98\%$  [20] [21]. L'opération est réalisée dans un four à arcs électriques où des composés fortement carbonés, utilisés comme réducteur, sont mélangés au  $\text{SiO}_2$ . Ensuite, une purification du silicium métallurgique par des procédés principalement chimiques est faite pour améliorer la pureté du silicium [22]. Le polysilicium est ensuite fondu et recristallisé en utilisant : - le procédé Czochralski [23] ou Float-Zone (FZ) [23] permettant de produire des lingots de silicium monocristallins. - Le procédé de solidification dirigée [23] est utilisé pour produire des lingots de silicium multicristallins.



**Figure I-7 :** Représentation schématique des étapes de fabrication de lingots de silicium.

Après cristallisation des lingots de silicium, ceux-ci sont découpés verticalement en briques de dimensions correspondantes à celles des plaquettes ou wafers souhaitées. Les briques sont ensuite fixées sur un support pour l'étape de sciage. La découpe des briques en fine plaquettes est réalisée principalement au moyen d'une scie à fil, illustrée sur la figure I-8. Les wafers sciés ont une épaisseur d'environ  $180\text{-}200\ \mu\text{m}$ . La découpe est réalisée en présence d'une solution organique (slurry) contenant des particules abrasives en suspension comme le  $\text{SiC}$  et le diamant. Avant la fabrication des cellules, les wafers obtenus sont nettoyés et traités chimiquement afin d'enlever la zone écrouie due aux traits de scie.



**Figure I-8** : Schémas du procédé conventionnel de découpe des wafers de silicium par scie à fil [24].

La méthode standard de sciage, présentée ci-dessus, possède cependant plusieurs limites :

- L'épaisseur des wafers découpées est limitée à une épaisseur entre 180 et 200  $\mu\text{m}$ , à cause du risque de casse due aux contraintes mécaniques induites par les fils de la scie. De plus, le diamètre du le fil est à peu près égal à l'épaisseur des plaques (Figure I-8).

- Prés de la moitié de la brique de silicium traversée par la nappe de fils va donc être réduite en une fine poudre et mélangée à la solution organique contenant des particules abrasives (slurry), qui est difficilement recyclable (kerf loss) [25].

- La découpe abrasive engendre des microfissures en profondeur dues à l'interaction de chaque grain abrasif avec le matériau, cela peut créer une zone écrouie (non cristalline) en surface [26].

- La présence des stries sur la surface des wafers [27]. Ces défauts, en creux ou en relief apparaissent sur la surface des wafers après la découpe par sciage à fil. Ceci est attribué aux impuretés présentes dans le matériau, et que le fil ne peut pas transpercer. Il est ainsi dévié de sa trajectoire, formant les stries sur les wafers.

- De plus, des contraintes résiduelles de tension sur les wafers après découpe ont été observées [28], ce qui va permettre de diminuer leur résistance mécanique.

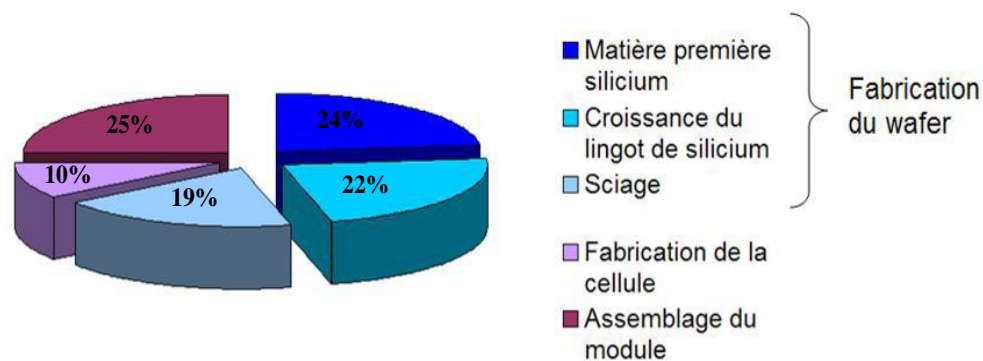
Après avoir présenté les limites de la découpe par la méthode standard, nous allons à présent voir quelles sont les conséquences de toutes ces limites sur les coûts de production des cellules solaires à base de silicium.

## **II.2. Diminution des coûts de fabrication des cellules solaires à base de silicium cristallin : Voie de la réduction de l'épaisseur des wafers découpés**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, jusqu'à 50% de la matière première totale de silicium est perdue lors de l'étape de découpe des wafers par la scie à fils. Ces pertes de matière



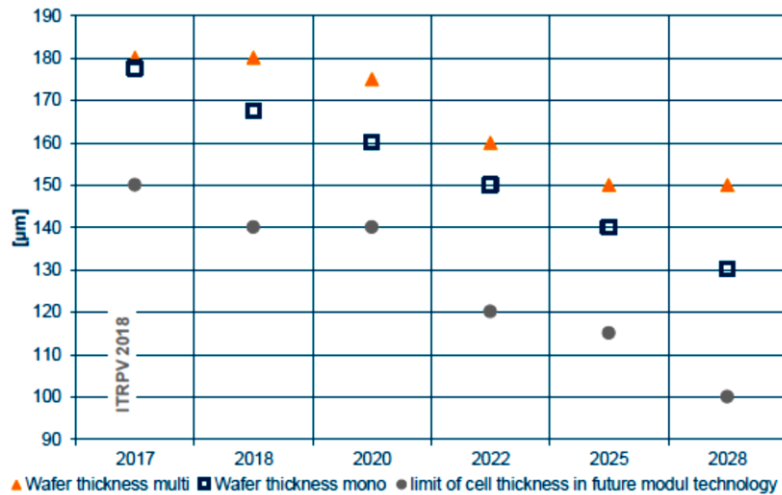
ont un impact considérable sur le coût total de fabrication des cellules photovoltaïques. La fabrication du wafer de silicium, partant de la matière première jusqu'aux wafers représente alors à elle seule 65% du prix total du module (voir figure I-9) [29] [30]. Une réduction de la consommation totale de silicium peut donc permettre clairement de diminuer le prix total de la cellule. Actuellement, des technologies de découpe des wafers de silicium se développent, afin de réduire le prix des modules photovoltaïques tout en conservant un bon rendement et en diminuant les coûts de production. En effet, des études théoriques ont montré qu'il est possible de produire des cellules de très bons rendements sur des couches actives de silicium d'épaisseurs comprises entre 50 et 80  $\mu\text{m}$  [31] [32], beaucoup plus faible que l'épaisseur standard utilisée dans le photovoltaïque (180  $\mu\text{m}$ ). Il est donc théoriquement possible d'utiliser des wafers plus minces, et donc de réduire la consommation du silicium et le coût total de production du module.



**Figure I-9** : Répartition moyenne des coûts pour la fabrication d'un module photovoltaïque [33].

De nombreuses études ont été réalisées sur la réduction de l'épaisseur des wafers en considérant le changement des outils de sciage, le recyclage des pertes, etc. La figure I-10 illustre la tendance prédite des épaisseurs minimales des wafers pour des cellules solaires à base de silicium selon la dernière version de la feuille de route technologique du domaine photovoltaïque ITRPV 2018 [34]. Cette prédiction montre une évolution très lente de l'épaisseur des wafers de silicium. Une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  devrait être réalisée dans les années 2028. Aujourd'hui, l'épaisseur standard en production industrielle est de l'ordre de 180  $\mu\text{m}$  [34] alors que les prédictions d'il y a quelques années tablaient sur 140  $\mu\text{m}$ .

Dans le domaine de recherche et développement de la découpe des wafers de silicium par sciage à fil, une nouvelle technique a été développée qui consiste à l'utilisation du fil diamanté au lieu du fil lubrifié d'une suspension d'abrasifs [27]. En effet, elle permet d'envisager l'utilisation de fils de plus faible diamètre et ainsi réduire les pertes de matière et viser des épaisseurs de wafers plus faibles. De plus, cette technique de découpe permet également un recyclage plus aisé des pertes de découpe. Néanmoins, la réduction des épaisseurs est limitée par la nécessité d'éliminer la zone endommagée induite à la surface des wafers par ce type de découpe, ainsi que par le risque important de fracture lors de la manipulation à cause de la fragilité accrue de ces wafers.



**Figure I-10 :** Evolution prédite de la réduction de l'épaisseur des wafers de silicium utilisés pour la fabrication industrielle de cellules photovoltaïques. (D'après ITRPV 2018 [34]).

En conséquence, des technologies innovantes de fabrication de wafers de silicium en rupture avec la technologie conventionnelle, ont vu le jour afin de réduire la consommation du silicium. Le but ultime de ces technologies de découpe sans pertes « kerf-less » ou « kerf-free » est d'atteindre les deux principaux objectifs :

- Eliminer les pertes de matière première (silicium)
- Diminuer considérablement les épaisseurs de wafers afin de réduire les coûts de production des cellules photovoltaïques.

Nous allons maintenant présenter quelques-uns de ces procédés de transfert de couches minces de silicium cristallin de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres. Dans un premier temps, nous présenterons un état de l'art sur les procédés et les fondamentaux du détachement du silicium par contraintes induites. Pour la suite, nous verrons une méthode plus spécifique reposant sur l'implantation ionique, appelé « ion-cut ». Pour finir, un état de l'art présentant les mécanismes d'endommagement et de fracture, sera aussi présenté.

### III. Procédés et fondamentaux des méthodes de détachement du silicium par contraintes induites

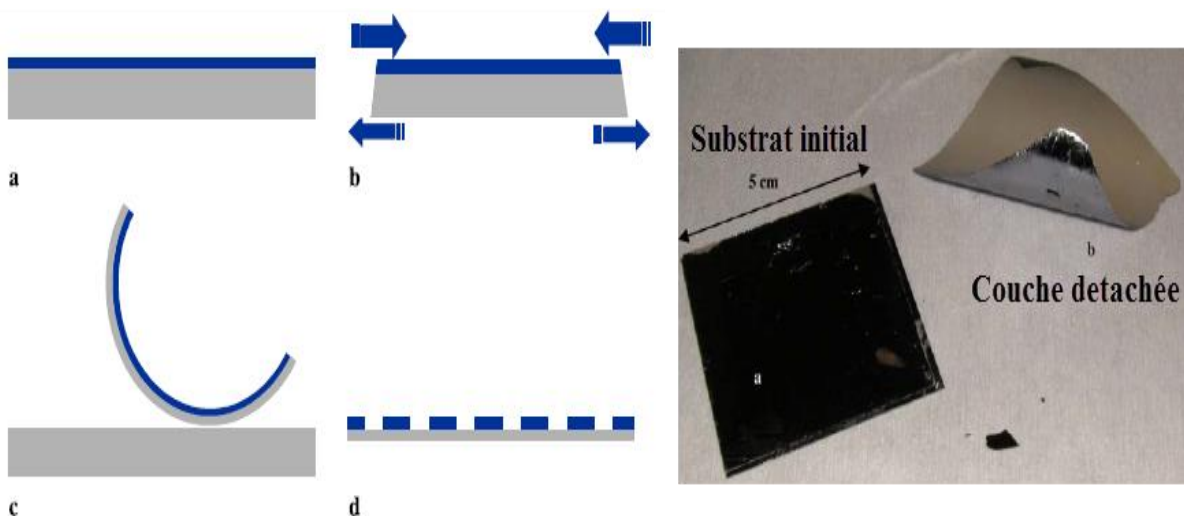
#### III.1. Procédés de détachement du silicium par contrainte induite

Les procédés de détachement par contrainte induite reposent généralement sur le même principe : détachement du silicium par application d'un fort champ de contraintes par utilisation d'une couche contraignante. Dans cette partie, nous allons présenter différentes approches de détachement du silicium par contrainte induite. Un état de l'art de ces approches sera également présenté.

### III.1.1. SLIM Cut

Le procédé SLIM-cut a été mis en œuvre par Dross et al. [35] en 2008, l'ensemble de ce procédé est représenté sur la figure I-11. Dans un premier temps, une pâte métallique d'argent de  $20\ \mu\text{m}$  est déposée par sérigraphie sur un substrat de silicium monocristallin, puis est ensuite séchée à  $200^\circ\text{C}$  pendant quelques minutes afin d'évaporer les solvants. Après un recuit à haute température ( $900^\circ\text{C}$ ) pendant quelques secondes, une deuxième pâte d'aluminium de  $50\ \mu\text{m}$  est déposée sur la couche d'argent par sérigraphie. Une fois le collage entre les deux couches métalliques et le substrat de silicium réalisé, l'assemblage est recuit à haute température afin de renforcer le collage puis refroidi à température ambiante.

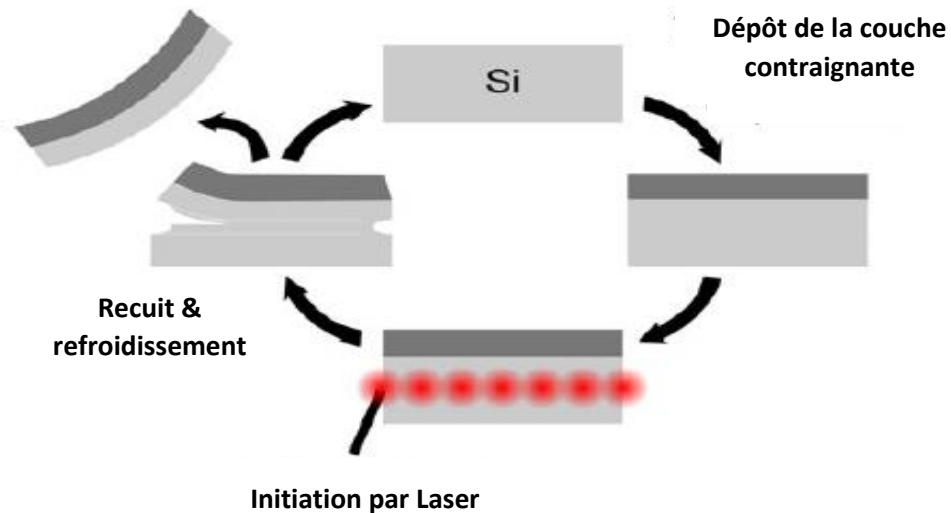
Lors du refroidissement, les couches métalliques et le substrat de silicium vont se contracter suivant les valeurs respectives de leurs coefficients de dilatation thermique (CDT). Les couches métalliques ont une valeur de CDT bien supérieure à celle de silicium, elles se rétractent donc plus que le silicium, entraînant ainsi un fort champ de contrainte dans le silicium. Lorsque cette contrainte dépasse la résistance à la rupture du silicium, une fissure se propage dans le substrat de silicium, induisant ainsi le détachement d'un film mince de silicium d'environ  $40\text{-}50\ \mu\text{m}$  d'épaisseur (voir figure I-11). Après élimination de résidus de pâte métallique dans une solution chimique, le film mince peut ainsi être utilisé pour la fabrication d'une cellule photovoltaïque. Le procédé peut être répété sur le résidu de substrat reconditionné. Une cellule solaire réalisée sur le film détaché avec un procédé simple et non optimisé a donné un rendement de 9.9% [35].



**Figure I-11** : Schéma illustratif du procédé SLIM-cut : a/ dépôt métallique b/Refroidissement entraînant les contraintes c/ exfoliation de la couche de silicium d/ nettoyage et relaxation des contraintes dans un bain chimique [35].

En utilisant le même procédé, Teng-Yu Wang et al. [36] ont obtenu des films de silicium détachés de  $40\ \mu\text{m}$  d'épaisseur avec différentes orientations : (100) et (111). Des rendements de 10,74% et 14,74% ont été atteints pour les films de silicium orientés (100) et (111) respectivement.

Ce procédé est aujourd'hui amélioré en ajoutant une entaille par laser sur le bord du substrat à détacher [37], ou encore en chauffant par balayage le substrat (voir figure I-12). Ces techniques permettent de fragiliser le substrat à une profondeur souhaitée, afin de contrôler l'initiation et la propagation de la fracture provoquant ainsi un détachement des couches minces avec des épaisseurs homogènes et des surfaces moins rugueuses.



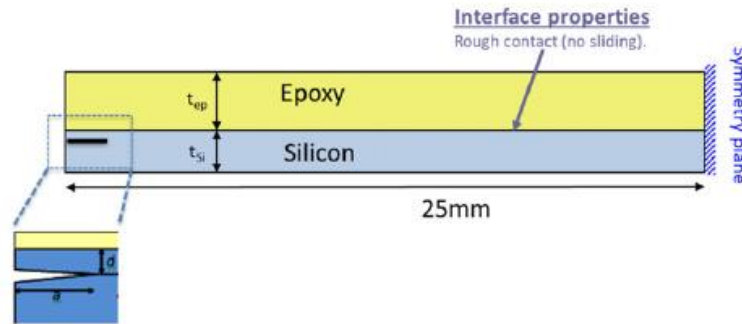
**Figure I-12** : Schéma représentant les différentes étapes du procédé SLIM-cut en ajoutant une initiation de la fracture par laser [37]

Afin d'étudier et d'optimiser le procédé SLIM-cut, des analyses numériques ont été effectuées par de nombreuses équipes sur les différentes variantes de ce procédé.

Pierre Bellanger et al. [38] ont étudié numériquement la propagation de la fracture dans le silicium en calculant les facteurs d'intensité de contrainte (FICs)  $K_I$  et  $K_{II}$  (exprimés en  $N.m^{-3/2}$  ou  $MPa.m^{1/2}$ ) du silicium correspondant respectivement aux modes de rupture par ouverture et par glissement. Ces facteurs permettent de déterminer le champ de contraintes existant aux abords du front de la fissure pour les deux modes de rupture. Nous reviendrons plus en détails sur les principes fondamentaux de mécanique de la rupture par fissuration dans la partie qui suivra.

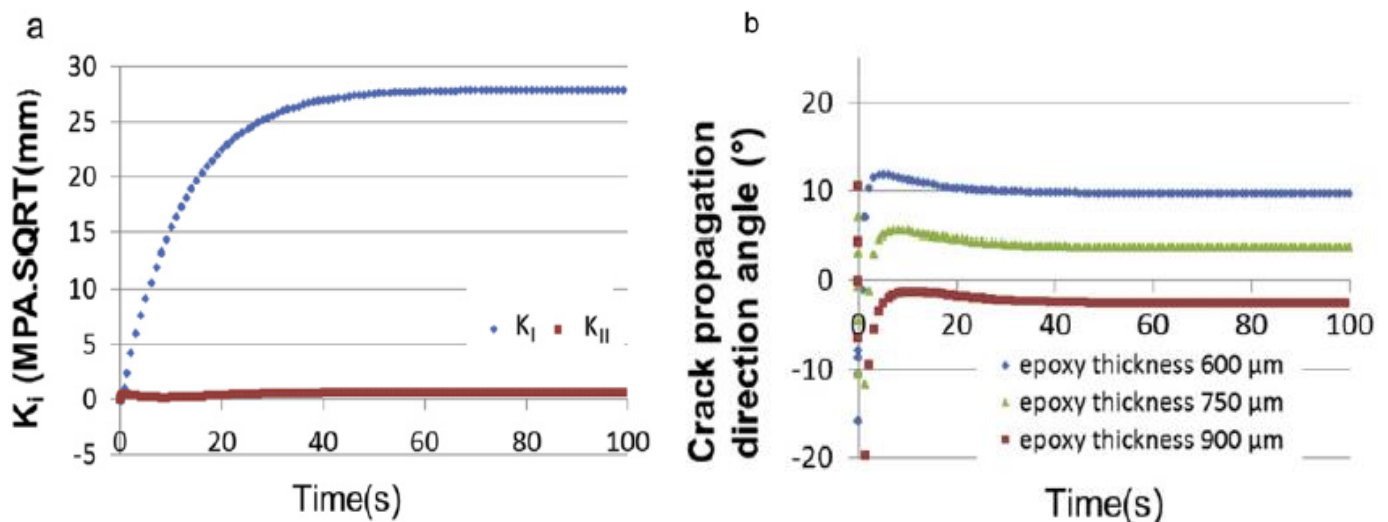
Le procédé modélisé par Pierre Bellanger et al. [38] est représenté sur la figure I-13 : une couche d'époxy métallique est collée sur un substrat de silicium monocristallin. Le collage est réalisé dans le four à une température de  $150^{\circ}C$  pendant 1 h. Ensuite, un refroidissement de l'assemblage à la température ambiante pendant 30 s est appliqué.

Une pré-fissure initiale de longueur  $a$  a été utilisée dans le modèle numérique, afin d'initier la propagation de la fissure dans le silicium à une profondeur donnée  $d$  égale à  $130 \mu m$  de l'interface silicium-époxy. L'évolution des FICs a été étudiée lors du refroidissement et pour différentes épaisseurs de la couche métallique.



**Figure I-13** : Géométrie utilisée pour la simulation numérique de procédé SLIM-cut [38].

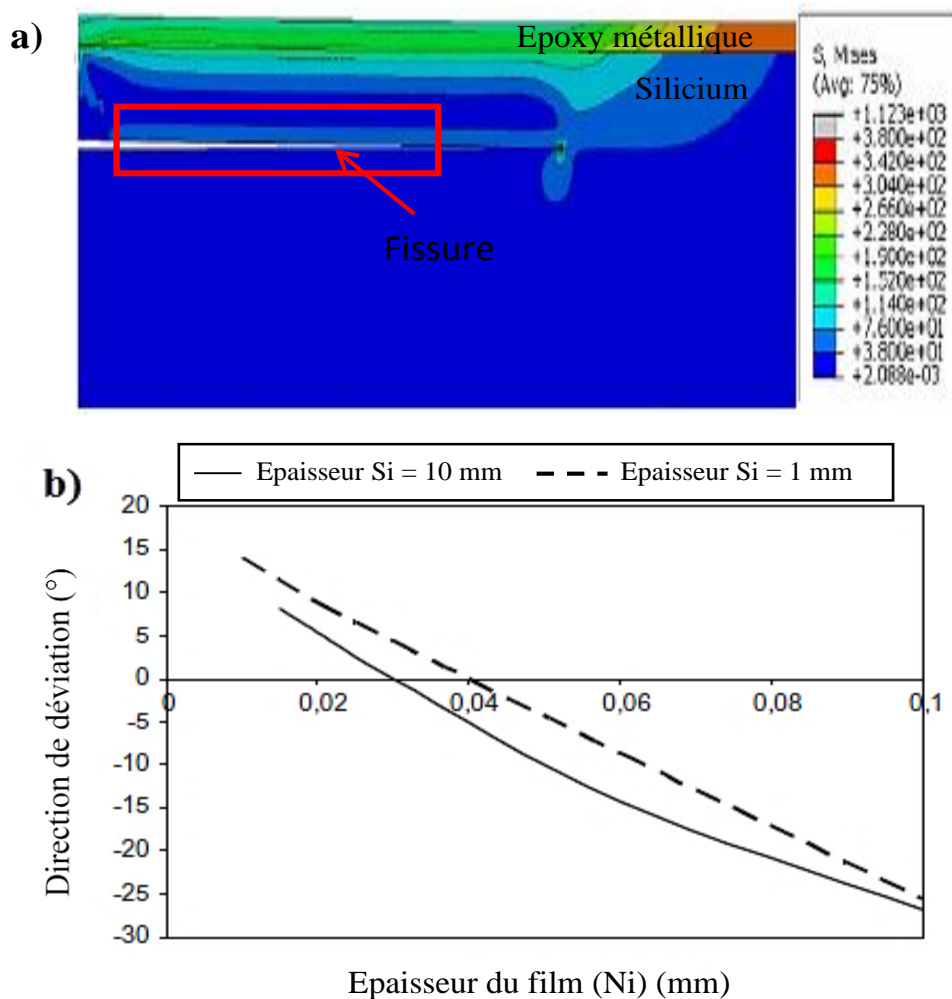
Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure I-14. Ces résultats montrent que les contraintes thermiques appliquées sur le silicium dépassent la résistance à la rupture du silicium, ce qui conduit ainsi à la propagation de la fissure avant que la température de l'échantillon soit à  $T_{\text{ambiante}}$  (voir figure I-14.a). De plus, une valeur de  $K_{II}$  proche de zéro a été obtenue, ce qui permet d'avoir une propagation parallèle à l'interface silicium-époxy. Ainsi, une augmentation de la direction de déviation de la fracture a été montrée en réduisant l'épaisseur de la couche d'époxy de 900 à 600  $\mu\text{m}$ , comme indiqué sur la figure I-14.b.



**Figure I-14** : a) Facteurs d'intensité des contraintes ( $K_I$  et  $K_{II}$ ) calculés pour une couche d'époxy de 900  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ; b) Direction de déviation de la fracture en fonction de l'épaisseur de la couche d'époxy [38].

Une autre étude, menée par Bouchard et al. [39], consiste à modéliser numériquement par la méthode d'éléments finis (FEM) le processus de détachement de silicium monocristallin par la méthode SLIM-cut. Ils ont étudié l'effet de l'épaisseur du substrat du silicium sur la propagation de la fracture en faisant une analyse numérique des FICs ( $K_I$ ,  $K_{II}$ ) et des contraintes appliquées sur le silicium. La figure I-15.a présente la distribution des contraintes dans la structure, obtenue après une application d'une contrainte de tension uniforme de 380 MPa. Comme illustré en

figure I-15, le champ de contraintes est principalement concentré autour de la pointe de fissure, et un axe neutre où les contraintes sont nulles apparaît également dans le silicium au-dessus de la fissure. L'effet de l'épaisseur du substrat de silicium sur la déviation de la fracture est présenté sur la figure I-15.b. Elle montre que l'augmentation de l'épaisseur du substrat de silicium n'a aucun effet sur  $K_{I}$ , mais influence significativement  $K_{II}$ . Cela est dû au fait que l'utilisation de substrat mince permet d'avoir une courbure plus importante (déviations maximale égale à 0,15 mm) que celui de substrats plus épais (déviations maximale égale à 0,012 mm).



**Figure I-15 :** Résultats de la simulation par les éléments finis (Abaqus) a) Distribution des contraintes dans la structure (silicium-couche d'époxy métallique) ; b) Direction de déviation de la fracture en fonction de l'épaisseur de substrat de silicium [39].

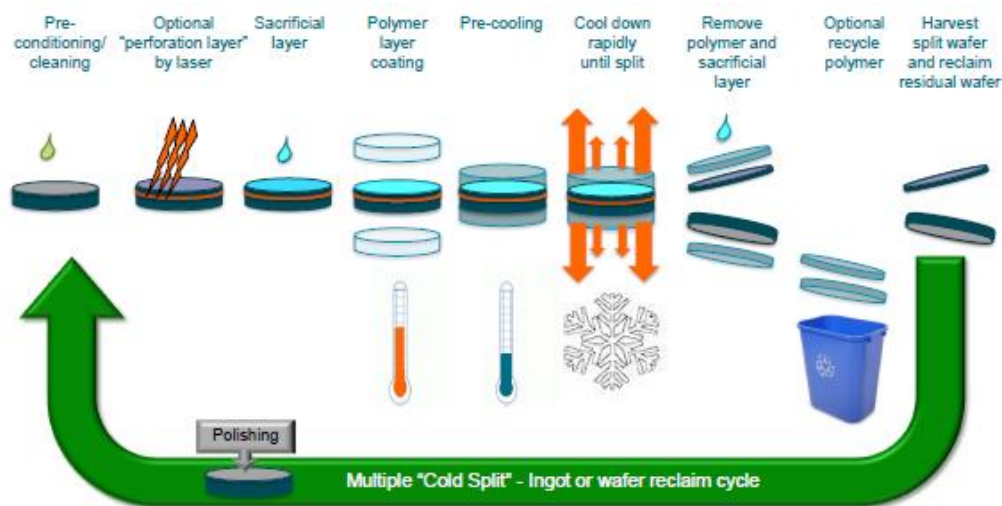
Dans la littérature, il existe de nombreuses études sur les différentes variantes de la méthode SLIM-cut [40] [41]. Elle est particulièrement intéressante grâce à sa simplicité d'application et sa mise en œuvre. Des cellules solaires d'efficacité remarquable de l'ordre de 15 % ont ainsi été réalisées sur les couches obtenues par SLIM-cut [40]. Ce procédé permet de détacher des films avec des épaisseurs limitées à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur (généralement entre 40 et 50  $\mu\text{m}$ ). La mise en œuvre de ce procédé est idéale pour l'objectif de

produire des films minces sans perte de matière. Cependant, le contrôle de l'épaisseur de tels films est très difficile. Cela entraîne le détachement des films avec des surface de fortes rugosités. Des études analytiques ainsi que numériques sont nécessaires afin de mieux contrôler le détachement des films et donc la rugosité de leurs surfaces.

### III.1.2. Cold Split

Le procédé Cold Split a été développé par l'entreprise allemande SILTECTRA [42]. Il consiste d'abord à créer une pré-fissure initiale sur un bord du substrat de silicium avec un laser afin d'initier et de contrôler la fracture, comme illustré sur la figure I-16. Trois couches, une sacrificielle est déposée et deux couches polymère thermodurcissable sont ensuite déposées sur chaque face du substrat de silicium, suivi d'un recuit thermique à 150°C pendant une heure pour durcir le polymère. Après refroidissement de l'assemblage à la température ambiante, il est ensuite refroidi à une température inférieure à la température de transition vitreuse du polymère, créant ainsi une contrainte intense dans le silicium grâce à la différence de CDT entre le polymère et le substrat de silicium.

Lorsque ces contraintes dépassent la résistance de fracture du silicium, une fracture se propage dans la direction parallèle à l'interface entre le substrat de silicium et le polymère, ce qui conduit au détachement de polymère en arrachant avec lui une couche mince de silicium de 100 µm d'épaisseur. Après le détachement, un nettoyage de la couche détachée dans une solution chimique est nécessaire afin d'éliminer la couche polymère et de relaxer les contraintes résiduelles dans la couche détachée de silicium.

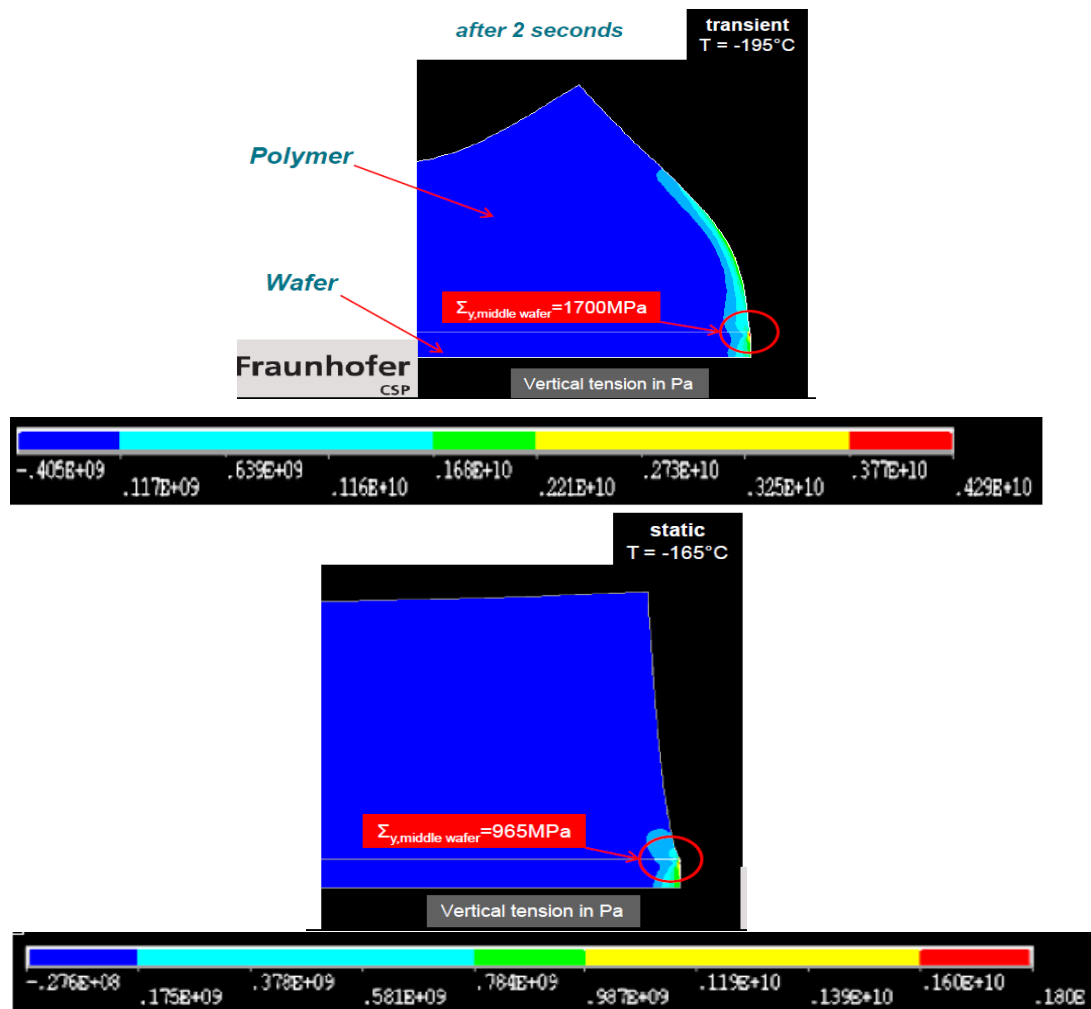


**Figure I-16** : Schéma des étapes du procédé Cold Split développé par SILTECTRA [42].

La figure I-17 montre les résultats de la simulation par les éléments finis des contraintes appliquées sur la structure silicium-polymère, lors de l'étape de refroidissement du procédé Cold Split [42]. La distribution montre que le maximum des contraintes thermiques de tension générées en bord de substrat du silicium, à l'interface polymère-silicium, est de l'ordre de 1,7

GPa. Ces contraintes dépassent la résistance à la rupture du silicium, ce qui permet d'initier et de propager une fracture à partir de ce point.

Cette méthode permet le détachement des films de silicium sans perte de matière, mais possède tout de même des limites : plus complexe à mettre en œuvre et les films détachés sont généralement épais (de quelques centaines de micromètres d'épaisseur) et restent assez rugueux.



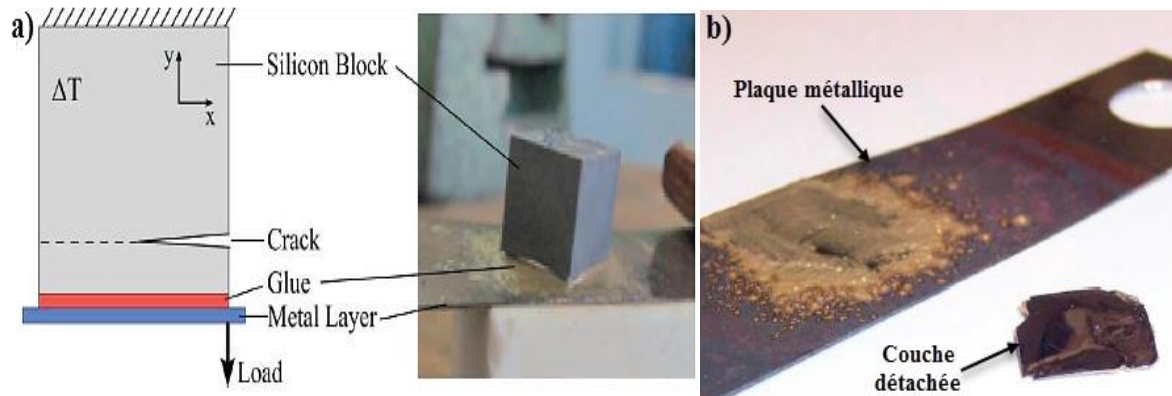
**Figure I-17 :** Distribution des contraintes principales dans la structure (silicium-polymère) durant le refroidissement [42].

### III.1.3. Glue-cleave

Le procédé Glue-cleave a été mis au point par Schoenfelder et al. [43]. Le principe de ce procédé est présenté sur la figure I-18.a. Dans un premier temps une poudre de verre (type SCHOTT G018-223 K3) est déposée sur une plaque d'invar, qui est ensuite fondue en chauffant électriquement le métal à l'aide d'un transformateur de fort courant (approximativement vers 400°C). Ensuite, un bloc de silicium est posé sur le verre fondu sur la plaque métallique, puis l'ensemble est refroidi jusqu'à la température ambiante.

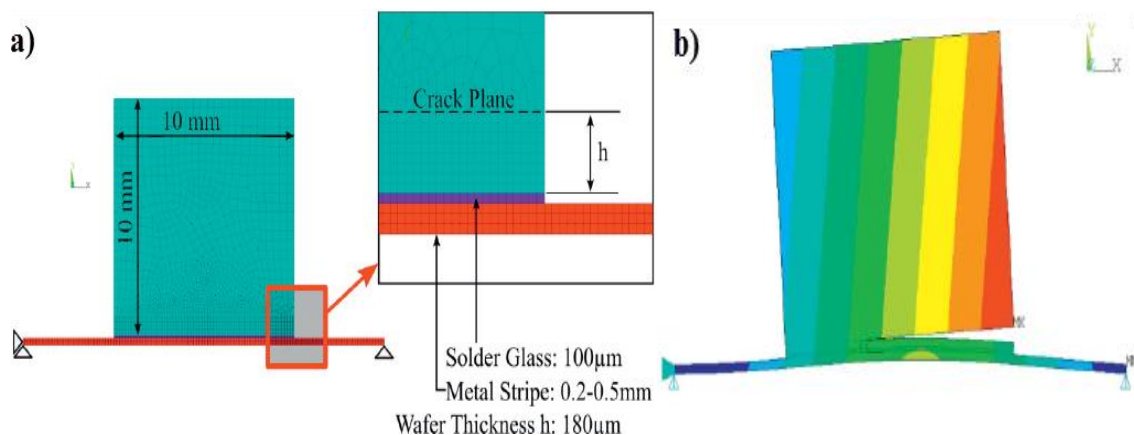


Lors du refroidissement, le clivage du silicium se produit spontanément grâce aux contraintes thermiques générées dans le silicium par la différence de CDT entre le métal et ce dernier. Une couche de Si (111) monocristallin de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  avec une épaisseur d'environ  $200 \text{ }\mu\text{m}$  a été obtenue avec ce procédé (voir figure I-18.b)



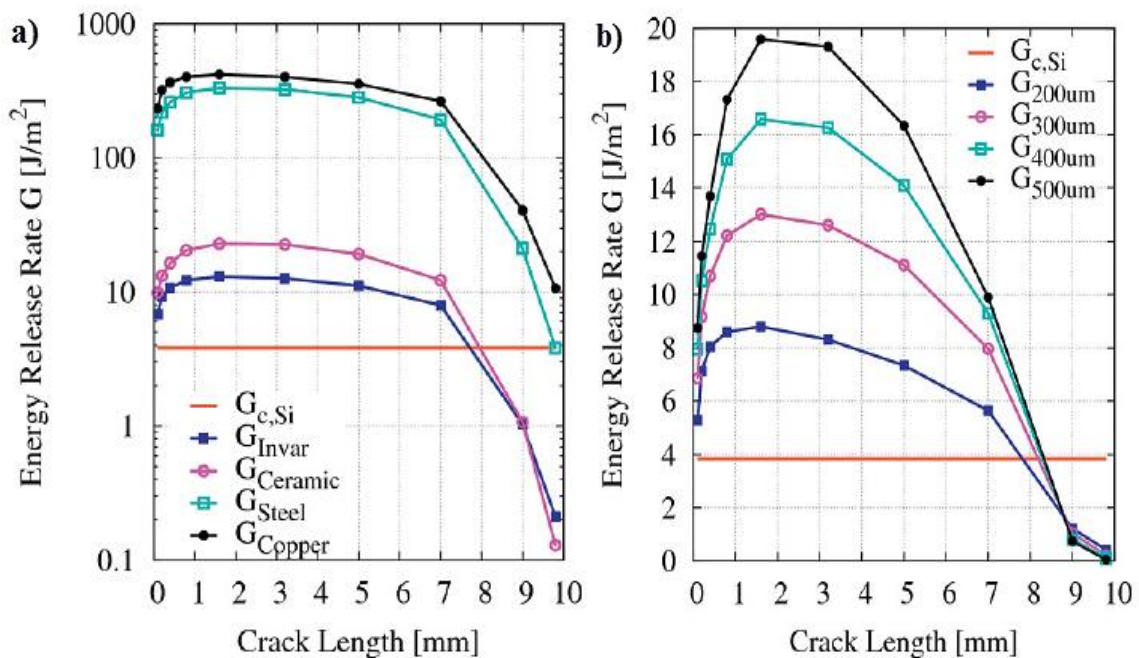
**Figure I-18 :** Procédé Glue-cleave proposé par Schoenfelder et al. a) Principe du procédé ; b) Couche mince de silicium de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  détachée par ce procédé [43].

La modélisation numérique par la méthode des éléments finis (ANSYS) du détachement par Glue-cleave a été aussi effectuée par Schoenfelder et al. [43]. La figure I-19.a présente le modèle 2D utilisé dans cette étude, un bloc de silicium ( $10 \times 10 \times 0.18 \text{ mm}^3$ ) est collé sur une plaque métallique à l'aide d'une poudre de verre fondue. La fissure a été ainsi modélisée comme une ligne d'une longueur  $a$  et une différence de température thermique  $\Delta T = 300 \text{ K}$  a été appliquée comme charge sur la structure. La déformation de la structure suivant la direction  $y$  est représentée sur la figure I-19.b. Cette déformation est obtenue après une propagation d'une fissure de  $7 \text{ mm}$  de longueur, en utilisant une plaque métallique de  $300 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur.



**Figure I-19 :** a) Modèle 2D utilisé pour la simulation numérique du procédé Glue-cleave ; b) Résultat du déplacement de la structure suivant la direction  $y$  après propagation de la fissure [43].

Les résultats obtenus des énergies libres  $G$  calculées pour différentes natures et épaisseurs de métal sont montrés sur la figure I-20. Comme illustré en figure I-20.a, les énergies libres  $G$  calculées en utilisant l'acier et le cuivre comme des couches stressantes sont les plus élevées. Ces énergies dépassent l'énergie libre critique ( $G_c$ ) du silicium, induisant donc la propagation de la fissure. L'énergie libre  $G$  diminue ainsi quand la longueur de la fissure augmente, cela est dû au fait que l'énergie élastique du système devient très faible avant le détachement total. Pour l'invar et la céramique,  $G$  est également supérieure à  $G_c$  du silicium, permettant ainsi la propagation de la fissure. Néanmoins, lorsque la longueur de la fissure augmente, l'énergie peut diminuer au-dessous de la valeur critique du silicium, ce qui peut limiter le détachement du silicium. La figure I-20.b. montre l'effet de l'épaisseur d'invar sur  $G$  calculée lors de refroidissement. Comme indiqué sur la figure,  $G$  augmente avec l'épaisseur de l'invar. Cependant, celui-ci n'a qualitativement aucun effet sur la variation de  $G$  en fonction de la longueur de fissure.

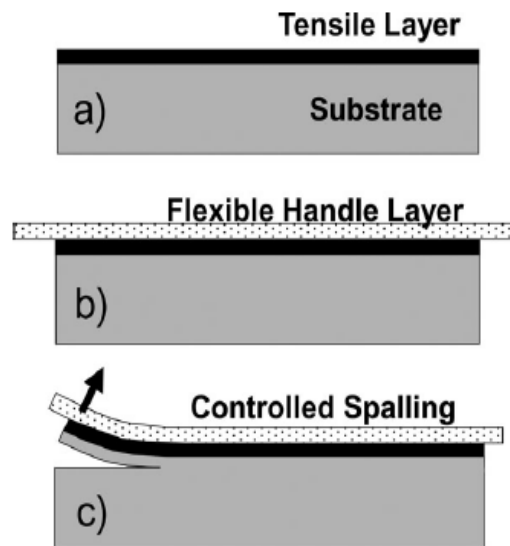


**Figure I-20 :** L'énergie libre  $G$  en fonction de la longueur de fissure pour différentes a) natures de métal ; b) épaisseurs d'invar [43]. La ligne rouge indique l'énergie critique de silicium.

Ainsi, l'utilisation de la méthode Glue-cleave pour le détachement des films minces du silicium sans perte de matière est prometteuse. Les épaisseurs des films détachés pourraient être contrôlées en modifiant seulement les épaisseurs du substrat contraignant. Cependant, la mise en œuvre de cette méthode est trop complexe et induit le détachement de films inhomogènes avec des surfaces rugueuses, ce qui nécessite une modélisation numérique de la structure afin de mieux contrôler le détachement du silicium.

### III.1.4. Controlled spalling

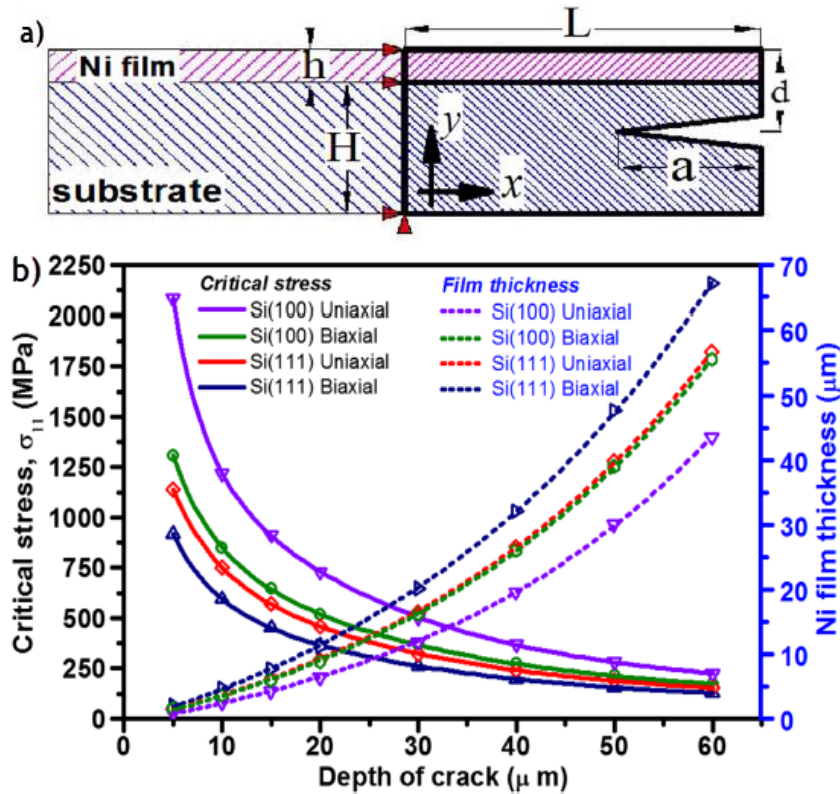
Un autre procédé, présenté par Bedell et al. [44], consiste à déposer à la surface du substrat de silicium une couche stressante avec une épaisseur et une contrainte contrôlée, afin de contrôler l'épaisseur des couches détachées. L'ensemble du procédé Controlled spalling est présenté sur la figure I-21. La première étape de ce procédé repose sur le dépôt d'une couche de nickel comme couche stressante à une température proche de l'ambiante. La couche stressante est déposée par galvanoplastie ou pulvérisation cathodique dont la contrainte en tension appliquée sur le silicium est connue (entre 200 et 800 MPa). Après dépôt, une couche support adhésive flexible est ensuite collée sur la couche déposée. La fracture est ainsi initiée en introduisant une fissure sur le bord du substrat de silicium, qui est ensuite guidée mécaniquement, entraînant ainsi le détachement de couche dont l'épaisseur dépend de la contrainte induite par le métal déposé. Une cellule flexible d'efficacité d'environ de 4.3% a été réalisée sur une couche détachée de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette technique a aussi été testée sur d'autres matériaux tels que le germanium (Ge) et l'arséniure de gallium (GaAs).



**Figure I-21** : Schéma représentant les étapes du procédé Controlled spalling [44].

Dans la littérature, plusieurs études ont été rapportées sur la modélisation analytique et numérique du détachement du silicium par la méthode Controlled spalling [45] [46] [47]. Par exemple, Ibrahim A. Alhomoudi [45] a réalisé une étude sur l'influence des contraintes résiduelles thermiques sur l'épaisseur des couches de silicium détachées. Pour cela, il a étudié expérimentalement et numériquement l'effet de l'épaisseur du film stressant (nickel) sur les contraintes générées dans les substrats de silicium 111 et 100. La structure 2D modélisée par les éléments finis est illustrée sur la figure I-22.a. Une pré-fissure de 1 mm de longueur a été modélisée au bord de substrat du silicium et parallèle à l'interface film-silicium, comme indiqué sur la figure.

Les résultats obtenus dans cette étude sont présentés sur la figure I-22.b. Cette figure montre la variation des contraintes thermiques en fonction de la profondeur de la couche de silicium 111 et 100 détachée pour différentes épaisseurs de nickel. Ces résultats montrent que l'épaisseur de la couche de silicium détachée augmente avec l'épaisseur du nickel. Parallèlement, une diminution des contraintes critiques est observée avec l'épaisseur du nickel.



**Figure I-22 :** a) Modèle 2D utilisé pour la simulation numérique du procédé Controlled spalling ; b) L'évolution des contraintes critiques et de l'épaisseur du film de nickel en fonction de la profondeur de détachement, pour des substrats de silicium de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [45].

### Conclusion sur les procédés de détachement par contrainte induite

Les différentes approches de détachement des couches ultra-minces de silicium par contrainte induite sont particulièrement intéressantes et prometteuses grâce à leur simplicité d'application et très favorables pour les applications photovoltaïques bas coûts. Pour la réalisation des cellules solaires bas coûts, les méthodes de détachement par contrainte induite entraînent forcément une baisse des coûts de production des cellules solaires par rapport à la méthode standard de sciage utilisée pour découper les substrats de silicium. Ces différentes approches ainsi que leurs limites sont récapitulées dans le tableau I-2. Elles se différencient principalement par la nature et la méthode de dépôt de la couche contraignante.

En revanche, le contrôle du détachement de silicium reste le principal problème de ces approches, à savoir l'épaisseur et la rugosité des films détachés. Des études plus approfondies sur la mécanique de la fracture de silicium sont donc nécessaires afin de contrôler la profondeur du détachement des couches ultra-minces de silicium.

Procédés	Substrat contraignant	Détachement	Epaisseur détachée ( $\mu\text{m}$ )	Initiation de la fracture	Limites
SLIM-Cut [35]	Deux pâtes métalliques	Recuit à haute température + refroidissement à température ambiante	50	-	- Rugosité assez élevée ( $\sim 4 \mu\text{m}$ ) - Inhomogénéité de l'épaisseur
Cold Split [42]	Polymère	Recuit à $150^\circ\text{C}$ + refroidissement à température ambiante + trempe dans l'azote liquide	$\sim 100$	Initiation par Laser	- Difficile à mettre en œuvre - Rugosité assez élevée ( $< 4 \mu\text{m}$ )
Glue-cleave [43]	Poudre de verre + acier invar	Chauffage électrique à $400^\circ\text{C}$ + refroidissement à température ambiante	$\sim 200$	-	- Détachement des couches épaisses - Inhomogénéité de l'épaisseur
Controlled spalling [44]	Métal : nickel, acier	Contraintes mécaniques	$\sim$ de 10 à $200 \mu\text{m}$	Initiation par Laser	- Difficile à mettre en oeuvre

**Tableau I-2 :** Récapitulatif des différents procédés de détachement de couches minces de silicium par contrainte induite.

Les procédés de détachement des couches ultra-minces de silicium que nous nous proposons d'étudier dans ce travail de thèse sont basés particulièrement sur l'application des contraintes induites. Nous nous attacherons donc à étudier le mécanisme du détachement des couches en nous appuyant sur les concepts fondamentaux de la mécanique de la rupture, les paramètres de la mécanique de rupture du silicium.

### III.2. Principes fondamentaux de la mécanique de la rupture

Si le mécanisme de détachement des couches de silicium par contrainte induite n'a jamais été étudié de façon complète, son analyse peut s'appuyer sur les connaissances produites par la mécanique de la rupture. Dans cette partie, nous présenterons les principes fondamentaux de la mécanique élastique de la rupture, en se focalisant sur la rupture de matériaux fragiles, dont le silicium. Les déformations et les contraintes thermiques dans un matériau ainsi que les approches utilisées seront introduites. Nous détaillerons par la suite les critères de propagation de la fracture, puis l'étude de la fracture dynamique et nous dresserons également l'état de l'art concernant la rugosité de la surface après détachement par contraintes induites.

Les définitions des grandeurs de base de la théorie des milieux continus, à savoir les tenseurs de contrainte et de déformation, et les relations d'élasticité liant les contraintes et les déformations sont présentées en annexe A.

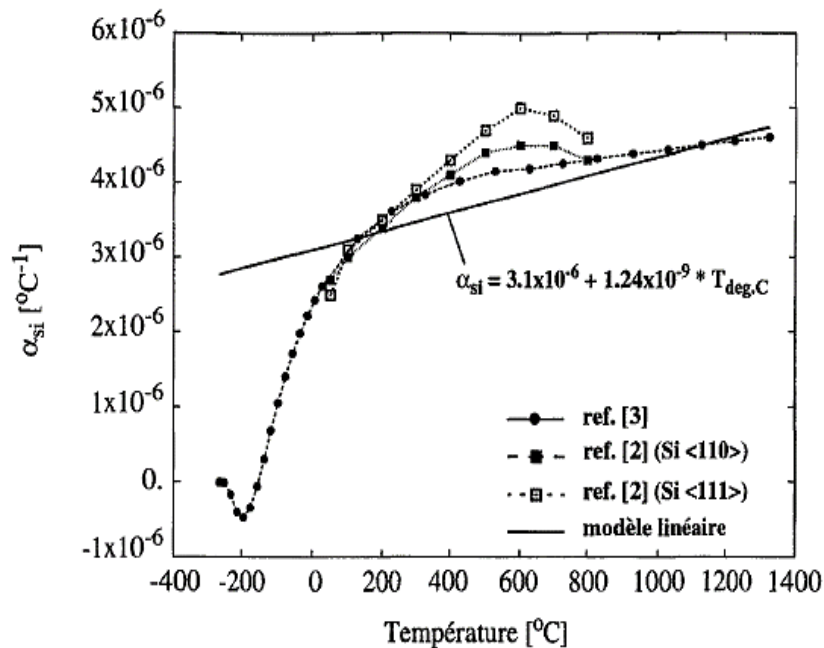
### III.2.1. Contraintes thermiques

La notion physique de contrainte thermique a été identifiée et analysée en détail à partir de la fin des années 60 [48]. Dès que nous avons affaire à un transfert de chaleur à travers des corps solides, il existe nécessairement un gradient de température, lequel implique des dilatations thermiques différentes d'un point à l'autre. Les contraintes thermiques dans les couches minces, déposées sur un substrat, sont principalement dues à la dilatation différentielle entre le matériau ( $\alpha_f$ ) et le substrat ( $\alpha_s$ ). Le coefficient de dilatation thermique d'un matériau permet de quantifier sa déformation  $\varepsilon_{th}$  en réponse à une différence de température  $\Delta T$  [49]:

$$\varepsilon(T) = \int_{T_0}^T (\alpha_s(T) - \alpha_f(T)) dT \quad (I.3)$$

Le coefficient de dilatation thermique est un paramètre intrinsèque du matériau. Il dépend de son orientation cristalline et de sa nature isotrope ou anisotrope. Il peut également varier en fonction de la température.

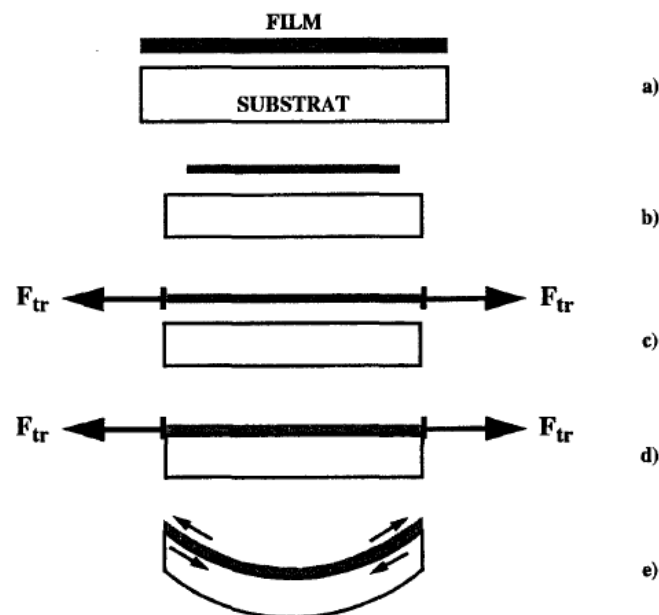
Dans le cas du silicium, une dépendance linéaire de son coefficient de dilatation thermique avec la température a été montrée [50], comme illustré en figure I-23. Une variation linéaire du coefficient de dilatation thermique en fonction de température a également été observée pour des alliages d'aluminium [51].



**Figure I-23 :** Variation du coefficient de dilatation thermique du silicium en fonction de la température [50].

Pour comprendre comment les contraintes thermiques se développent dans une structure film-substrat, considérons un système unidimensionnel tel que l'épaisseur du film reste très inférieure par rapport à celle du substrat (voir figure I-24). On peut décomposer l'action unidimensionnelle de l'effet de la température en cinq étapes [52]. Initialement, le film et le substrat forment une bicouche supposée mécaniquement libre. La structure film-substrat est donc considérée en équilibre et chaque couche est considérée aussi comme une entité distincte (voir figure I-24.a). Sous l'action d'un changement de température, les dimensions longitudinales et latérales du film et du substrat évoluent ensuite proportionnellement en fonction de leur propre CDT (voir figure I-24.b). Les dimensions du film et du substrat doivent rester identiques, au niveau de l'interface. L'application d'une force en traction  $F_{tr}$  sur les extrémités du film amène celui-ci à nouveau aux mêmes dimensions que le substrat (voir figure I-24.c), ce qui autorise l'assemblage (voir figure I-24.d). En supposant une adhérence parfaite entre le film et le substrat, la suppression de la force  $F_{tr}$  va entraîner une déformation d'origine thermique de l'ensemble et des contraintes thermiques vont naître dans les deux couches. Comme le présente la figure I-24.e, ces contraintes peuvent ensuite être relaxées par une courbure de la structure.

Dans cette illustration, le film possède un CDT supérieur à celui du substrat, il subit une force de compression en chauffant et une force de tension en refroidissant.



**Figure I-24 :** Illustrations de l'établissement des contraintes thermiques dans une structure bicouche (film-substrat) [52] : a) Deux couches distinctes ; b) Contraction du film par rapport au substrat lors du refroidissement ; c) Application de la force de traction  $F_x$  au bord du film ; d) Adéquation des dimensions du film et du substrat ; e) Relaxation des contraintes par une courbure de la structure.

La courbure permet de représenter l'état de déformation de la structure. Il existe donc une relation entre la courbure de la structure et les contraintes générées dans cette structure. Dans

la section suivante nous présentons une méthode analytique qui permet de déterminer la contrainte plane d'une couche en fonction de son état de courbure.

### III.2.1.1. Formule de Stoney

La relation entre le rayon de courbure et la contrainte résiduelle dans un film mince déposé sur un substrat épais a été établie pour la première fois en 1909 par Stoney [53]. Une soixantaine d'année plus tard Hoffman [54] introduisit la notion de module élastique biaxial et a ainsi étendu la formule de Stoney au cas d'une couche mince déposée sur une plaque. Henein et Wagner [55] ont aussi étudié l'état de contrainte induit par un dépôt sur un substrat.

La formule de Stoney repose sur l'équilibre des forces et des moments au sein du film et du substrat. Considérons le cas d'un film mince d'épaisseur  $t_f$ , de module d'Young  $E_f$  et de coefficient de Poisson  $\nu_f$ , déposé sur un substrat d'épaisseur  $t_s$  et de caractéristiques élastiques  $E_s$  et  $\nu_s$ . Sous l'effet des contraintes, l'équilibre global de ce système se traduit par une répartition complexe d'actions et de réactions réciproques du système grâce à l'adhérence de l'interface entre le film et le substrat. En élasticité, pour un système film-substrat en forme de plaque, ces interactions se traduisent notamment par des gradients de contraintes de répartition biaxiale, conduisant systématiquement à une courbure sphérique du système. La formule de Stoney est donnée par l'équation (I.4) qui permet de calculer la contrainte résiduelle moyenne  $\sigma_f$  d'un film mince déposé uniformément sur un substrat [53]:

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \frac{t_s^2}{R} \frac{1}{t_f} \quad (\text{I. 4})$$

où  $R$  est le rayon de courbure du système.

La formule de Stoney est la formule la plus utilisée dans la littérature pour calculer les contraintes d'origine thermique. Pour aboutir à cette formule, des hypothèses d'application doivent cependant être vérifiées :

- Le substrat doit être homogène, isotrope, et élastique, et le film est isotrope.
- L'épaisseur du film doit être négligeable par rapport à celle du substrat.
- L'état des contraintes est homogène dans le film.
- Les déformations et rotations sont infiniment petites.

En effet, d'autres modèles physiques ont été développés dans la littérature afin de calculer les contraintes thermiques en prenant en considération les systèmes anisotropes [52] [56] [57] . Argoud [57] a utilisé les lois d'échelle pour calculer les contraintes. Il a relié la contrainte entraînée par la courbure aux propriétés du film et de substrat par l'équation suivante :

$$\sigma_1 = \frac{\Delta\alpha\Delta T \frac{E_1 h_1}{h_2}}{1 + \frac{E_1}{E_2} \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^3} \quad (\text{I. 5})$$



où  $\sigma_1$  la contrainte générée dans le substrat,  $h_1$  et  $h_2$  sont respectivement l'épaisseur du substrat et de la couche contraignante,  $E_1$  et  $E_2$  leurs modules de Young respectifs,  $\Delta\alpha$  la différence de CDT entre les deux couches, et  $\Delta T$  la variation de la température appliquée au système. Argoud [57] a appliqué cette formule en lois d'échelle à la structure bilame silicium-dioxyde de silicium, avec  $h_1 = 1 \mu\text{m}$ ,  $h_2 = 100 \mu\text{m}$ ,  $E_1 = 100 \text{ GPa}$ ,  $E_2 = 1 \text{ GPa}$ ,  $\Delta\alpha = 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  et  $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il a trouvé une contrainte d'une dizaine de MPa générée dans la couche de silicium, qui est proche de la valeur déterminée expérimentalement : une contrainte de 44 MPa ( $\pm 10 \text{ MPa}$ ) a été obtenue par spectroscopie Raman.

Cependant, les calculs en lois d'échelle et la formule de Stoney permettent seulement de calculer les contraintes thermiques moyennes générées dans le système film-substrat mais ne permettent pas de prédire l'état des contraintes dans l'épaisseur du film et à l'interface. Ainsi, dans le but de déterminer les contraintes dans l'épaisseur du film/substrat, nous allons dans ce travail, proposer un modèle pour calculer ces contraintes thermiques afin de contrôler le détachement de couches minces de silicium par contraintes induites.

Nous venons de voir que la variation de température d'un système conduit à des changements de volume par dilatation différentielle, créant ainsi des contraintes résiduelles à l'interface film substrat. En effet, cette variation n'engendre pas seulement une flexion ou une courbure de l'ensemble mais également une fracture dans le film/substrat pour des matériaux fragiles. Nous allons maintenant nous intéresser à la mécanique de la rupture, à savoir les conditions d'initiations et les critères de propagation de la fracture.

### III.2.2. De la mécanique des milieux continus à la mécanique de la rupture

La mécanique de la rupture a été introduite par Griffith vers 1920 [58] [59]. Le mécanisme de rupture est un processus mécanique produisant au sein d'un matériau une discontinuité locale de matière appelée fissure. L'objectif de la mécanique de la rupture est de caractériser le comportement à la fissuration des structures à l'aide des paramètres quantifiables, notamment le champ de contraintes, la taille de la fissure et la résistance à la fissuration du matériau. Les premiers développements théoriques d'analyse des champs de déplacement et de contraintes au voisinage d'une fissure ont été développés par Westergaard en 1940 [60]. Une vingtaine d'année plus tard, l'extension de la mécanique de la rupture a été ensuite amorcée par Irwin [61]. Depuis 1960, le développement de la mécanique de la rupture s'étend aux problèmes non linéaires, aux problèmes de bifurcation des fissures en modes mixtes et plus récemment aux composites et aux techniques numériques de résolution de diverses structures complexes.

On distingue deux types de rupture :

- Rupture fragile : caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique, et donc par la propagation très rapide des fissures. Ce mode de rupture nécessite une faible consommation d'énergie.
- Rupture ductile : essentiellement liée à la présence d'inclusion ou de précipités. Dans ce mode de rupture, la déformation plastique macroscopique est en général importante et nécessite une grande consommation d'énergie.

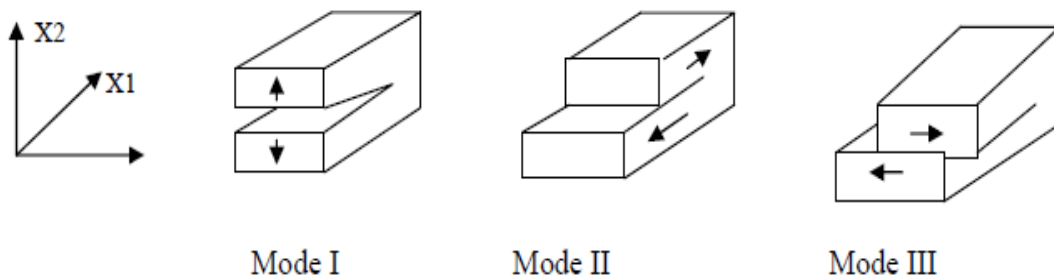
Dans ce travail, Nous nous intéresserons à la mécanique de la rupture des matériaux fragiles. Ainsi, nous commencerons par présenter les notions de la mécanique élastique de la rupture fragile : les conditions d'initiations et les critères de propagation de la fracture. Ensuite, nous passerons à l'étude de la fracture dynamique : sa vitesse, son parcours et son influence sur le faciès de la rupture. Enfin, nous aborderons quelques résultats obtenus sur l'état de la surface des couches détachées par contraintes induites.

### III.2.2.1. Eléments de mécanique de la rupture des matériaux fragiles

Lorsqu'il s'agit de la mécanique de la rupture fragile, la rupture se produit par clivage dans le domaine élastique. Le clivage est le mécanisme de déformation qui met en jeu la rupture des liaisons atomiques dans le plan dense dans lequel devrait se produire la déformation. De plus, le clivage intervient aussi bien dans les matériaux parfaitement cristallisés que dans les matériaux partiellement cristallisés tels que les polymères, ou essentiellement les amorphes comme le verre.

#### Modes conventionnels de chargements :

Pour une fissure en milieu plan, il existe trois modes conventionnels utilisés pour décrire le chargement appliqué sur cette fissure dans un corps solide [62], comme illustré en figure I-25. Le mode I correspond à une ouverture par traction normale par rapport au plan de fracture. Le mode II correspond à une ouverture par cisaillement dans le plan perpendiculaire au bord principal de la fissure tandis que le mode III décrit un mouvement de déchirement hors plan avec déplacement parallèle au bord.



**Figure I-25** : Modes conventionnels de chargement [62].

Le chargement selon le mode I est le plus souvent utilisé, à la fois d'un point de vue expérimental et théorique. Cela vient du fait que, pour les modes II et III, les deux surfaces fracturées ne s'éloignent pas l'une de l'autre. Elles génèrent alors de la friction qui contribue aux forces appliquées sur la fissure mais dont la proportion reste difficile à mesurer.

### III.2.2.2. Fracture à l'équilibre

A partir des caractéristiques des défauts et des propriétés du matériau, la mécanique de la rupture permet de déterminer la résistance à la rupture de l'élément et les conditions d'initiations de la fissure. Pour ce faire, deux grands critères ont été établis : l'un énergétique, l'autre basé sur la contrainte locale.

#### Approche de Griffith : critère énergétique

L'approche de Griffith est fondée sur des notions énergétiques. Suite aux travaux d'Inglis [63], Griffith a établi un critère d'équilibre de la fracture [58]. Il s'est basé sur l'idée de considérer une fissure statique comme un système thermodynamique réversible, et de déterminer la configuration qui minimise son énergie libre. L'extension d'une fissure qui conduit à la rupture se produit lorsque l'énergie fournie est suffisante pour vaincre la résistance du matériau. Cette résistance se compose de l'énergie mécanique  $U_m$  et de l'énergie libre de création de surface  $U_s$ . L'énergie mécanique est la somme de l'énergie potentielle de déformation du système  $U_p$  et de l'énergie de chargement  $W$ . Lors de la fissuration, il s'établit une compétition entre l'énergie élastique restituée lors de l'avancée de la fissure et l'énergie dissipée par la création de nouvelles surfaces.  $U_m$  décroît avec l'avancée de la fissure tandis que  $U_s$  s'oppose à la création de nouvelles surfaces fracturées. L'énergie totale du système est :

$$U_{\text{tot}} = U_m + U_s \quad (\text{I. 6})$$

On obtient l'équilibre de Griffith en dérivant l'énergie totale du système par rapport à une avancée infinitésimale de surface  $dS$  de la fracture :

$$\frac{\partial(U_m + U_s)}{\partial S} = 0 \quad \text{soit} \quad -\frac{\partial(U_m)}{\partial S} = \frac{\partial(U_s)}{\partial S} \quad (\text{I. 7})$$

Le critère de Griffith est donné par l'équation (I.7), qui donne la condition nécessaire à la croissance d'une fissure : la réduction de l'énergie mécanique totale du système provoquée par une avancée infime de la fissure doit être égale à l'énergie de surface additionnelle créée par cette extension.

$$G = -\frac{\partial(U_m)}{\partial S} \quad (\text{I. 8})$$

L'énergie de Griffith notée  $G$  (qu'on appelle aussi taux de restitution d'énergie), est définie comme le taux de conversion d'énergie mécanique par unité de surface fissurée. Ce paramètre  $G$  constitue la force motrice de la fracture, qui se produit lorsque  $G$  atteint une valeur critique  $G_c$  au moment de la fracture. Cette valeur correspond généralement à la ténacité du matériau. Pour un matériau élastique fragile  $G_c$  ne dépend que de son énergie de surface intrinsèque  $\gamma$  ( $G_c = 2\gamma$ ).

$$G = G_C \quad (I. 9)$$

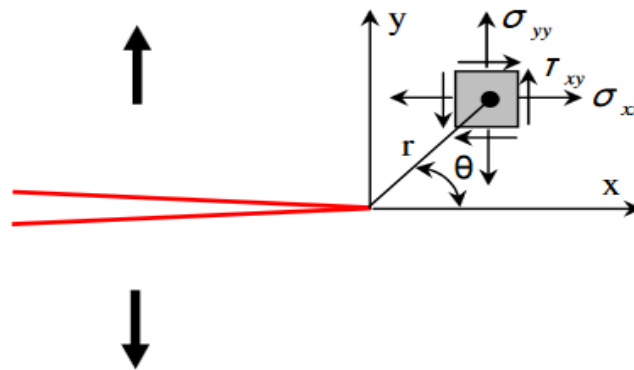
### Approche d'Irwin : approche du facteur d'intensité des contraintes

Une seconde approche locale de la rupture a été établie par Irwin [61], qui permet de décrire les champs des contraintes, déformations et déplacements près du fond de fissure. Dans un système de coordonnées cylindriques  $(r, \theta)$  rapportées à l'extrémité de la fissure (voir figure I-26), en exprimant analytiquement les tenseurs de déplacement  $(u_i)$  et de contraintes  $(\sigma_{ij})$  autour de la pointe de fissure, il a obtenu des équations de la forme :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_\alpha}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (I. 10)$$

$$u_i = \frac{K_\alpha}{2E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} f_i(\theta) \quad (I. 11)$$

où  $f_{ij}$  et  $f_i$  sont des fonctions comprises entre 0 et 1, et ne dépendant que de  $\theta$ .  $\alpha$  est un indice désignant le mode de fracture I, II, III.



**Figure I-26 :** Contraintes près de l'extrémité d'une fissure.

Le facteur  $K_\alpha$  est un paramètre fondamental appelé facteur d'intensité des contraintes (exprimé en  $N.m^{-3/2}$  ou  $MPa.m^{1/2}$ ), qui décrit la totalité du champ de contrainte en pointe de fissure dans un matériau linéaire élastique. Il dépend uniquement de la géométrie (e.g. longueur de la fissure, géométrie de l'échantillon) et des conditions de chargement (i.e. les contraintes appliquées).

La rupture se produit lorsque le facteur d'intensité des contraintes atteint la valeur critique  $K_C$ . Cette valeur correspond en fait à la ténacité du matériau. Dans cette approche, le coefficient  $K$  est la force motrice dans un matériau dont la résistance à la rupture est caractérisée par la ténacité  $K_C$ .

$$K \geq K_C \quad (I. 12)$$

Les deux critères peuvent aussi être réunis et montrant leur équivalence macroscopique :

$$G = (1 - \nu^2) \frac{K_I^2}{E} + (1 - \nu^2) \frac{K_{II}^2}{E} + (1 - \nu) \frac{K_{III}^2}{E} \quad (\text{I. 13})$$

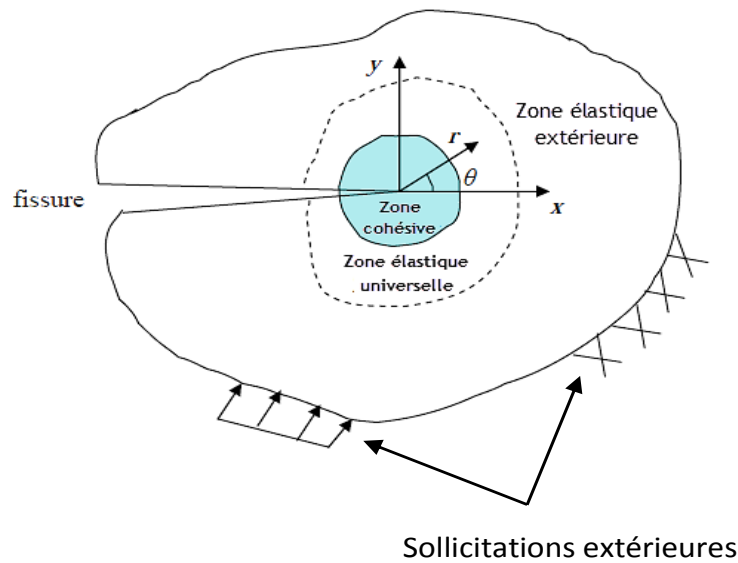
L'approche de la fracture de Griffith est basée sur un mécanisme réversible. Cependant, au voisinage de la pointe de fissure des phénomènes irréversibles peuvent aussi se produire, notamment des déformations plastiques. En effet, des théories plus complexes ont été développées pour prendre en compte les systèmes irréversibles. Dans le cadre de ce travail de thèse, le critère de Griffith reste pour le silicium un bon modèle simple d'équilibre de la fissure.

### III.2.2.3. Dynamique de fracture dans les matériaux fragiles

Les premières études portant sur la dynamique de la fracture dans les matériaux fragiles ont été introduites vers les années 1950 par Mott [64] puis par Stroh [65]. Ils ont étudié pour la première fois l'évolution de la vitesse de la fissure au cours de sa propagation. Leurs résultats ont montré que la fissure devrait accélérer jusqu'à atteindre une vitesse maximale décrite comme la vitesse des ondes de Rayleigh (onde de surface non dispersive). Cependant, d'autres études expérimentales ont montré que les vitesses observées étaient souvent bien loin de la vitesse maximale de Rayleigh. En effet, une nouvelle approche a été développée par Freund [66], qui permet de regrouper l'ensemble des processus dissipatifs présents autour de la pointe de la fissure.

### Théorie continue de la dynamique de la fracture

Le principe de base de la théorie continue consiste à considérer que, dans un matériau élastique, le front de fissure en progression est le seul dissipateur de l'énergie élastique. Les processus gouvernant cette dissipation d'énergie en pointe de la fissure sont complexes et dépendent de la nature du matériau (e.g. formation de dislocations et déformations, etc.). Ces processus sont dus aux intenses champs de contraintes présents en pointe de fissure. En effet, la zone qui entoure la fissure ne peut pas être considérée comme une zone élastique et linéaire car le matériau ne peut pas supporter un tel champ de contraintes. Afin de prendre en compte l'ensemble de ces processus dissipatifs, une description universelle de ce problème a été indépendamment développée par Irwin [61] et Orowan [67]. Ils ont divisé le milieu dans lequel se propage la fissure en trois zones distinctes, comme indiqué en figure I-27.



**Figure I-27** : Représentation schématique des trois zones délimitant le voisinage d'une pointe de fissure [68].

- **La zone d'élaboration ou zone cohésive (Process zone)** : elle se trouve à la pointe de fissure et dans le sillage laissé par la fissure au cours de sa propagation. L'étude de cette zone est très complexe à cause des contraintes importantes qui ont fortement endommagé le matériau. La théorie classique de la mécanique de la rupture réduit cette zone à un point pour les problèmes plans et à une courbe pour les problèmes tridimensionnels.
- **La zone singulière ou élastique universelle (Universal elastic region)** : dans laquelle les champs de déplacements, déformations et contraintes sont continus et possèdent une formulation indépendante de la géométrie lointaine de la structure.
- **La zone élastique extérieure (Outer elastic region)** : comprenant les champs lointains. Cette zone est raccordée d'une part à la zone singulière, et d'autre part aux conditions aux limites en charges et en déplacements. Dans cette zone, les champs de déplacements, déformations et contraintes varient peu et dépendent uniquement de la géométrie du système.

### Equation du mouvement de la fracture dynamique

En considérant une fissure comme un moyen de dissiper l'énergie emmagasinée dans un matériau, Freund [66] montre qu'on peut exprimer le facteur d'intensité des contraintes dynamique pour une fracture de mode I dans une plaque infinie sous la forme :

$$K_I^{\text{dyn}}(l, v) = k(v) K_I^{\text{stat}}(l, 0) \quad (\text{I. 14})$$

où  $l$  représente la longueur de la fracture à un instant donné,  $v$  la vitesse de la fracture,  $k(v)$  une fonction universelle de la vitesse instantanée de la fracture et  $K_I^{\text{stat}}(l, 0)$  le facteur d'intensité des contraintes quasi-statique d'une fracture stationnaire de longueur  $l$  (équation (I-13)).

Cette formule montre que le mouvement d'une fracture dépend uniquement de sa longueur  $l$  et de sa vitesse.

Par ailleurs, Irwin [61] a montré que  $K_\alpha$  peut être relié au taux de restitution  $G_{\text{dyn}}$  par la relation (I.15).  $G_{\text{dyn}}$  représente la quantité d'énergie par unité de surface disponible en pointe de fissure.

$$G^{\text{dyn}} = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1-\nu^2}{E} A_\alpha(\nu) K_\alpha^{\text{dyn}}(l, \nu)^2 \quad (\text{I.15})$$

où  $\nu$  le coefficient de Poisson du matériau et  $A_\alpha(\nu)$  des fonctions universelles dépendant uniquement de la vitesse de fracture [69]. En remplaçant l'équation (I.14) dans l'expression (I.15) pour un mode de chargement I, on obtient l'égalité suivante :

$$G^{\text{dyn}} = G^{\text{stat}}(l) k(\nu)^2 A_I(\nu) \quad \text{avec} \quad G^{\text{stat}}(l) = \frac{1-\nu^2}{E} K_I^{\text{stat}}(l, 0)^2 \quad (\text{I.16})$$

$G^{\text{stat}}(l)$  représente le taux de restitution en énergie d'une pointe de fissure statique de longueur  $l$ . Par ailleurs, Freund [66] a montré que le produit des deux fonctions universelles peut être approximé par la relation suivante :

$$k(\nu)^2 A_I(\nu) = 1 - \frac{\nu}{\nu_R} \quad (\text{I.17})$$

où  $\nu$  représente la vitesse de la fracture et  $\nu_R$  la vitesse de l'onde de Rayleigh.

De plus, lorsque la contrainte extérieure responsable de la propagation de la fissure est constante au cours du temps, l'équation d'équilibre énergétique en pointe de fissure est donnée sous la forme suivante :

$$\Gamma = G^{\text{dyn}} \quad (\text{I.18})$$

Soit finalement, en regroupant les égalités (I.16), (I.17) et (I.18), on obtient l'équation du mouvement de la fracture de longueur  $l$  :

$$\nu(l) = \nu_R \left( 1 - \frac{\Gamma}{G^{\text{stat}}(l)} \right) \quad (\text{I.19})$$

Cette équation du mouvement montre que : d'une part, la vitesse de propagation de la fracture tend vers  $\nu_R$  quand la quantité d'énergie  $G^{\text{stat}}$  devient très importante. D'autre part, l'ensemble des processus dissipatifs dépendant du matériau sont inclus dans  $\Gamma$ . Ainsi, cette équation reste valable si ces processus nécessaires à la propagation de la fracture restent limités dans la région élastique extérieure entourant la fissure.

Expérimentalement, de nombreuses études ont été réalisées pour vérifier cette équation du mouvement. Néanmoins, la plupart ont montré qu'il existe bien une vitesse limite pour la propagation du front de fracture, mais celle-ci est significativement inférieure à la vitesse de

Rayleigh (50 à 60% de  $v_R$ ) [69]. Ce désaccord entre la théorie et l'expérience a été attribué d'une part à la propagation des fissures alternatives en dehors du plan initial de la fracture [70] [71] et d'autre part à l'évolution des processus de dissipation d'énergie au sein de la zone cohésive [72] [73]. De plus, la vitesse de propagation de la fracture pour les matériaux cristallins, possédant des plans de clivage où la fracture est facilitée, est supérieure à celle pour les matériaux amorphes et se situent généralement entre  $0.7v_R$  et  $0.9v_R$  [74] [75]. Pour le silicium massif, des vitesses de fracture asymptotiques entre  $0.75$  et  $0.85v_R$  mesurées expérimentalement ont été obtenues [75] [76]. La vitesse de Rayleigh dans le silicium est  $v_R=4.6 \text{ km.s}^{-1}$ .

### **Parcours d'une fracture rapide et rugosité :**

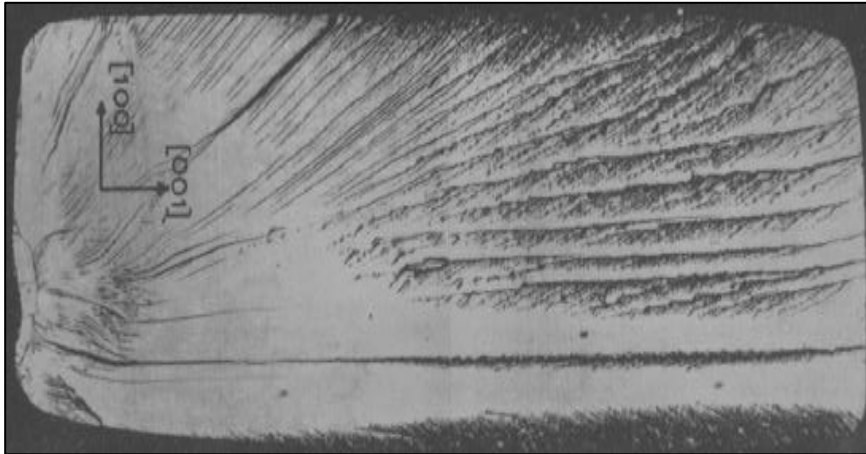
L'un des objectifs de la théorie de la dynamique de rupture est de décrire le parcours de la fracture dans différents milieux au cours de sa propagation. Si le parcours de la fracture reste toutefois mal connu, les surfaces de fracture peuvent cependant révéler des conditions limites naturelles pour nombreux phénomènes physiques intervenant dans les milieux lors de la propagation de la fracture.

Les surfaces de fracture résultant de la rupture d'un matériau sont rarement lisses. L'origine de cette rugosité est un sujet largement étudié et débattu dans le cas de matériaux fragiles comme le verre. La surface rugueuse est la trace laissée par des perturbations du front de propagation de la fracture. Une bonne description de la rugosité doit donc permettre de comprendre la physique de la fracturation, et même de prendre en compte sa dynamique, qui fournit des indices précieux quant à sa nature. Lorsque la fracturation se produit au-delà d'une certaine vitesse de propagation, elle fait apparaître des branchements ou des macro-branchements (des fissures alternatives). Le phénomène de branchement a été observé pour la première fois par Yoffe [70]. En considérant une fracture se propageant dans un milieu élastique infini soumis à une tension uniforme, Yoffe a montré qu'à partir d'une vitesse limite ( $0.5v_R$ ), les contraintes de cisaillement autour de la pointe de la fissure peuvent changer sa direction, ce qui provoque l'apparition de ces branchements qui semblent dépendre du matériau.

Le second phénomène est l'apparition des micro-fractures sur la surface de fracture. Ces microfissures sont issues de la fracture principale à partir d'un seuil de vitesse ( $0.32 v_R$ ) et se développent ainsi le long de son parcours [77]. La longueur et la répartition de ces microfissures augmentent avec la vitesse de la fracture.

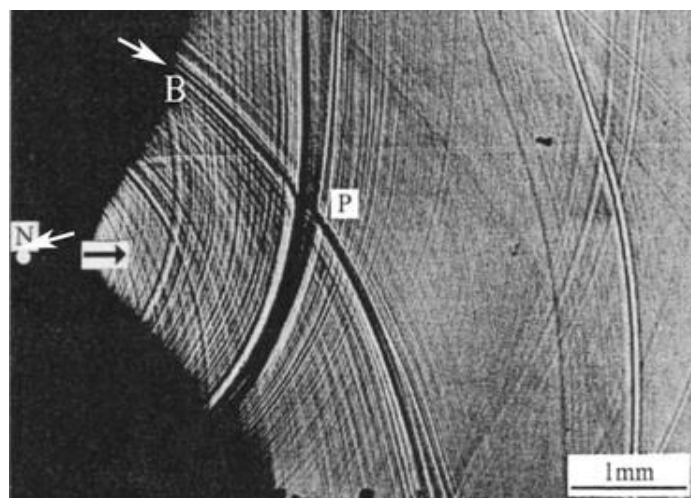
La rugosité de la surface est une indication du processus de fracture, ce dernier se déroulant dans une zone d'échelle au moins égale aux dimensions de la rugosité. Depuis les années 1940, trois régions distinctes ont couramment été utilisées pour décrire l'état de la rugosité de la surface de fracture [78] : la première macroscopiquement lisse (miroir), la seconde présentant des îlots rugueux tandis que la troisième possède une rugosité très marquée (lignes de rivière). D'après D. Hull and P. Beardmore [79], cette dernière région est due à l'interaction entre le champ de contrainte en pointe de fracture et les ondes élastiques transversales émises par la fracture (voir figure I-28). Ils ont montré que la densité des "lignes de rivière" augmente avec l'augmentation du champ de contraintes.





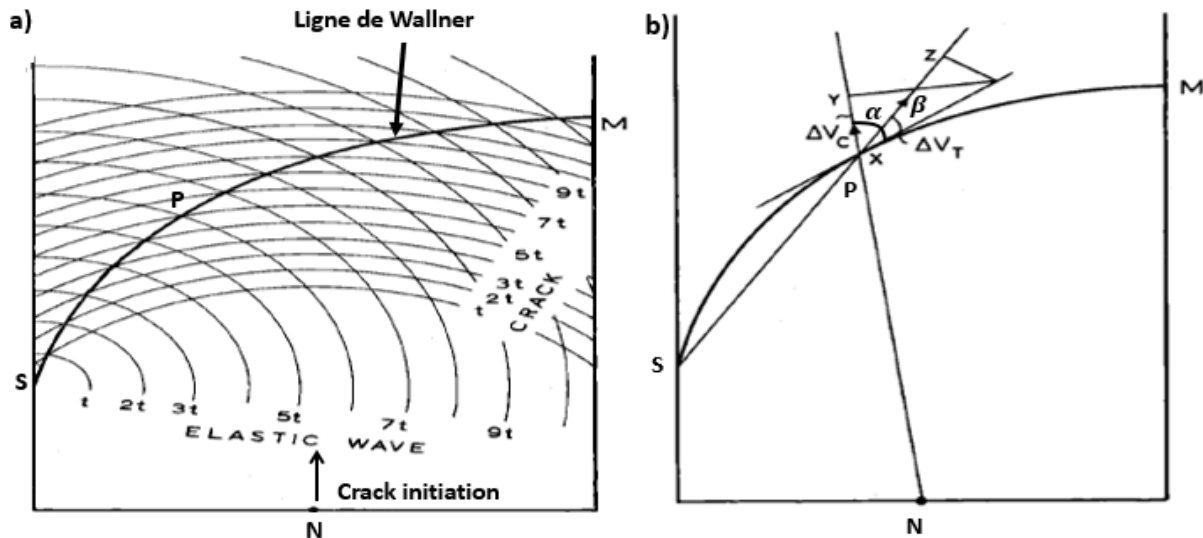
**Figure I-28 :** Lignes de rivière visibles sur le faciès de rupture du Tungstène [79].

Par ailleurs, d'autres études ont montré que la zone miroir n'est pas une zone lisse mais présente simplement une rugosité de faible échelle par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Cette région présente des motifs périodiques connus aujourd'hui sous le nom de lignes de Wallner [80], comme indiqué en figure I-29. Wallner a expliqué l'origine de ces motifs par l'interaction entre un front de fracture en mouvement et des ondes transverses ou acoustiques émises au niveau d'une discontinuité (e.g. bord d'échantillon, microfissures...). Cette interaction est représentée sur la figure I-30.a. Considérons une fracture initiée au niveau du point N, les positions successives du front de cette fracture en mouvement à différents temps ( $t_1$ ,  $t_2$ ...) sont représentées par les arcs de cercles resserrés. Lorsque celui-ci rencontre une discontinuité représentée ici par le point S, des ondes transverses sont émises depuis ce point et se propagent ensuite dans l'échantillon. Les cercles plus éloignés représentent ici les positions successives des ondes émises aux différents temps ( $t_1$ ,  $t_2$ ...). Le front de fracture et les ondes élastiques émises se propagent ainsi en sens différents. En effet, l'interaction entre ces ondes et le front de fracture va engendrer une légère déviation de ce dernier qui sera ainsi visible sur le faciès de rupture.



**Figure I-29 :** Lignes de Wallner visibles sur le faciès de rupture du verre [80].

En outre, les lignes de Wallner sont utilisées aujourd'hui comme un moyen pour déterminer la vitesse de fracture, à condition néanmoins de connaître son point d'initiation et celui de la discontinuité à l'origine de l'émission acoustique [80] (voir figure I-30.b).



**Figure I-30 :** a) Représentation schématique de la formation des lignes de Wallner ; b) Vitesse de la fracture [80].

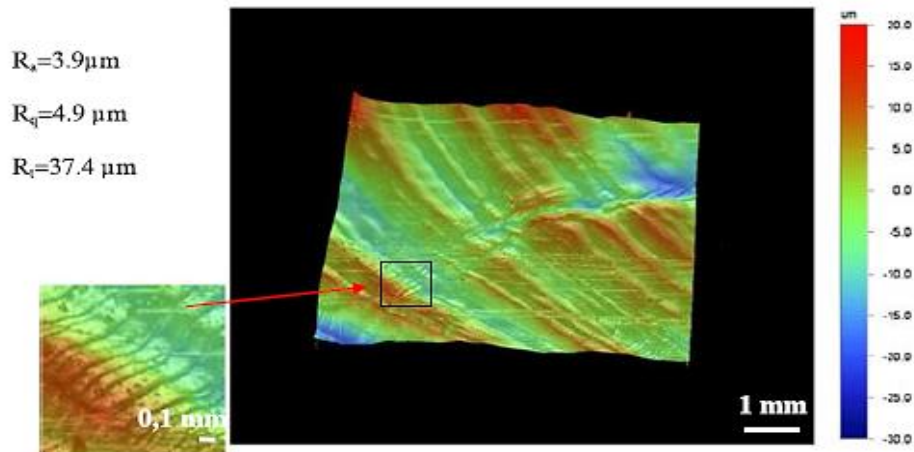
Comme nous l'avons vu, l'interaction entre un front de fracture en mouvement et une onde élastique émise par la fracture peut entraîner une perturbation de celui-ci lors de sa propagation (ex : déviation, branchement, modification de la vitesse, etc.). Cependant, cette interaction va laisser généralement des traces sur le faciès de rupture, permettant ainsi l'existence d'une certaine rugosité sur leur surface. Nous allons maintenant voir l'influence de la vitesse de la fracture sur le faciès de rupture de couches détachées par contraintes induites.

### **Faciès de rupture des couches détachées par contraintes induites :**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le détachement par contraintes induites consiste à appliquer un fort champ de contraintes sur le silicium par un matériau aux propriétés différentes. La relaxation de ces contraintes d'origine thermique permet ainsi l'initiation et la propagation d'une fracture parallèle à la surface du substrat de silicium.

Néanmoins, en raison de la difficulté à contrôler cette fracture, ce procédé de détachement permet d'obtenir des couches qui présentent particulièrement une rugosité RMS supérieure à  $1\ \mu\text{m}$  [36] [40] [37]. A titre d'exemple, dans le cas du silicium (111) détaché par SLIM-cut, Pierre Bellanger et al. [40] ont obtenu des couches ayant des rugosités (RMS) entre  $3.9$  et  $4.9\ \mu\text{m}$ . La cartographie des états de surface d'une couche obtenue après détachement est illustrée sur la figure I-31. Elle montre la présence des lignes de rivière et de Wallner sur leurs faciès de rupture avec des périodes d'environ  $500$  et  $50\ \mu\text{m}$  respectivement. D'autres études récentes menées par Felix Kaule et al. [47], ont montré l'existence d'une faible rugosité inférieure à  $1\ \mu\text{m}$  en surface des couches de silicium (100) détachées par le procédé Controlled spalling.

Cependant, la rugosité de la surface des couches obtenue après détachement dépend principalement de différents paramètres, tels que l'orientation du silicium, l'épaisseur détachée et le procédé de détachement. Des méthodes plus approfondies ont ainsi été développées afin de contrôler précisément cette rugosité des couches détachées, comme par exemple le détachement sous un recuit halogène à balayage qui permet de réduire la résistance à la fracture du silicium et favorise la fracture dans le plan et à la profondeur souhaités.



**Figure I-31 :** Image d'un faciès de rupture d'une couche obtenue après détachement. Image réalisée par profilomètre Dektak [81] ( $R_t$  est la hauteur maximale du profil,  $R_a$  est l'écart moyen arithmétique du profil et  $R_q$  est l'écart moyen quadratique du profil).

Pour conclure cette partie, les procédés de détachement par contrainte induite sont faciles à mettre en œuvre et ne requièrent pas l'utilisation excessive de matériaux. Mais elles ne permettent le détachement que des couches relativement épaisses ayant des surfaces assez rugueuses.

Le contrôle de la vitesse de fracture du silicium est nécessaire pour éliminer les motifs présents sur le faciès de rupture et diminuer par conséquent la rugosité de la surface.

Le procédé de fabrication des couches minces de silicium que nous nous proposons d'étudier dans ce manuscrit, repose sur deux méthodes : la méthode de détachement par contrainte induite et le procédé dit de ions-cut. Pour cela, nous allons d'abord présenter le procédé ions-cut qui consiste à utiliser les défauts étendus induits par une implantation d'hydrogène permettant ainsi, dans les conditions adéquates, de détacher des couches avec des épaisseurs déterminées seulement par l'énergie de l'implantation.

#### **IV. Méthode de fabrication des substrats ultra-minces de silicium par Ion-cut**

Dans cette partie nous allons présenter le procédé de détachement de couches minces de silicium basé sur l'implantation d'ions légers (hydrogène) à basse énergie. Dans la littérature,

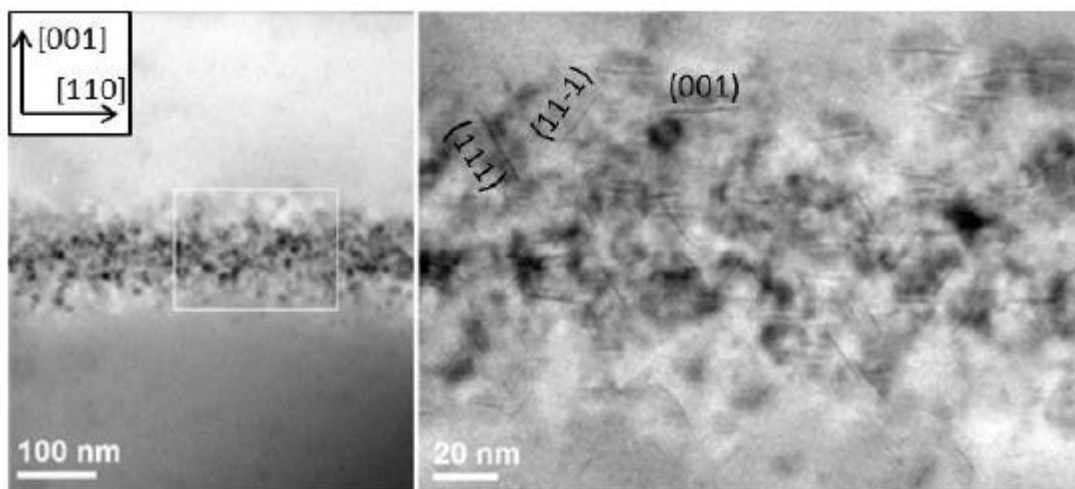
ce procédé se rapproche du procédé Smart Cut™ couramment utilisé en microélectronique pour la fabrication de substrats SOI (Silicium-sur-Isolant). Le Smart Cut™ permet de détacher des couches ultra-minces de silicium de quelques centaines de nanomètres avec des épaisseurs uniquement contrôlables par l'énergie d'implantation. Les différentes étapes de ce procédé et l'endommagement du silicium par implantation d'hydrogène sont décrits en annexe B.

Au cours des vingt dernières années, la technologie Smart Cut™ a fait l'objet de nombreuses études. Celles-ci ont tout particulièrement portées sur les différentes étapes de ce procédé de fabrication, principalement sur la génération des défauts induits par implantation et leur évolution au cours du traitement thermique. Dans ce qui suit, en s'appuyant sur ces études, nous allons dresser un état de l'art sur les mécanismes principaux mis en jeu lors de l'implantation d'hydrogène dans le silicium.

#### IV.1. Nucléation des platelets

L'implantation d'hydrogène dans le silicium suivie d'un recuit thermique permet de générer des défauts étendus dans la zone implantée connus sous le nom de « platelets », qui peut être traduit littéralement par « plaquette », en raison de leur aspect plat. Les platelets ont été observés pour la première fois par Johnson et al. [82], ces défauts ont une taille typique comprise entre 5 et 30 nm et une hauteur de l'ordre de quelques nanomètres (soit quelques plans atomiques) [83] [84] [85].

Les platelets sont le résultat d'une co-précipitation de lacunes et des atomes d'hydrogène amorcée à partir de certains germes que sont les complexes hydrogénés  $VH_4$  et/ou  $V_2H_6$  [86] [87]. En effet, lors d'un recuit thermique, les ions hydrogène vont diffuser dans ces défauts, puis nucléer sous forme de précipités gazeux sous des pressions de l'ordre du GPa [88]. Sous l'effet de la température, la pression du gaz à l'intérieur de ces défauts va alors augmenter et favoriser leur développement latéral. Des images réalisées par microscope électronique en transmission TEM des platelets sont représentées en figure I-32 [89].



**Figure I-32 :** Images TEM de platelets observés selon l'axe de zone (1-10) pour un substrat de silicium (100) implanté en hydrogène à 37keV- $1,3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  et recuit à 350°C-30min [89].

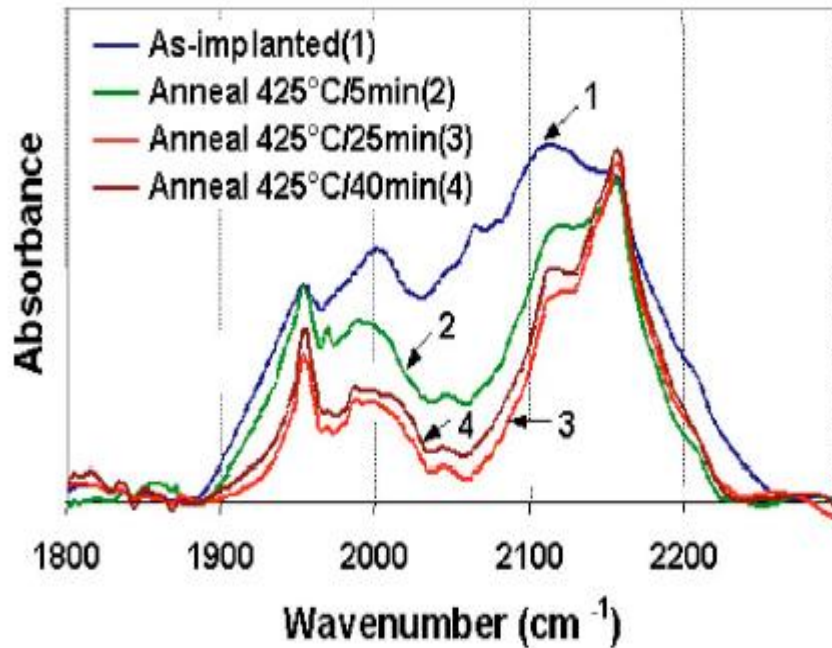
L'orientation préférentielle des platelets se situe dans les plans (111), qui sont les plans d'habitat de plus faible énergie spécifique de surface dans le silicium. Pour les implantations à basses énergies, la contrainte est suffisamment forte pour imposer l'orientation des platelets.

## **IV.2. Evolution thermique des défauts générés par l'implantation d'hydrogène**

Au cours du recuit thermique, la croissance des défauts générés lors de l'implantation d'hydrogène se fait par des transformations successives à plusieurs échelles : défauts hydrogénés ponctuels, platelets, nanofissures et microfissures. Les dimensions de ces défauts sont caractéristiques de l'avancée du phénomène de fracture dans le matériau. Nous allons maintenant présenter les connaissances actuelles sur le mécanisme d'évolution des défauts générés par l'implantation d'hydrogène lors du traitement thermique

### **IV.2.1. Evolution des défauts hydrogénés**

L'un des tous premiers effets du traitement thermique sur la zone sursaturée en hydrogène est le réarrangement des défauts hydrogénés générés lors de l'implantation. L'évolution de ces défauts hydrogénés sous activation thermique peut être étudiée par spectroscopie Raman et infrarouge [90] [91]. La figure I-33 montre l'évolution du spectre infrarouge d'un silicium implanté à basse énergie (30 keV,  $2 \cdot 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>) au cours d'un recuit thermique à 425°C [92]. Comme illustré sur la figure, le spectre montre clairement une chute d'intensité pour de nombreuses longueurs d'onde dès les premiers temps du recuit. Cette chute d'intensité est liée à la dissociation d'un grand nombre de défauts hydrogénés [90] [93]. Les intensités associées aux défauts mono-lacunaires ( $VH_m$ ), multi-lacunaires ( $V_nH_m$ ) et atomique ( $H_{BC}$  et  $H_{AB}$ ) de nombre d'onde  $< 2050$  cm<sup>-1</sup>, s'effondrent très rapidement dès la première minute du recuit. Seules les vibrations associées à l'existence des platelets (six bandes d'absorption comprises entre 2075 cm<sup>-1</sup> et 2144 cm<sup>-1</sup>) semblent peu évoluer. Pour des temps de recuit plus long, les spectres infrarouges évoluent peu. Ainsi, de nombreuses études associent la dissociation de l'ensemble de défauts à la formation de dihydrogène H<sub>2</sub> au sein de la matrice, qui est non détectable en spectroscopie infrarouge [89].

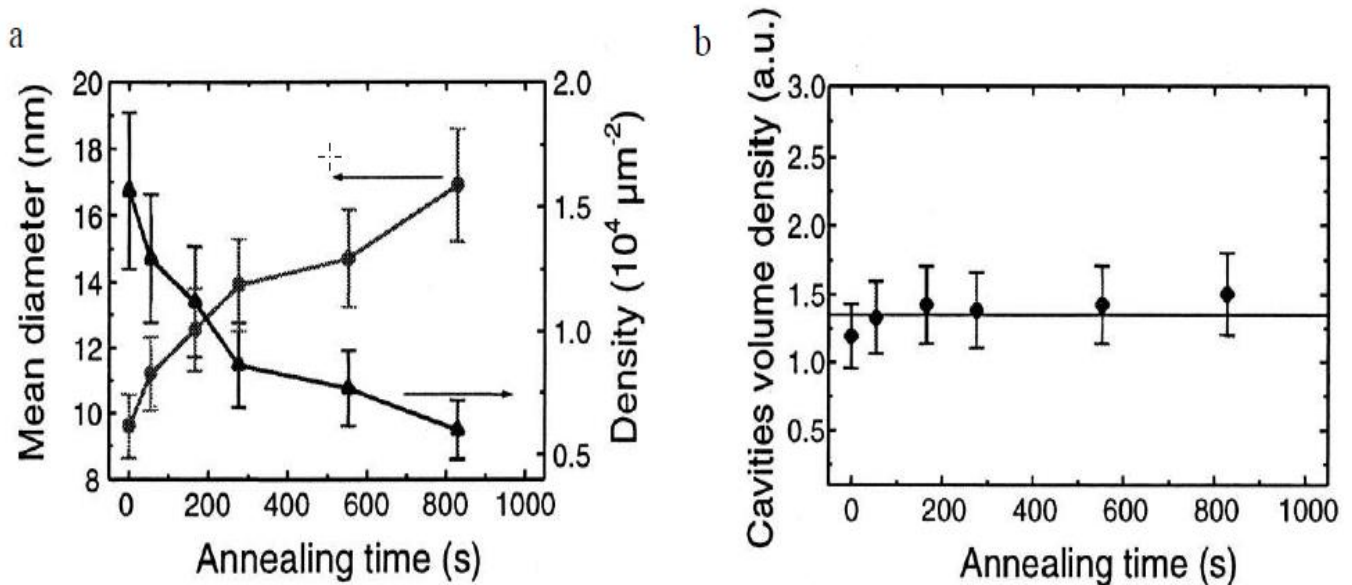


**Figure I-33 :** Evolution thermique du spectre infrarouge (FTIR-MIR) d'un silicium implanté à 30 keV avec une fluence de  $2.10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> [92]. (1) spectre (FTIR-MIR) mesuré post-implantation et (2), (3), (4) spectres (FTIR-MIR) mesurés après recuit à 425 °C respectivement pendant 5 min, 25 min et 40 min.

#### IV.2.2. Evolution des platelets

Parallèlement à la dissociation des défauts ponctuels pendant le recuit thermique, les défauts étendus ou les platelets subissent également une évolution de leur structure. Au cours des premiers instant du recuit, ces platelets vont capturer l'hydrogène présent dans les défauts hydrogénés qui les entourent [94] [83]. Les platelets vont s'étendre sans que leur densité ne diminue. Ce développement des platelets sous activation thermique correspond analytiquement au phénomène du mûrissement d'Ostwald [95] conservatif appliqué aux objets bidimensionnels. Le mûrissement d'Ostwald, aussi appelé croissance compétitive, est un phénomène basé sur la compétition de croissance entre les platelets de tailles différentes. Les plus gros platelets vont alors croître au détriment des plus petits. Considérant un système constitué d'un grand nombre de particules d'une phase donnée, de différentes tailles. La surface de contact entre ces particules est plus grande que si le système était composé d'une seule grosse particule de volume égal à celui de toutes les particules réunies. Le système va donc chercher à minimiser son énergie totale en réduisant la surface de l'interface particule/matrice, tout en diminuant le nombre de particules. Ainsi, les plus petits platelets, à forte concentration d'hydrogène, vont se dissoudre dans la matrice de silicium, et leur hydrogène va diffuser via les complexes lacunaires vers les plus gros platelets, de concentration d'hydrogène plus faible. La densité des platelets va alors diminuer en même temps que leur diamètre moyen va

augmenter [94], comme illustré en figure I-34.a. Le volume moyen occupé par les platelets reste ainsi constant pendant le recuit (voir figure I-34.b).

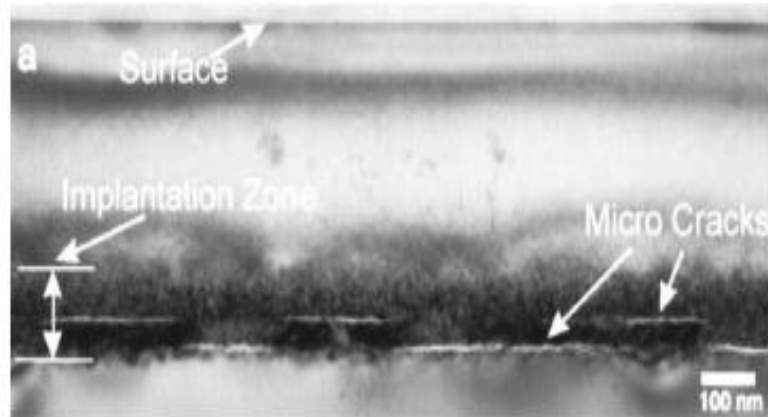


**Figure I-34 :** a) Evolution temporelle au cours d'un recuit à 450°C de : a) la densité et du diamètre moyen des platelets ; b) le volume occupé par les platelets par unité de surface. (Silicium implanté à 70 keV-1016 H/cm<sup>2</sup> et recuit) [94].

La croissance thermique des platelets a été étudiée par plusieurs auteurs [96] [83]. À partir des observations par microscopie électronique in-situ, il a été montré que l'évolution thermique du diamètre des platelets dépend de la fluence implantée et de la température appliquée. Pour un silicium implanté à faible fluence de  $3 \cdot 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>, suivie d'un recuit thermique à haute température (500°C – 700°C), les cavités lenticulaires (platelets) sont remplacées par les cavités cylindriques et au-delà de 700°C seuls les cavités sphériques sont observées [97]. Pour une fluence implantée supérieure à  $4 \cdot 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>, des microfissures larges de plusieurs micromètres apparaissent [98].

#### IV.2.3. Evolution des microfissures

Pour des recuits plus longs et des fluences d'hydrogène suffisantes, des microfissures parallèles à la surface de l'échantillon apparaissent dans la couche implantée, qui sont généralement localisées au niveau des deux tiers inférieurs de la zone endommagée (voir figure I-35) [99]. Ces microfissures, remplies d'hydrogène, ont une épaisseur de l'ordre de 2 à 3 nm, et possèdent des dimensions latérales pouvant atteindre plusieurs micromètres au cours de l'étape de fragilisation. La pression interne dans les microfissures est estimée entre 10 et 100 MPa [88].

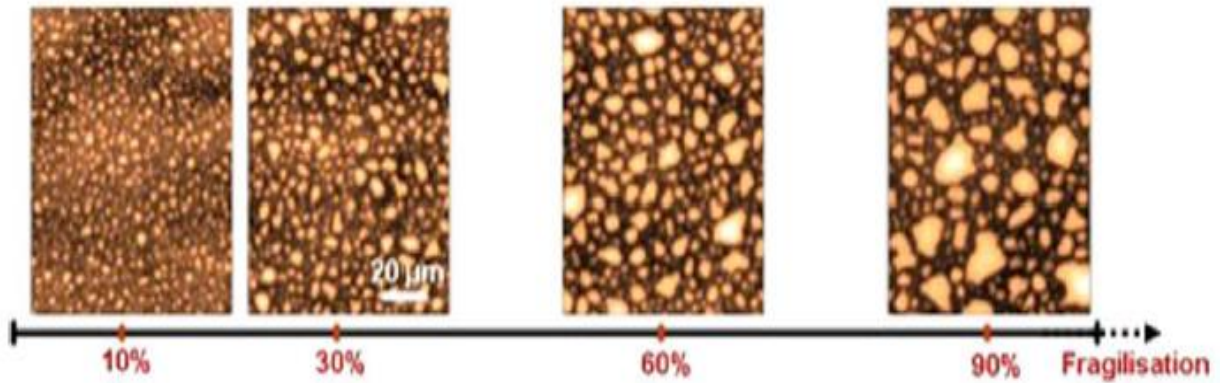


**Figure I-35 :** Image TEM en section transverse d'une microfissure dans un substrat de silicium monocristallin orienté 100 après implantation à 40 keV –  $7 \cdot 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> et recuit à 600°C pendant 30 minutes [99].

Le mécanisme permettant de passer des platelets aux microfissures, au cours du recuit, reste encore controversé. Nombre d'auteurs ont travaillé sur ce mécanisme de formation des microfissures : J. D. Penot et al. [100], S. Reboh et al. [83], Darras et al. [89]. Ils ont montré que la formation des microfissures n'était pas liée à une augmentation progressive du diamètre des platelets, mais à la coalescence de plusieurs platelets dans les zones où ils sont en forte densité.

La figure I-36 présente des observations menées par J.D. Penot et al. [100] de la croissance thermique de fissures enterrées formées dans un substrat de silicium implanté à 37 KeV-  $5,75 \cdot 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> et recuit à 400 °C. Cette évolution est observée par microscopie optique en fonction du degré de fragilisation du substrat ou pourcentage de fragilisation. Le degré de fragilisation correspond au pourcentage du temps de recuit effectué, rapporté à la durée nécessaire à la fracture à une température donnée. Comme illustré sur la figure, l'évolution des microfissures sous recuit thermique est caractérisée par une augmentation de leur diamètre accompagné d'une baisse de leur densité. J.D. Penot a ainsi montré que la surface couverte par les microfissures et la quantité de dihydrogène présente au sein de ces microfissures augmentent aussi au cours du recuit. Il a relié cette évolution à l'apparition d'un fort gradient de potentiel chimique induit par la cohabitation entre les larges microfissures à faible pression et les petits platelets hautement pressurisés. Ce gradient de potentiel chimique va pousser l'hydrogène à diffuser des petites microfissures vers les grandes microfissures. Lorsque les platelets sont plus proches, les microfissures vont alors capter l'hydrogène présent dans les platelets situées au-dessus et en dessous d'elles, selon un mécanisme similaire à celui du mûrissement d'Ostwald.

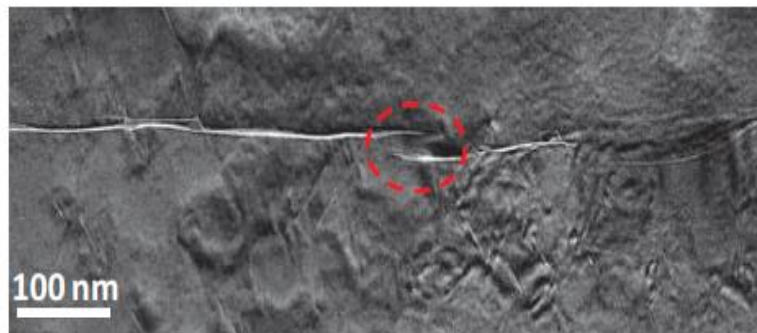




**Figure I-36** : Observations au microscope électronique de la croissance des microfissures enterrées à différents degrés de fragilisation [100].

Ainsi, lorsque plusieurs platelets sont suffisamment proches et leurs rayons suffisamment grands, l'interaction directe de leurs champs de contraintes peut provoquer l'ouverture des surfaces qui les séparent. La coalescence permet de diminuer l'énergie libre du système en regroupant plusieurs platelets au sein d'une seule grande microfissure [101].

Dans un premier temps, la croissance des microfissures est pilotée à la fois par la maturation d'Ostwald et la coalescence. Pour des durées de recuits proches de la fracture, les microfissures deviennent plus grosses et plus proches et la coalescence devient le phénomène dominant. La figure I-37 illustre une image XTEM qui montre l'interaction entre deux pointes de microfissures lors d'une coalescence. Ainsi, l'augmentation de la pression interne dans les microfissures entraîne également leur propagation mécanique par avancée mécanique de la pointe de fissure.



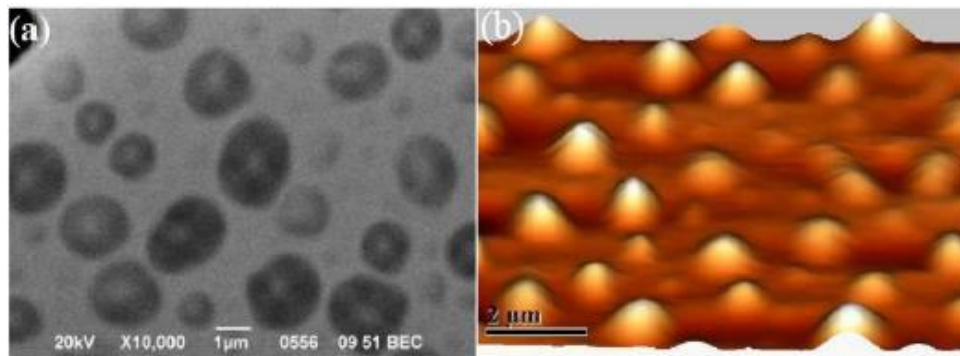
**Figure I-37** : Image XTEM d'interaction entre les pointes de microfissures lors d'une coalescence. L'image est issue d'un échantillon du silicium monocristallin d'orientation 100 implanté à 2.5 MeV avec une fluence de  $2.10^{17}$  H/cm<sup>2</sup> et recuit à 500°C pendant 30 minutes [102].

En présence d'un raidisseur, la coalescence des microfissures se termine par une fracture pleine plaque, qui se propage dans le silicium à des vitesses de l'ordre de plusieurs kilomètres par seconde. Cette vitesse peut atteindre jusqu'à 90% de la vitesse de Rayleigh en augmentant le ratio de surface couverte par les microfissures [100]. Le pourcentage de la quantité de gaz présente sous forme de H<sub>2</sub> contribuant à la fracture est de l'ordre de 30% [93]. En l'absence de raidisseur, à partir d'un rayon critique de microfissures, l'augmentation de la pression interne

provoque le développement vertical de ces microfissures, sous forme de demi-sphères déformant ainsi le film implanté et des cloques apparaissent à la surface du film.

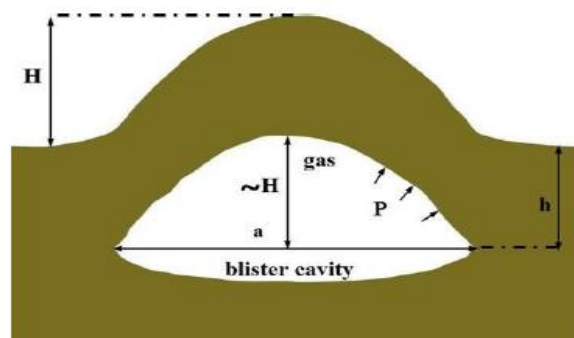
### IV.3. Cloques

Lorsqu'un raidisseur n'est pas collé au substrat implanté après l'implantation et avant le recuit, des cloques se forment à la surface du substrat. Comme mentionné précédemment, les microfissures sont des objets créés par la coalescence d'un nombre de platelets. La forme d'une telle microfissure, remplies de gaz  $H_2$ , peut être assimilée à celle d'un sphéroïde aplati avec un demi-petit axe de longueur de dimension nanométrique. Ce gaz, qui est sous haute pression, agit sur les surfaces internes de la cavité et induit une contrainte dans la matrice. En l'absence de raidisseur, cette contrainte est partiellement relâchée, tout près de la surface du substrat, par relaxation élastique du cristal, ce qui entraîne la formation des cloques (voir figure I-38).



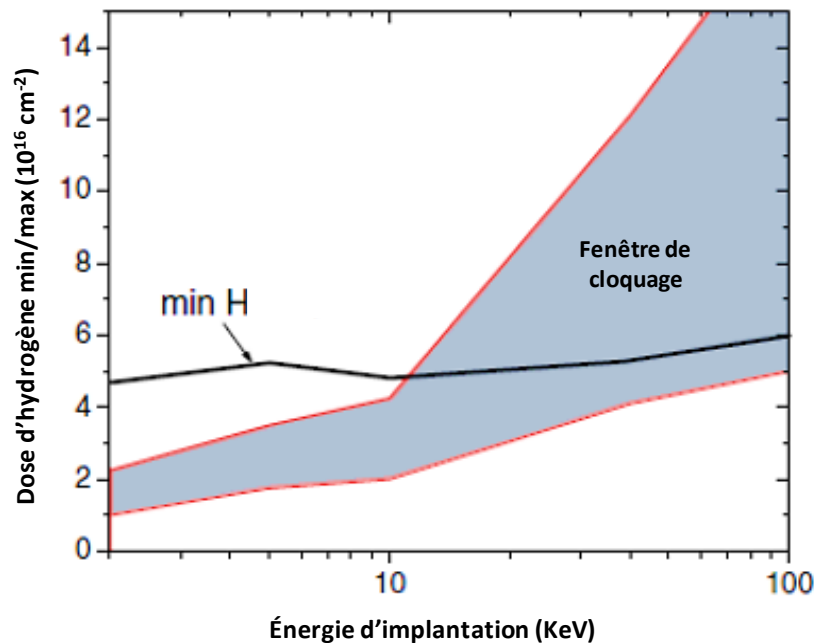
**Figure I-38** : Images de cloques obtenues par : a) microscopie électronique à balayage (SEM) en mode d'électrons rétrodiffusés ; b) microscopie à force atomique (AFM) [88].

La hauteur des cloques est définie par la distance entre son sommet et la surface plane non déformée de la plaque, comme illustré en figure I-39. Le phénomène de cloquage a été aussi observé dans d'autres matériaux semi-conducteurs, tel que le Ge [103], GaAs [104] et InP [105], qui ont été formées après l'implantation des gaz inertes.



**Figure I-39** : Illustration schématique de la formation d'une cloque, de hauteur  $H$  et de diamètre  $a$ , située à une profondeur  $h$  de la surface du substrat implanté [88].

Plusieurs études ont été faites sur le cloquage [88] [83] [106], et il a été montré que le mécanisme de cloquage dépend principalement de plusieurs paramètres telles que : épaisseur de raidisseur, les propriétés mécaniques du raidisseur, la qualité de l'adhésion (raidisseur-substrat implanté), la fluence implantée...etc. La figure I-40 présente une étude sur les conditions de fluence d'hydrogène qui induisant le cloquage après recuit en fonction de l'énergie d'implantation [101]. L'implantation à quelques dizaines de keV et à très fortes fluences (supérieures à  $1,5 \cdot 10^{17}$  H/cm<sup>2</sup>), conduit au cloquage de la surface implantée même pendant l'étape d'implantation [101]. De plus, il a été montré que plus la rigidité (module de Young) du raidisseur est faible plus les microfissures ont une tendance à se développer verticalement et des cloques à se former à la surface du silicium [57].



**Figure I-40** : Fenêtre de fluence d'hydrogène menant au cloquage sous recuit en fonction de l'énergie d'implantation [101].

#### IV.4. Conclusion sur le procédé de détachement par ion-cut

Pour conclure cette partie, nous avons vu que la technologie ion-cut est une technique idéale pour transférer un film cristallin de silicium mince depuis un substrat « donneur » sur un substrat « accepteur ». L'implantation d'hydrogène permet la création d'une couche enterrée sursaturée en hydrogène dans le substrat donneur à une profondeur qui dépend seulement de l'énergie d'implantation, où va s'amorcer la fracture du film mince à transférer au cours d'un recuit ultérieur. Néanmoins, ce procédé nécessite l'utilisation d'un raidisseur qui doit être parfaitement collé au substrat implanté par collage direct ou moléculaire, qui est un procédé assez coûteux.

Dans la littérature, il existe d'autres procédés de transfert des couches minces du silicium basés sur la réalisation d'une couche sacrificielle enterrée. Cette couche sacrificielle permet le détachement du film, très souvent obtenu par épitaxie. Elle peut être formée soit par un dépôt d'oxyde, soit par la réalisation de silicium poreux. Ces procédés sont décrits en annexe C. Des cellules solaires avec des rendements remarquables entre 9 et 16 % ont été obtenues sur des couches du silicium détachées par ces procédés.

## Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre nous a permis d'appréhender l'état de l'art relatif à notre sujet d'étude. Après la présentation du contexte mondial de l'énergie photovoltaïque et l'intérêt des substrats ultra-minces pour les applications photovoltaïques, nous avons présenté les différents procédés ayant été développés pour la fabrication de tels substrats. Nous nous sommes principalement intéressés dans le présent travail à deux procédés : le détachement par contrainte induite et détachement par implantation d'hydrogène Ion-cut.

Le premier procédé consiste à détacher des substrats minces de silicium par application d'un fort champ de contraintes thermiques à l'aide d'un matériau aux propriétés différentes. La relaxation de ces contraintes permet ainsi l'initiation et la propagation d'une fissure parallèlement à la surface du substrat de silicium. Cette méthode de détachement est facile à mettre en œuvre et a peu d'étapes. Mais la profondeur de détachement est difficilement contrôlable et les substrats détachés ont des surfaces très rugueuses.

Concernant les mécanismes mis en jeu lors du détachement du silicium par application des contraintes thermiques, nous avons montré dans ce premier chapitre que plusieurs études expérimentales et numériques ont eu pour but de contrôler la profondeur de détachement et d'identifier l'origine de la rugosité de la surface des films détachés, mais aucune de ces études n'a pu déterminer de façon très précise la profondeur à laquelle la fracture a lieu. En effet, ces études ont été basées sur la formule de Stoney et sur des calculs en lois d'échelle qui permettent seulement de calculer les contraintes thermiques moyennes générées dans le système silicium-métal mais ne permettent pas de prédire l'état des contraintes dans l'épaisseur du silicium et à l'interface.

Dans ce travail, nous proposons deux modèles analytiques et numériques permettant de déterminer la distribution des contraintes thermiques induites dans le silicium afin de contrôler et de prédire la profondeur du détachement des films minces de silicium et de produire des films de bonne qualité ayant des surfaces moins rugueuses. Pour ce faire, nous étudierons expérimentalement et par modélisation l'évaluation de l'influence de la nature et de l'épaisseur de la couche contraignante sur l'épaisseur et la qualité des films détachés.

Concernant le deuxième procédé, nous avons montré dans ce chapitre que le détachement par implantation d'hydrogène à basse énergie permet de produire des couches ultra-minces de silicium de quelques centaines de nanomètres avec des épaisseurs uniquement contrôlables par l'énergie d'implantation. Ce procédé consiste à implanter des ions d'hydrogène en sursaturation au sein de la matrice du silicium à une profondeur fixée par l'énergie d'implantation. Cette profondeur correspond à l'épaisseur du film qui sera transféré. Après un collage moléculaire d'un wafer extérieur sur le silicium implanté, un recuit thermique est appliqué sur l'assemblage. A basses énergies d'implantation et en présence d'un raidisseur, une fracture va se propager soudainement à travers la zone fragilisée sur toute la surface de silicium. En revanche, si la surface implantée est laissée libre, les microfissures vont croître verticalement et le substrat se déforme en faisant apparaître des cloques à la surface du substrat implanté.

Dans le cas d'une implantation de quelques keV à quelques dizaines de keV, le procédé de détachement par implantation d'hydrogène nécessite forcément l'utilisation d'un raidisseur afin

de produire des films de bonne qualité. Ce raidisseur doit être parfaitement collé au substrat implanté.

Dans le présent travail, l'une des approches que nous proposons repose sur la combinaison du procédé de détachement par contraintes induites et l'implantation d'hydrogène à basse énergie. L'idée à l'origine de cette méthode est qu'en appliquant des contraintes thermiques sur le silicium implanté par des ions d'hydrogène à basse énergie et recuit à une température contrôlée, les contraintes thermiques devraient se concentrer autour de la zone fragilisée par l'implantation et forcer la propagation latérale de la fracture à travers les microfissures sans avoir recours au collage d'un raidisseur. Cette méthode est simple à mettre en œuvre et permet de réduire le coût de fabrication des films minces de silicium

## Références

- [1] «Intergovernmental Panel on Climate Change,» [En ligne]. Available: [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2018/07/SR15\\_SPM\\_version\\_stand\\_alone\\_LR](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2018/07/SR15_SPM_version_stand_alone_LR).
- [2] «Renewable 2019 Global Status Report (REN21),» [En ligne]. Available: [https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter\\_01/chapter\\_01/#fig\\_6](https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter_01/chapter_01/#fig_6), (2019).
- [3] «Global Market Outlook For Solar Power / 2019 - 2023».
- [4] «International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV),» (2017).
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, «A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,» *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954).
- [6] ISE, Fraunhofer, «PHOTOVOLTAICS REPORT 2019,» [En ligne]. Available : <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
- [7] Ecosources.info , « Les différents types de cellules photovoltaïques,» [En ligne]. Available : [https://www.ecosources.info/dossiers/Types\\_de\\_cellules\\_photovoltaïques](https://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaïques).
- [8] M. Sze, «Physics of semiconductors devices,» 3rd edition, NewYork, Wiley, (2007).
- [9] Francis Lévy, «Traité des Matériaux : Physique et technologie des semiconducteurs,» Vol. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1995).
- [10] «Solar Cell, LED, Metal/Semiconductor Junction and Heterojunction,» [En ligne]. Available: <https://slideplayer.com/slide/3190104/>.
- [11] Nakayama, N.; Matsumoto, H.; Yamaguchi, K.; Ikegami, S.; Hioki, Y., «Ceramic thin film CdTe solar cell,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 15, Nov. (1976).
- [12] Young Min Shin, Chang Soo Lee, Dong Hyeop Shin, Hyuck Sang Kwon, Byong Guk Park, Byung Tae Ahn, «Surface modification of CIGS film by annealing and its effect on the band structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells,» *Current Applied Physics* 15 (2015) 18e24.
- [13] T.D. Lee, A.U. Ebong, «A review of thin film solar cell technologies and challenges,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2016) .12.028.
- [14] Yu-Cheng Kao, Hao-Ming Chou, Shun-Chieh Hsu, Albert Lin, Chien-Chung Lin, Zun-Hao Shih, Chun-Ling Chang, Hwen-Fen Hong & Ray-Hua Horng , «Performance comparison of III–V//Si and III–V//InGaAs multi-junction solar cells fabricated by the combination of mechanical stacking and wire bonding,» *Scientific Reports* volume 9, Article number: 4308 (2019).
- [15] Simon P.Philipps Frank Dimroth Andreas W.Bett, «Chapter ID-2 - High-Efficiency III–V Multijunction Solar Cells,» *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition) Fundamentals and Applications*, 2012.
- [16] Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci, «Organic Solar Cells: An Overview,» *J. Mater. Res.*, Vol. 19, No. 7, Jul 2004.
- [17] L. Meng, J. You, T. Guo, Y. Yang, , «Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells,» *Acc. Chem. Res.* (2015).
- [18] T.A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A.A. Dubale, B.-J. Hwang, «Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability,» *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) Advance Article .
- [19] S. Albrecht, M.Saliba, J. P. Correa Baena, F. Lang, L. Kegelmann, M. Mews, L. Steier, A. Abate, J. Rappich, L. Korte, R.Schlattmann, N. Mohammad K., A. Hagfeldt, M. Grätzel and B. Rech, «Monolithic Perovskite/Silicon-Heterojunction Tandem Solar Cells Processed at Low Temperature,» *Energy Environ. Sci.*, 2015.
- [20] A. Luque, S. Hegedus, «Handbook of Photovoltaic Science and Engineering,» *British Library*, (2002).
- [21] S. Dubois, «Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin.,» *Thèse de l'université Paul Cézanne*, (2007).

- [22] C. Trassy, «La métallurgie du silicium solaire. Reflets de la physique.,» *Dossier de la société française de physique, septembre (2007)*.
- [23] L. Arnberg, M. Di Sabatino and E. Ovreid, « State-of-the-art growth of silicon for PV applications,» *J. Cryst. Growth, vol. 360, p. 56–60, (2012)*.
- [24] V. Popovich, «Microstructure and Mechanical Aspects of Multicrystalline Silicon Solar Cells,» *PhD thesis, Delft University of Technology, Germany, (2013)*.
- [25] J. G. Beesley and U. Schönholzer, «Slicing 80 micrometer wafers –process parameters in the lower dimensions,» *in proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, no.2BO.1.5, (2007)*.
- [26] O. Nos aguila, A. Danel et A. Valla, «Résultats interne CEA-INES non publiés,» (2015).
- [27] Ramzi Souidi, «Etudes des propriétés physiques et chimiques de la surface des substrats de Silicium après découpe dans les applications aux cellules solaires photovoltaïques,» *Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (2018)*.
- [28] C. Yang, F. Mess, K. Skenes, S. Melkote and S. Danyluk, «On the residual stress and fracture strength of crystalline silicon wafers,» *Appl. Phys. Lett., vol. 102, issue 2, (2013)*.
- [29] A. Müller, M. Ghosh, R. Sonnenschein, P. Woditsch, «Silicon for photovoltaic applications,» *Mat.Sci. Eng. B 134, 257 (2006)*.
- [30] M.Green, «Quo vadis silicon photovoltaics?,» *in proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2011)*.
- [31] M. Kerr, P. Campbell et A. Cuevas, «Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells,» *29th Photovoltaic Specialists Conference, (2002)*.
- [32] M. Green, « Silicon solar cells,» *advanced principles & practice, chapitre 7, (1995)*.
- [33] A. Luque et S. Hegedus, «Handbook of photovoltaics,» *1st edition, Wiley (2003)*.
- [34] «International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV),» (2018).
- [35] Dross F, Robbelein J, Vandeveldel B, Van Kerschaver E, Gordon I, Beaucarne G and Poortmans J, «Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films,» *Appl. Phys. A 89 149, (2007)*.
- [36] Teng-Yu Wang et al, «Fabricating 40- $\mu\text{m}$  -thin silicon solar cells with different orientations by using SLIM-cut method,» *J. Micromech. Microeng. (2017)* .
- [37] Raphael Niepelt, Jan Hensen, Verena Steckenreiter, Rolf Brendel, and Sarah Kajari-Schöder, «Kerfless exfoliated thin crystalline Si wafers with Al metallization layers for solar cells,» *J. Mater. Res., Vol. 30, No. 21, Nov 13, (2015)*.
- [38] Bellanger P, Bouchard P O, Bernacki M and Serra J, «Room temperature thin foil SLIM-cut using an epoxy paste: experimental versus theoretical results,» *Mater. Res. Express 2, 046203 (2015)*.
- [39] Bouchard P O, Bernacki M and Parks D M, «Analysis of stress intensity factors and T-stress to control crack propagation for kerf-less spalling of single crystal silicon foils,» *Com. Mat. Science 69 243 (2013)*.
- [40] Pierre Bellanger, Abdelilah Slaoui, Albert Minj, Roberto Martini, Maarten Debucquoy, and Joao M. Serra, «First Solar Cells on Exfoliated Silicon Foils Obtained at Room Temperature by the SLIM-Cut Technique Using an Epoxy Layer,» *JPHOTOV, 2567070, (2016)*.
- [41] P. Bellanger, A. Masolin, M. Brito, D. Pera, I. Costa, J. Poortmans, R. Merens et J. Serra, «Thin Wafers by the SLIM-Cut Process Using a Halogen Lamp Furnace,» *27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, (2012)*.
- [42] Swoboda M, Beyer C, Rieske R, Drescher W and Richter, «Laser Assisted SiC Wafering Using COLD SPLIT,» *J Mat. Sci. Forum 897 403 (2016)*.
- [43] Schoenfelder S, Breitenstein O, Rissland S, De Donno R and Bagdahn J, «Kerfless wafering for silicon wafers by using a reusable metal layer,» *Energy Procedia 38 942 – 949 (2013)*.



- [44] S. Bedell, D. Shahrjerdi, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, J. Ott, N. Sosa et D. Sadana, «Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III-IV Layers by Controlled Spalling to Enable Low-Cost PV Technologies,» *Journal of Photovoltaics* 2, 2, (2012).
- [45] Alhomoudi I A, «Comparative analysis of modeling and experiments to study spalling process in Si wafers,» *AIP Advances* 7, 035009 (2017).
- [46] StephenW Bedell, Keith Fogel, Paul Lauro, Davood Shahrjerdi John A Ott and Devendra Sadana, «Layer transfer by controlled spalling,» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46,152002 (2013) .
- [47] Felix Kaule,Marko Swoboda, Christian Beyer, Ralf Rieske, Anas Ajaj, Wolfram D. Drescher,Stephan Schoenfelder, and Jan Richter, «Laser-assisted spalling of large-area semiconductor and solid state substrates,» *MRS Communications* (2018).
- [48] A. Sauter, and W. Nix, «Thermal stresses in aluminium lines bonded to substrates,» *IEEE transactions on components, hybrids and manufac. tech.*, vol 15 n°4, p.594,(1992).
- [49] PHILIPPE LE DUC, «ETUDES DES CONTRAINTES MECANIQUES DANS LES EDIFICES D'INTERCONNEXIONS D'UN PROCEDE SUBMICRONIQUE,» *Thèse de doctorat , L'UNIVERSITE LILLE I* (1999).
- [50] L. MAISSEL, «Thermal Expansion of Silicon,» *J. Appl. Phys.*, 50(7), p. 211, (1960).
- [51] Y.-L. SHEN, «Modeling of Thermal Stresses in Metal Interconnects: Effects of Line Aspect Ratio,» *J. Appl. Phys.*, 82(4), pp. 1578-1581, (1997).
- [52] THOMAS HOFFMANN, «MODÉLISATION ET SIMULATION MULTIDIMENSIONNELLE DES CONTRAINTES MÉCANIQUES EN TECHNOLOGIES SILICIUM AVANCÉE,» *Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I*, (2000).
- [53] G. Stoney, «The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis,» *Proc. R.London Ser. A*(82), p.172, (1909).
- [54] P. Townsend, D. Barnett, and T. Brunner,, «Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a tick substrate,» *J. Appl. Phys.*, vol. 62, p.4438, (1987).
- [55] G. Henein, and W. Wagner, «Stresses induced in GaAs by TiPt ohmic contacts,» *J. Appl. Phys.*, vol. 54, p.6395, (1983).
- [56] Ericson F, Greek S, Soderkvist J and Schweitz J A, «High-sensitivity surface micromachined structures for internal stress and stress gradient evaluation,» *J. Micromech. Microeng.* 7 30 (1997).
- [57] M. Argoud, «Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans desstructures à couches de polymères,» *Thèse de doctorat, Université de Grenoble*, (2012).
- [58] A.A. Griffith, «The phenomena of rupture and flow in solids,» *Philosophical transactions, Royal Society of London*, Vol. 221, 21p.(1920).
- [59] R.A. Sack, «Extension of Griffith's theory of rupture to three dimensions,» *proceedings of the Physical Society*, Vol. 58, p.729,(1946).
- [60] WESTERGAARD, H M, «PLASTIC STATE OF STRESS AROUND A DEEP WELL,» *Vol 27, pp 387-391, (1940).*
- [61] Irwin G.R, «Fracture, in Handbuch der Physik,» *Vol. 6, p. 551, Springer-Verlag, Berlin, (1958).*
- [62] H. Tada, P.C. Paris, et G.C. Irwin, «The stress analysis of cracks,» *handbook, ASME, New York, (2000).*
- [63] Inglis C.E, «Stresses in a plate due to the presence Of cracks and Sharp corners,» *Trans. Inst. Nav. Archit.*, Vol. 55, pp.219-239, (1913).
- [64] Mott N.F, «Brittle fracture of mild Steel plates,» *Engineering*, Vol. 165, p.16, (1948) .
- [65] Stroh A.N, «A simple model of a propagating crack,» *J.Mech.Phys.Sol.*, Vol. 8, pp. 119-122, (1960).
- [66] Freund L.B, «Dynamic fracture mechanics,» *Cambridge University Press, New-York, (1998).*
- [67] Orowan E, «Energy criteria of fracture,» *Weld.Res.Supp.*, vol. 34,p.157, (1955).
- [68] Shixiang Ma, «Propagation de fissure en mode mixte dans un milieu élasto-plastique avec prise en compte des contraintes résiduelles,» *Thèse de doctorat,Université BLAISE PASCAL – Clermont II*, (2005).
- [69] Ravi-Chandar K, «Dynamic fracture of noniinally brittle materials,» *Inf. J. Fract.*, Vol. 90, pp. 83-102, (1998).

- [70] Yoffe E, «The moving Griffith crack,» *Phil. Mag.*, Vol. 42, pp. (1951).
- [71] Fineberg J., Gross S.P., Marder M., Swinney H.L, «Instability in the propagation of fast cracks,» *Phys. REV. B. vol. 45, pp. 5146-5154, (1992).*
- [72] Johnson E , «Process region changes for rapidly propagating cracks,» *Int. J. Frac.. Vol. 55, pp. (1992).*
- [73] Gao H, «A theory of local limiting speed in dynamic fracture,,» *J. Mechl. Phys. Sol.. Vol. 44, pp. 1453 1474 (1996).*
- [74] Julien Scheibert, Claudia Guerra, Fabrice Célarié, Davy Dalmas, Daniel Bonamy, «A new critical velocity in the dynamic fracture of brittle amorphous materials,» *hal-00394618v1, (2009).*
- [75] D. Massy,F.Mazen,D.Landru,N.Ben Mohamed,Samuel Tardif,et al., «Crack Front Interaction with Self-Emitted Acoustic Waves,» *Physical Review Letters,American Physical Society,121,(2018).*
- [76] Alex Masolin, Pierre-Olivier Bouchard, Roberto Martini, Marc Bernacki, «Thermo-mechanical and fracture properties in single-crystal silicon,» *Journal of Materials Science, Springer Verlag, 48,(2013).*
- [77] Sharon E., Gross S.P., Fineberg J., « Local Crack Branching as a Mechanism for Instability in Dynamic Fracture,» *Phys. Rev. Lett., vol. 74, pp.5096—5099, (1995).*
- [78] Green A.K., Pratt L.P., «Measurement of dynamic fracture roughness of PMMA by high speed photography,» *Eng. Fract. Mech., Vol. 6, p.71, (1974).*
- [79] Hull D and Beardmore P, «Velocity of propagation of cleavage cracks in Tungsten,» *Inte. J. Fra. Mech. 2 468 (1966).*
- [80] Rabinovitch A, Frid V and Bahat D, «Wallner lines revisited,» *J. Appl. Phys. 99 1 (2006).*
- [81] J.M.Serra, P. Bellanger, K. Lobato, R. Martini, M. Debucquoy, and J. Poortmans, «Comparative Study of Stress Inducing Layers to Produce Kerfless Thin Wafers by the Slim-cut Technique,» *IEEE 978-1-4799-3299-3/13/\$31.00 (2013) .*
- [82] N. M. Johnson, F. A. Ponce, R. A. Street, R. J. Nemanich, «Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation,» *Phys. Rev. B, Vol.35, pp 4166-4169, (1987).*
- [83] Shay Reboh , «Defect engineering in H and He implanted Si,» *Phd thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil,Université de Poitiers - France (2008).*
- [84] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, «A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si,» *J. Appl. Phys. 76, (7), 852 (2000).*
- [85] J. Wang, Q. Xiao, H. Tu, B. Shao, and A. Lu, «Microstructure evolution of hydrogen-implanted silicon during the annealing process,» *Microelectron. Eng. 66, 314 (2003).*
- [86] M. Nastasi, T. Höchbauer, J. Lee, A. Misra, J. Hirth, M. Ridgway et T. Laffort, «Nucleation and growth of platelets in hydrogen-ion-implanted silicon,» *Applied Physics Letters 86,(2005).*
- [87] F. Reboredo, M. Ferconi et S. Pantelides, «Theory of the Nucleation, Growth, and Structure of Hydrogen-Induced Extended Defects in Silicon,» *Physics Review Letters 82, 4870,(1999).*
- [88] Nabil Daghbouj, «Ion implantation of hydrogen and helium at low energy in monocrystalline silicon,» *Thèse de doctorat, université de Toulouse (2016).*
- [89] Darras, F-X, «Precipitation et contrainte dans le silicium implante par hydrogene,» *Thèse de doctorat, Universite Paul Sabatier (2015).*
- [90] M. Reuter, W. Brendle, O. Tobail, et J. H. Werner, «50 µm thin solar cells with 17.0% efficiency,» *Solar energy materials and solar cells 93 704-706 , (2009) .*
- [91] Lavrov, E., Weber, J., Huang, L., & Nielsen, B. , «Vacancy-hydrogen defects in silicon studied by Raman spectroscopy,» *Physical Review B, 64(3), 035204, (2001).*
- [92] Phuong Nguyen, K. K. Bourdelle, T. Maurice, N. Sousbie, A. Boussagol, X. Hebras,, «The effect of order and dose of H and He sequential implantation on defect formation and evolution in silicon,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 101, 033506, (2007).*

- [93] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman et E. E. Chaban , « On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon,» *J. Vac. Sci. Technol. B* 15,4 1065-1073,(1997) .
- [94] Grisolia J., Ben Assayag G., Claverie A., Aspar B., Lagahe C., Laanab L., «A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si,» *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, pp. 852-854, (2000).
- [95] Hiroshi Watanabe, Masaru Suzuki, Hajime Inaoka, Nobuyasu Ito, «Ostwald ripening in multiple-bubble nuclei,» *J. Chem. Phys.* 141, 234703 (2014).
- [96] L. Capello, F. Rieutord, A. Tauzin, F. Mazon, «Quantitative study of hydrogen-implantation-induced-cavities in silicon by grazing incidence small angle x-ray scattering,» *J. Appl. Phys.*, Vol. 102, 026106, (2007).
- [97] J. Grisolia, F. Cristiano, G. Ben Assayag, et A. Claverie, «Kinetic aspects of the growth of platelets and voids in H implanted Si,» *Nucl. Inst. And Meth. in Phys. Res. B*, 178, 160-164, (2001).
- [98] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A.M. Papon, A. Claverie, G. Benassayag, A.J. Auberton-Hervé, T. Barge, «Basic mechanisms involved in the Smart Cut™ process,» *Microelectronic Engineering* 36 233-240, (1997) .
- [99] Höchbauer T., Misra A., Nastasi M., Mayer J. W. , « Physical mechanisms behind the ion-cut in hydrogen implanted silicon,» *Journal of Applied Physics*, 92(5):2335-2342, (2002).
- [100] Jean-Daniel Penot, Damien Massy, François Rieutord, Frederic Mazon, Shay Reboh, Florence Madeira, Luciana Capello, Didier Landru, and Oleg Kononchuk, «Development of microcracks in hydrogen-implanted silicon substrates,» *J. Appl. Phys.* 114, 123513 (2013).
- [101] B. Terreault, «Hydrogen blistering of silicon: Progress in fundamental understanding,» *Physica Status Solidi a*, vol. 204, pp. 2129-2184, (2007).
- [102] Pauline Sylvia POKAM KUISSEU, «Détachement des substrats ultra-minces des matériaux semi-conducteurs par implantation d'hydrogène à hautes énergies pour les applications photovoltaïques et électroniques,» *Thèse de doctorat, université d'Orléans*, (2016).
- [103] N. Desrosiers, A. Giguère, B. Terreault, M. Chicoine and F. Schiettekatte, «Implantation effects of low energy H and D ions in germanium at- 120° C and room temperature,» *Nucl.Inst.and Meth. in Phys. Res. B* 266 1971-1978 (2008).
- [104] E. Jalaquier, B. Aspar, S. Pocas, J.F. Michaud, M. Zussy, A.M. Papon and M.BrueI, «Transfer of 3 in GaAs film on silicon substrate by proton implantation process,» *Electron. Lett.* 34 (4) p.408 (1998).
- [105] L. J. Huang, Q. Y. Tong, and U. Gösele, «Hydrogen-Implantation Induced Blistering and Layer Transfer of LaAlO<sub>3</sub> and Sapphire,» *Electrochem. Solid State Lett.* 2, 238 (1999).
- [106] Timothee Pingault, «Etude pionnière combinant l'implantation d'hydrogène et la fracture induite par contrainte pour le détachement de couches ultra-minces de silicium pour le photovoltaïque,» *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, (2016).

**Chapitre II****Techniques de caractérisation et  
méthodologies****Table des matières**

<b>Introduction .....</b>	<b>68</b>
<b>I. Techniques expérimentales.....</b>	<b>68</b>
I.1. Implantation ionique.....	68
I.2. Microscope Electronique à Balayage (SEM) .....	69
I.3. Spectroscopie Raman.....	70
I.3.1. Expériences Raman.....	71
I.4. Microscopie optique numérique .....	72
I.5. Profilomètre optique .....	73
<b>II. Procédés de détachement des films minces de silicium.....</b>	<b>74</b>
II.1. Matériaux utilisés pour le détachement des films minces de silicium.....	74
II.1.a. Choix du substrat : .....	74
II.1.b. Choix de la colle : .....	75
II.1.c. Choix du raidisseur : .....	75
II.2. Procédé 1 : Détachement des films minces de silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling ».....	75
II.2.1. Description du procédé 1 .....	75
II.3. Procédé 2 : Détachement du silicium par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie.....	76
II.3.1. Description du procédé 2 .....	76
<b>III. Modélisation analytique et numérique du détachement du silicium .....</b>	<b>77</b>
III.1. Modélisation analytique des contraintes thermiques (silicium vierge).....	78
III.1.1. Principe .....	78
III.2. Modélisation numérique des contraintes thermiques (méthode des éléments finis) .....	83
III.2.1. Principe .....	83
III.2.2. Conditions aux limites et maillage.....	84
III.3. Modélisation numérique des contraintes thermiques (Silicium implanté).....	87
III.3.1. Principe et géométrie .....	87
III.3.2. Conditions aux limites et maillage.....	87
<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>90</b>
<b>Références.....</b>	<b>91</b>

## Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des différentes techniques expérimentales et procédés de détachement du silicium étudiés dans ce travail de thèse.

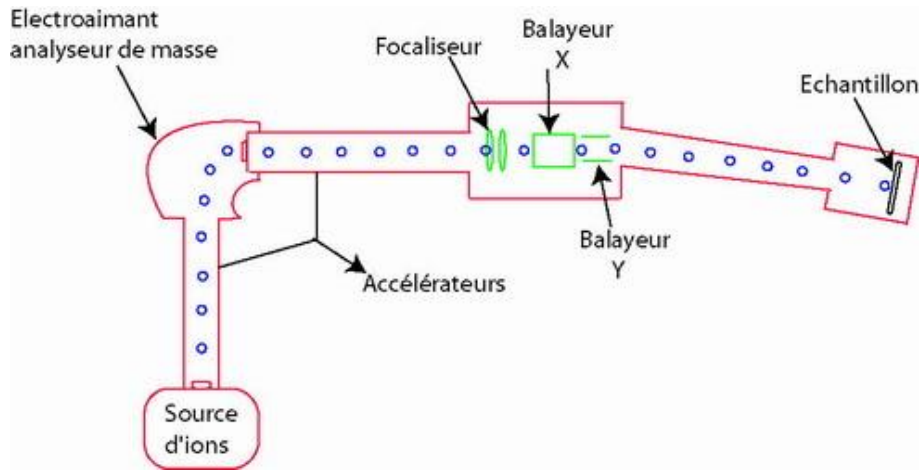
Dans une première partie, nous présenterons tout d'abord les différentes techniques expérimentales utilisées tout au long de ce travail. Nous décrirons notamment le fonctionnement de l'accélérateur utilisé pour les implantations d'hydrogène. Par la suite, des techniques de caractérisation structurale et morphologique seront détaillées : la Microscopie Electronique à Balayage MEB, le Microscope optique et la Spectroscopie Raman utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles dans les films détachés de silicium. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des matériaux utilisés et des procédés de détachement des films minces du silicium étudiés dans ce travail de thèse : détachement par contraintes induites « Controlled-Spalling » et détachement par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie. Enfin, dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de détachement du silicium en utilisant ces procédés, nous présenterons dans la dernière partie deux modèles analytique et numérique permettant de déterminer les contraintes générées dans le silicium à la suite du refroidissement et de l'implantation d'hydrogène.

## I. Techniques expérimentales

### I.1. Implantation ionique

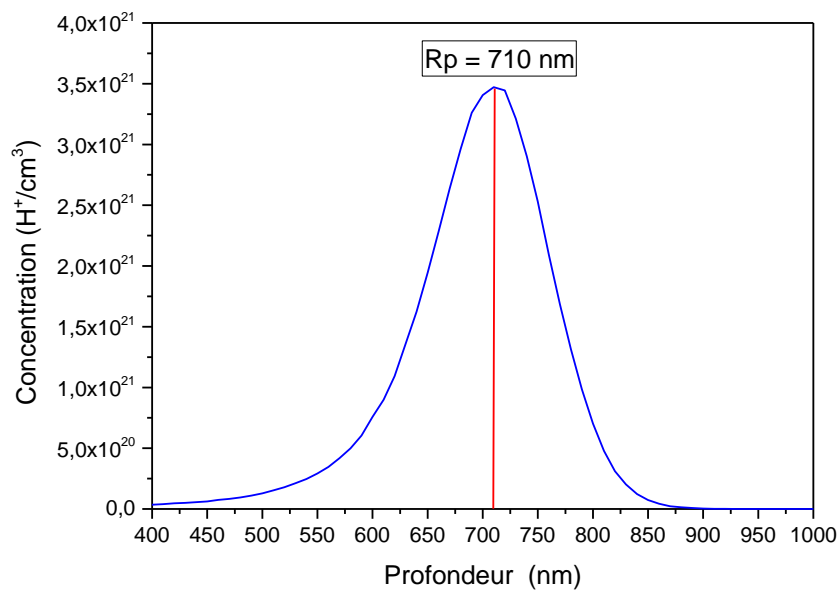
L'implantation ionique est une technique qui consiste à bombarder la surface d'un matériau par des ions d'énergie sélectionnée à l'aide d'un implantateur ou d'un accélérateur de particules. Dans ce travail de thèse, les implantations d'hydrogène à basse énergie ont été réalisées à l'aide d'un implantateur du CEA-Grenoble. Le principe de fonctionnement de cet équipement est identique à celui d'un implantateur d'ions classique [1] [2], comme schématisé sur la figure II-1. Dans un premier temps, une source d'ions est utilisée, qui permet d'ioniser par chocs électroniques les éléments à implanter. Une tension d'extraction entre 20 et 40 kV est ainsi utilisée afin d'extraire ces ions de la source plasma. Le faisceau d'ions passe ensuite dans un électroaimant ou aimant analyseur qui joue le rôle de spectromètre de masse où les ions à implanter d'énergie  $E$  sont filtrés. En effet, ces ions seront déviés de façon circulaire à un angle de  $90^\circ$  de leur trajectoire pour passer entre les fentes de régulation situées après l'aimant.

Les ions sont alors accélérés à l'énergie d'implantation  $E$  souhaitée puis le faisceau d'ions est focalisé sur la cible à implanter à l'aide d'un triplet de lentilles quadripolaires. Le faisceau balaye toute la surface de l'échantillon de façon électrostatique afin de permettre une implantation homogène sur toute la surface du substrat avec une homogénéité de fluence supérieure à 98% [3]. Le courant du faisceau d'ions mesuré en utilisant un ampèremètre, branché sur le porte-échantillon, est ensuite intégré afin de déterminer la dose d'ions implantés en temps réel.



**Figure II-1** : Schéma simplifié représentant les éléments principaux d'un implantateur ionique.

Dans cette étude, des ions d'hydrogène ont été utilisés pour implanter le silicium (111), avec une énergie de 80 keV et une fluence de  $5.10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>. La figure II-2 montre la distribution en profondeur des ions d'hydrogène implantés dans le silicium simulée par le logiciel SRIM [4]. Comme illustré dans le résultat de la simulation SRIM, le pic de concentration maximale d'hydrogène est localisé à une profondeur de 710 nm de la surface du silicium, avec une concentration maximale autour de  $3,45.10^{21}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>.



**Figure II-2** : Profil d'hydrogène simulé par SRIM après implantation à 80 keV et une fluence de  $5.10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>.

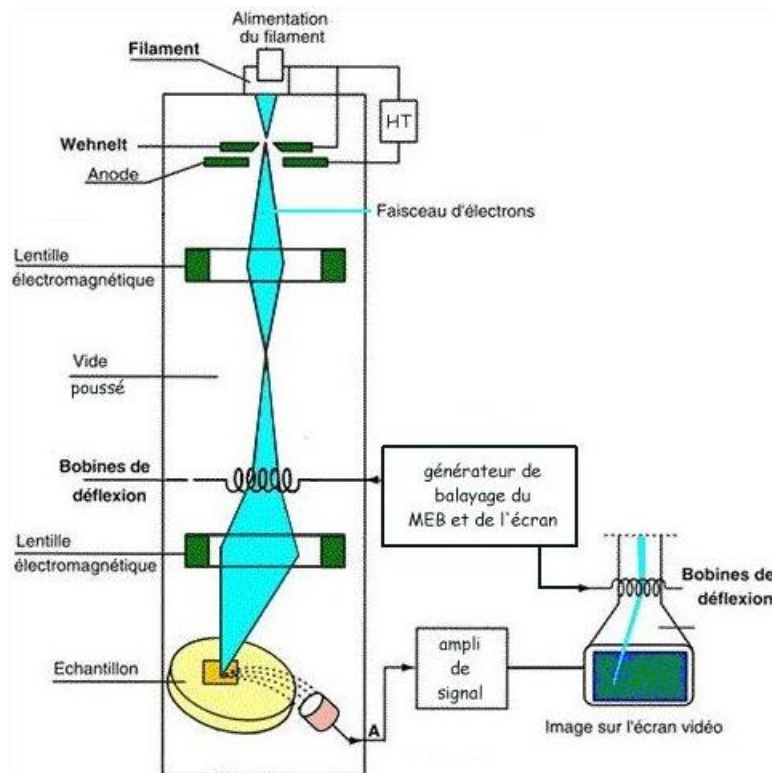
## I.2. Microscope Electronique à Balayage (SEM)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'observer la surface des structures massives. Cette technique utilise un faisceau d'électrons qui balaie, point

par point, la surface de l'échantillon à observer. La figure II-3 illustre le principe de fonctionnement d'un MEB. Une source d'électrons (canon) produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène ou d'hexaborure de Lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) chauffé par un courant. Le faisceau est accéléré ensuite par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Puis, le faisceau est focalisé sur l'échantillon à analyser par un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un faisceau fin. L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère différentes émissions, comme l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires ou de photons X. Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Pour plus de détails sur le principe de fonctionnement d'un MEB ainsi que sur les différentes émissions électroniques, se référer à [5].

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Merlin Compact ZEISS équipé d'une colonne GEMINI I avec une source d'électron à filament de tungstène.



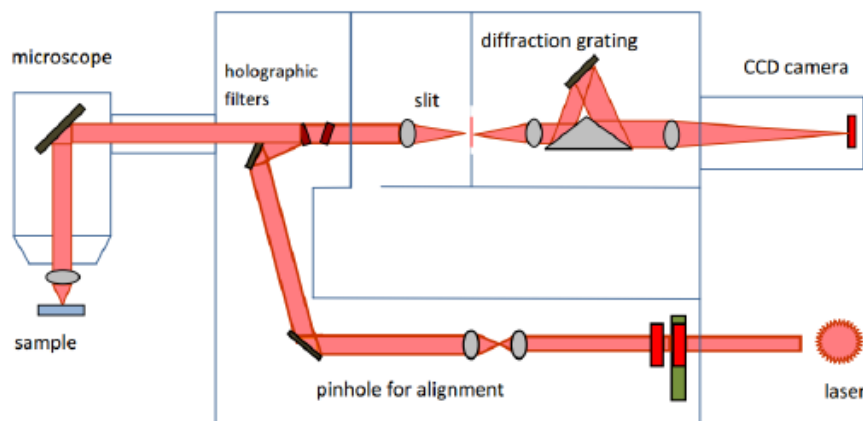
**Figure II-3** : Schéma du fonctionnement d'un Microscope Electronique à Balayage [6].

### I.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman [7] [8] est une méthode optique non destructive qui est très sensible au désordre structural. Elle est basée sur l'interaction inélastique d'un photon avec la matière. Cette interaction entraîne un échange d'énergie entre le photon incident et la matière via la

création ou l'annihilation d'un phonon, ce qui donne des informations sur la composition chimique et/ou la structure cristalline du substrat lui-même.

La figure II-4 présente le schéma du fonctionnement d'une spectroscopie Raman. Un spot de la lumière monochromatique (laser) incident est focalisé par un microscope sur la surface de l'échantillon à analyser, via l'objectif approprié. Les photons diffusés sont ensuite dirigés vers le spectromètre de mesure. Puis, un filtre analyseur est utilisé permettant de fixer la polarisation de l'onde diffusée. Pour séparer le signal Raman du signal Rayleigh qui est beaucoup plus intense, un filtre holographique de type "notch" ou "edge" est utilisé. Les photons sont ensuite triés selon leur longueur d'onde puis focalisés sur le détecteur.



**Figure II-4 :** Schéma du fonctionnement d'une spectroscopie Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé. L'analyse d'un spectre Raman se base sur la position spectrale (nombre d'onde), l'intensité et la largeur à mi-hauteur (full width at half maximum (FWHM) en anglais). Plusieurs informations chimiques et physiques peuvent être extraites d'un spectre Raman [9], à savoir : la concentration de molécules, les contraintes internes dans le matériau et le degré de perfection de la structure du matériau.

### I.3.1. Expériences Raman

Dans le cadre de ce travail, les caractérisations Raman sont faites pour mesurer les contraintes résiduelles dans les couches minces de silicium détachées. Les mesures Raman ont été réalisées au laboratoire CEMHTI-CNRS à Orléans et au laboratoire SINTEF à Oslo.

La spectroscopie Raman utilisée dans cette étude possède une résolution spatiale de l'ordre du micromètre et très sensible aux déformations. Les mesures ont été réalisées en utilisant un laser vert avec une longueur d'onde de 514,5 nm, qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 1,14  $\mu\text{m}$  dans le silicium [10]. Le laser est focalisé sur la surface de l'échantillon par un objectif de grandissement  $\times 100$ . La puissance du laser est de quelques milliwatts ( $\sim 18$  mW), pour ne pas provoquer l'échauffement parasite des échantillons.

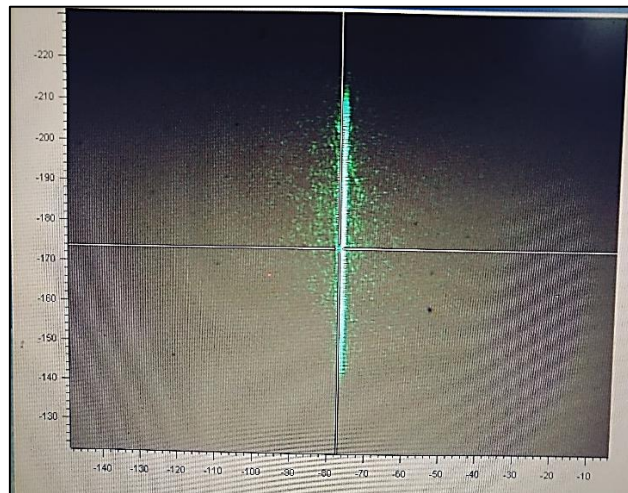


Afin de déterminer les contraintes résiduelles dans les films minces de silicium détachés, les cartographies Raman ont été effectuées sur des zones différentes de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  pour chaque échantillon en utilisant le mode ligne, qui permet de focaliser la lumière sur une ligne plutôt que sur un point. Ceci permet d'optimiser le temps d'analyse et de construire rapidement les cartographies (voir la figure II-5). Cette dernière est obtenue en déplaçant la platine (porte-échantillon) selon l'axe perpendiculaire à la ligne de lumière. Le pas utilisé pour le déplacement de la platine est de  $1 \mu\text{m}$  suivant les axes  $x$  et  $y$ . Un spectre Raman est enregistré à chaque point de la ligne. La fréquence  $\omega$ , l'intensité  $I$  et la largeur de la raie Raman du film de silicium sont déterminées par ajustement. Le décalage en fréquence ( $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ )) est mesuré par rapport à un silicium de référence non contraint de fréquence  $\omega_0 = 520.5 \text{ cm}^{-1}$  [11]. À partir du décalage  $\Delta\omega$ , nous avons calculé les contraintes résiduelles biaxiales en utilisant l'équation II.1, définie dans le cas de sollicitations simples pour le silicium [12] [13] :

$$\sigma = -435 \cdot \Delta\omega \quad (\text{MPa}) \quad (\text{II.1})$$

Avec  $\sigma$  est la somme de la contrainte latérale  $\sigma_x$  et longitudinale  $\sigma_y$ .

Les mesures ont été réalisées sur des films détachés de silicium obtenus pour différentes conditions de détachement.



**Figure II-5 :** Photographie illustrant le faisceau laser focalisé sur la surface de l'échantillon en utilisant le mode ligne.

#### I.4. Microscopie optique numérique

Comme son nom l'indique, le microscope optique numérique est un dispositif permettant l'observation des objets de petites dimensions. L'utilisation du microscope numérique est particulièrement adaptée pour visualiser les caractéristiques de surface des matériaux. L'avantage du microscope numérique, une caméra numérique est utilisée pour l'observation des images à haute résolution, sans avoir besoin d'oculaire. Il permet de réaliser des mesures 2D en temps réel et d'obtenir des données de profil, de hauteur et de volume à partir des images 3D de haute précision.

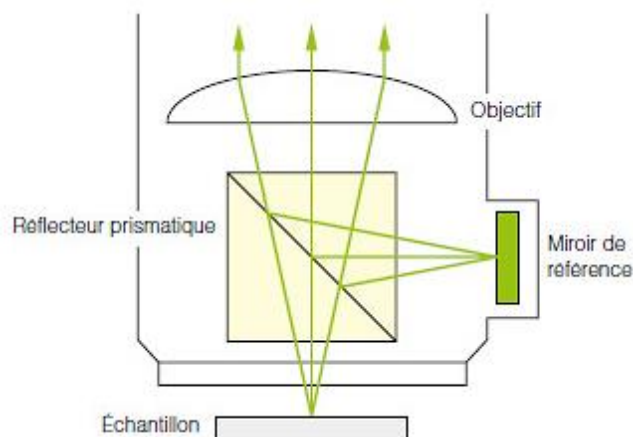
Le microscope optique numérique repose sur l'interaction d'une onde lumineuse avec la surface de l'échantillon à analyser. Dans le cas du silicium, la profondeur analysée est cependant limitée à quelques centaines de nanomètres.

Dans cette étude, nous l'avons utilisé pour observer les facies de rupture des couches minces de silicium détachées, ainsi que l'état de la zone endommagée des substrats du silicium implantés et recuits. Les observations ont été faites au laboratoire PRISME à Chartres, au moyen d'un microscope Keyence VHX-6000.

### I.5. Profilomètre optique

L'état de surface des couches minces de silicium obtenues après détachement a été aussi caractérisé par profilométrie optique. La microscopie interférométrique est une méthode d'analyse de surface qui combine un interféromètre et un microscope optique au sein du même appareil, permettant de réaliser des mesures de rugosité à très haute résolution.

Le profilomètre utilisé dans ce travail est le Zygo NewView 7100 qui est un microscope interférométrique en lumière blanche en mode de mesure CSI (Coherent Scanning Interferometry) [14], dont le principe est présenté en figure II-6. La lumière émise depuis une source lumineuse est séparée en faisceaux de référence et de mesure. Le faisceau de référence est transmis au miroir de référence, et le faisceau de mesure est réfléchi et guidé vers la surface de l'échantillon. Le faisceau transmis est ensuite réfléchi par le miroir de référence jusqu'au capteur d'image CCD (Charge Coupled Device, en anglais) et forme un motif d'interférence, en se recombinant avec le faisceau réfléchi depuis la surface de l'échantillon. Une image est formée sur le capteur d'image CCD. Le nombre de lignes dans le motif d'interférence formé sur l'élément CCD est traduit en hauteurs sur la surface de l'échantillon.



**Figure II-6 :** Représentation schématique d'un microscope interférométrique.

Après avoir présenté les différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans cette étude, nous allons à présent nous intéresser aux procédés de détachement des films minces de silicium étudiés dans ce travail de thèse : détachement par contraintes induites « Controlled-

Spalling » et détachement par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie.

## **II. Procédés de détachement des films minces de silicium**

Comme indiqué plus haut, un des objectifs de ce travail de thèse est de fabriquer des films minces de silicium monocristallin, en utilisant une méthode sans perte de matière « kerf-free », permettant de réduire la consommation du silicium afin de produire des cellules solaires bas-coûts.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le procédé de détachement par contrainte induite est particulièrement intéressant grâce à sa simplicité d'application. Il permet des détachements bas coûts et ne requiert pas l'utilisation excessive de matériaux, mais les épaisseurs des couches détachées sont difficilement contrôlables et présentent des surfaces assez rugueuses. Pour répondre à ces problématiques, dans le présent travail, nous proposons d'étudier ce procédé dans le but d'optimiser le détachement du silicium afin de détacher des films minces de silicium avec des épaisseurs contrôlables et de produire des films de bonne qualité ayant des surfaces moins rugueuses.

Par ailleurs, le procédé Ion-cut, décrit également dans le chapitre précédent, permet de transférer des films minces de silicium avec des épaisseurs uniquement contrôlables par l'énergie d'implantation. Ce procédé est cependant assez coûteux et difficile à mettre en œuvre. Il nécessite l'utilisation d'un raidisseur, qui doit être parfaitement collé au substrat implanté par un collage direct ou moléculaire.

En combinant ces deux procédés de détachement (Ion-cut et contrainte induite), il semble possible de détacher des films minces de silicium de bonne qualité avec des épaisseurs contrôlées seulement par l'énergie d'implantation. C'est donc sur cette idée que s'est basé le procédé proposé dans ce travail de thèse, qui consiste à combiner le procédé de détachement par contraintes induites et l'implantation d'hydrogène à basse énergie afin de guider la fracture de silicium sans avoir recours au collage d'un raidisseur.

Tout d'abord, nous allons présenter les matériaux utilisés tout au long de ce travail pour le détachement des films minces de silicium en utilisant les deux procédés.

### **II.1. Matériaux utilisés pour le détachement des films minces de silicium**

Dans cette étude et pour les deux procédés, en plus du silicium monocristallin, de nombreux matériaux ont été utilisés afin de contrôler et d'optimiser le détachement du silicium.

#### **II.1.a. Choix du substrat :**

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le matériau étudié dans ce travail de thèse est le silicium cristallin. Pour la majorité des essais de détachement réalisés, nous avons utilisé des

substrats du silicium monocristallin d'orientations 111 et produits par la méthode Czochralski. Cette orientation a été choisie en raison de la plus faible énergie de surface des plans (111), conduisant ainsi aux détachements parallèles à la surface. Cela permet généralement de produire des films minces du silicium de bonne qualité ayant des surfaces lisses. De plus, comme mentionné dans la littérature [15] [16], le silicium 100 entraîne des détachements des films plus rugueuses et inhomogènes que le silicium 111.

### **II.1.b. Choix de la colle :**

La colle utilisée dans ce travail est une colle polymère à deux composants Araldite et Métal. Nous avons choisi d'utiliser cette colle grâce à ses propriétés thermiques. En effet, son coefficient de dilatation thermique (CDT) est d'environ  $44.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , soit près de 17 fois supérieur à celui du silicium, ce qui est largement suffisant pour entraîner le transfert du silicium. Pour plus de détails sur la colle et ses propriétés, se référer à [17].

### **II.1.c. Choix du raidisseur :**

Pour les deux procédés étudiés et dans le but de produire des films minces de silicium à bas coût, nous avons choisi d'utiliser en tant que raidisseur un substrat métallique. Il a été choisi particulièrement en fonction de ses propriétés thermiques/élastiques et de leur coût. Le substrat contraignant choisi est l'acier. Ce matériau possède un module de Young et un coefficient CDT supérieurs à ceux du silicium, ce qui nous permet donc d'obtenir le détachement du silicium. D'autres substrats métalliques de différents CDT ont été étudiés dans ce travail afin d'optimiser et de contrôler le détachement du silicium, à savoir l'aluminium, le nickel et le cuivre.

## **II.2. Procédé 1 : Détachement des films minces de silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling »**

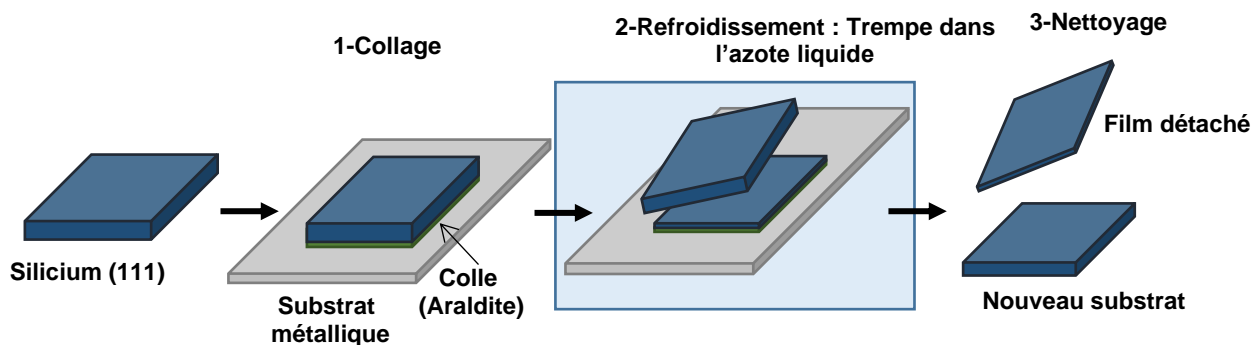
### **II.2.1. Description du procédé 1**

Le procédé de détachement du silicium par contraintes induite ou « Controlled-Spalling » consiste à coller sur la surface du substrat de silicium un film métallique ayant un coefficient de dilatation thermique (CDT) et un module de Young différents de ceux du silicium (voir figure II-7). Le protocole de collage réalisé pour les deux procédés de détachement du silicium étudiés est relativement simple : il s'agit tout d'abord de mélanger deux composants Araldite et métal à masse égale permettant d'activer le durcissement de la colle avant l'application. Ensuite, une fine couche du mélange de la colle est appliquée et étalée manuellement à la spatule et de façon homogène sur toute la surface du silicium nettoyée. Puis, le substrat du silicium est collé sur le substrat contraignant et l'assemblage est ensuite séché à la température ambiante pendant 4 heures. Après séchage, la structure est ensuite refroidie à la température de l'azote liquide  $T = -196 \text{ °C}$ . La différence de CDT entre les trois matériaux génère ainsi une très forte contrainte dans le silicium. Lorsque cette contrainte dépasse la résistance à la rupture du

silicium, une fissure se propage dans le substrat du silicium, permettant ainsi le détachement d'un film mince de silicium, dont l'épaisseur est variable en fonction de l'intensité des contraintes thermiques appliquées sur le silicium après le refroidissement. Ces contraintes thermiques et leur évolution dans l'épaisseur du silicium jusqu'à la propagation de la fracture seront étudiées dans la suite du manuscrit.

Après le détachement, un recuit thermique à 200 °C est appliqué sur les échantillons afin de décoller le film du silicium détaché de substrat contraignant. Après recuit, le film est nettoyé dans une solution d'HF à 5% dans un bac à ultrasons afin d'enlever les résidus de la colle.

L'homogénéité de l'épaisseur de la couche de la colle et la bonne qualité de l'adhésion entre le substrat contraignant et le substrat du silicium sont ainsi indispensables pour la bonne conduite du détachement total des films du silicium de bonne qualité et de façon reproductible.



**Figure II-7** : Schéma représentant le protocole expérimental du procédé de détachement des films de silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling ».

Les résultats de détachements des films minces obtenus, ainsi que leurs caractérisations seront présentés dans le prochain chapitre.

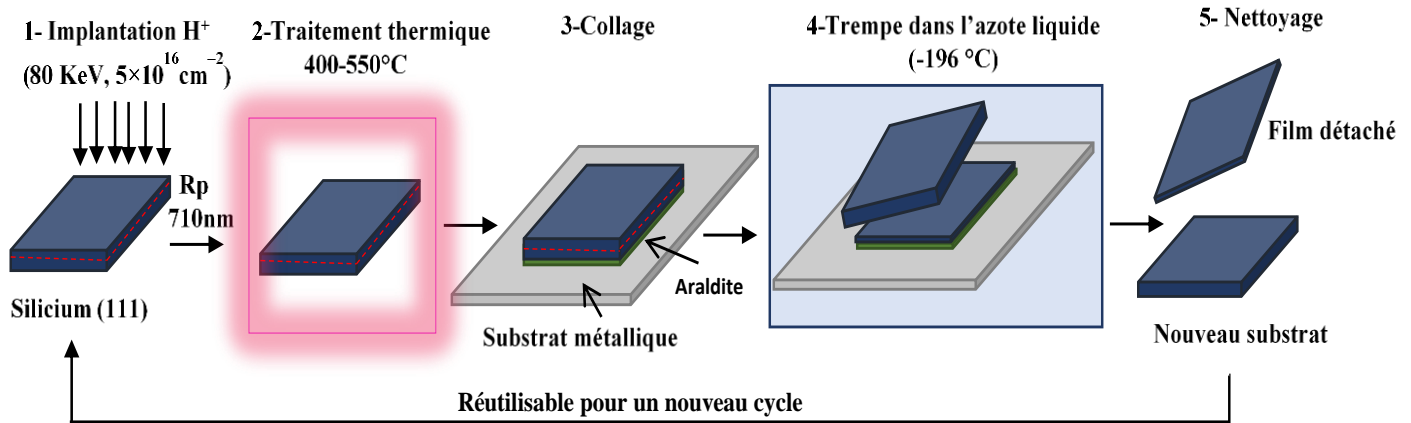
### II.3. Procédé 2 : Détachement du silicium par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie

#### II.3.1. Description du procédé 2

Le protocole expérimental du procédé est illustré sur la figure II-8 et s'enchaîne comme suit (dans le cas particulier de cette étude) : dans un premier temps des protons sont implantés dans des substrats de silicium monocristallin, d'épaisseur 520  $\mu\text{m}$ , à une énergie de 80 keV et une fluence de  $5 \cdot 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>, correspondant à une profondeur d'implantation de 710 nm (voir figure II-2). Les échantillons implantés sont par la suite recuits à différentes températures (entre 400°C et 550°C) dans un four tubulaire. Le recuit thermique permet d'augmenter la pression interne, sous l'effet d'alimentation des défauts en hydrogène, et d'entraîner la croissance des microfissures au sein de la zone implantée.

Après le recuit, le substrat est collé sur une plaque métallique à l'aide de la colle polymérique (Araldite [17]). Une fois la colle séchée, l'échantillon subit une trempe (plongé dans l'azote

liquide) permettant l'initiation de la fracture. Lors du refroidissement, la contrainte thermique appliquée sur le silicium fragilisé va entraîner, si possible, l'initiation et la propagation latérale de la fracture au niveau de la zone endommagée. Le résidu de substrat peut être recyclé pour un nouveau cycle après un éventuel traitement de surface.



**Figure II-8 :** Schéma représentant le protocole expérimental du procédé de détachement par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie.

La maîtrise de ce procédé repose sur le contrôle de deux étapes décisives. D'une part, le recuit thermique qui permet le développement des défauts dans le silicium, générés par implantation d'hydrogène. D'autre part, les contraintes thermiques appliquées sur le silicium fragilisé lors de refroidissement, conduisant à l'initiation de la fracture.

Cependant, différentes questions se posent :

- Quels sont les mécanismes mis en jeu lors de détachement du silicium en combinant les contraintes induites et l'implantation d'hydrogène à basse énergie ?
- Quel est l'effet de contraintes thermiques sur l'initiation et la propagation de la fracture dans le silicium fragilisé et non fragilisé ?
- Comment déterminer ces contraintes thermiques appliquées sur le silicium à la suite du refroidissement et de l'implantation d'hydrogène ?

Pour répondre à ces questions, nous allons nous intéresser à la modélisation et à la simulation du détachement du silicium en utilisant les deux procédés.

### III. Modélisation analytique et numérique du détachement du silicium

Cette partie est dédiée à la modélisation du détachement du silicium. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la modélisation des contraintes thermiques induites dans une structure multicouche en considérant un silicium non implanté. Pour ce faire, des modèles analytique et numérique basés sur les principes de la courbure et de la mécanique élastique de la rupture seront décrits. La détermination des contraintes dans le cas d'un silicium implanté

par les défauts d'hydrogène est plus complexe et nécessite forcément l'utilisation d'un outil de simulation numérique. Ainsi, à l'aide d'une combinaison de résultats expérimentaux et de la méthode par éléments finis, nous présenterons un modèle numérique permettant de déterminer les contraintes générées dans le silicium à la suite de l'implantation d'hydrogène et du refroidissement.

### III.1. Modélisation analytique des contraintes thermiques (silicium vierge)

Comme nous l'avons vu précédemment, le procédé de détachement par contrainte induite repose sur l'application d'un fort champ de contraintes sur le silicium par un matériau aux propriétés différentes (substrat contraignant) (cf. figure II-7, § II.2.1). La relaxation de ces contraintes d'origine thermique permet ainsi l'initiation et la propagation d'une fracture parallèle à la surface du silicium. Ce procédé de détachement est facile à mettre en œuvre et en peu d'étapes. Dans la littérature, de nombreuses études ont été faites afin d'étudier le détachement du silicium par contraintes induites [18] [19] [20] [21] [22]. Cependant, ces études ont seulement permis de déterminer les contraintes thermiques moyennes induites dans la structure bicouche (film-substrat), et n'ont pas permis de prédire l'état des contraintes dans l'épaisseur de la structure. D'autres modèles ont été développés dans la littérature afin de calculer les contraintes thermiques moyennes induites dans une structure bicouche sous chargement thermique [23] [24] [25] [19] (cf. chapitre I, § III.1 et II.2.1).

Dans le but de contrôler le détachement du silicium en utilisant ce procédé, nous allons présenter dans cette étude un modèle analytique qui permet de calculer les contraintes thermiques induites dans l'épaisseur de la structure (film/substrat) afin de prédire et de contrôler la profondeur de détachement du silicium.

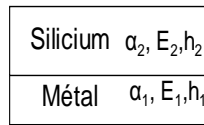
Plutôt que de raisonner à partir d'une contrainte moyenne, peu apte à décrire le détachement du silicium, nous proposons ici un modèle analytique décrivant les contraintes thermiques générées dans le silicium en fonction de la courbure et de la profondeur ( $Z$ ). C'est un modèle basé sur l'équilibre mécanique de la structure (film/substrat) [26].

#### III.1.1. Principe

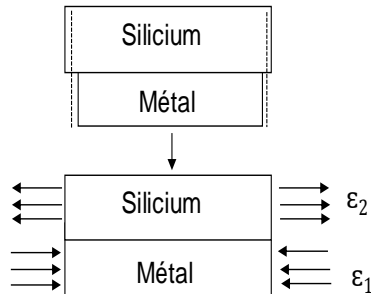
Soient deux matériaux (silicium/métal) d'épaisseurs  $h_i$ , de modules d'Young  $E_i$  et de coefficients de dilation thermique  $\alpha_i$ , assemblés à une température  $T_0$  supérieure à  $T_1$ . Les indices  $i = 1$  et  $2$  représentent respectivement le métal et le silicium, comme indiqué sur la figure II-9.a. Le système de coordonnées est défini de sorte que l'interface (silicium/métal) se trouve à  $Z = 0$ . On considère que le métal a un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui du silicium. Sous l'effet d'une variation de température  $\Delta T = T_1 - T_0 < 0$ , il se contracte davantage (figure II-9.b.). Vu que les deux matériaux sont collés, ils subissent donc un rétrécissement et des déformations thermiques  $\alpha_1 \Delta T$  et  $\alpha_2 \Delta T$  naissent dans le métal et dans le silicium, respectivement (figure II-9.b). Pour atteindre la condition de compatibilité de déplacement, des contraintes de compression et de traction uniformes apparaissent sur chaque

substrat. Enfin, une courbure du système se produit en raison de l'asymétrie des contraintes (figure II-9.c.).

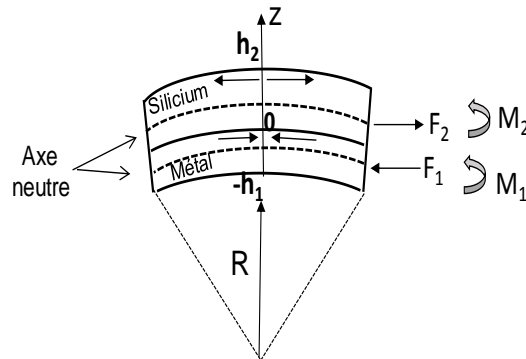
a- Assemblage des substrats à la température ambiante :



b- Refroidissement à  $T_1 < T_0$  :  $\Delta T = -221^\circ\text{C}$



c- Courbure du système induite par des contraintes asymétriques :



**Figure II-9** : Schéma représentant le mécanisme de la création des contraintes thermiques dans la structure bicouche (silicium/métal).

Après avoir expliqué comment les contraintes thermiques sont créées dans l'ensemble métal/silicium, nous allons maintenant établir une méthode de calcul de ces contraintes en considérant les hypothèses suivantes :

- Une adhérence parfaite entre les deux substrats.
- Une épaisseur de colle négligeable par rapport à ceux du métal et du silicium.
- Un système parfaitement symétrique. Il existe un plan neutre (axe neutre) correspondant au plan médian de chaque substrat, dans lequel les substrats ne subissent pas de déformation pendant la courbure (voir figure II-9.c)
- Deux matériaux élastiques linéaires et isotropes.
- Un état de contraintes homogène dans les deux matériaux suivant l'axe x.



En se basant sur les hypothèses présentées ci-dessus et en considérant un modèle biaxial, la contrainte appliquée sur l'ensemble (silicium/métal) est proportionnelle au rayon de courbure  $R$  et de la profondeur  $Z$  dans chaque substrat par rapport à l'axe neutre qui est à  $h_1/2$  et  $h_2/2$  dans le métal et dans le silicium, respectivement. Ainsi, les contraintes thermiques induites dans le silicium  $\sigma_{\text{silicium}}$  et dans le métal  $\sigma_{\text{métal}}$  suivant l'axe  $x$  peuvent donc s'écrire sous la forme :

$$\sigma_{\text{silicium}}(Z) = k_2 \left( \frac{Z - \frac{h_2}{2}}{R} - \varepsilon_2 \right) \quad k_2 = \frac{E_2}{1 - \nu_2} \quad (\text{II. 2})$$

$$\sigma_{\text{métal}}(Z) = k_1 \left( \frac{Z + \frac{h_1}{2}}{R} - \varepsilon_1 \right) \quad k_1 = \frac{E_1}{1 - \nu_1} \quad (\text{II. 3})$$

avec  $R$  le rayon de la courbure du système,  $Z$  le système de coordonnées normal au plan silicium/métal,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  les déformations thermiques appliquées respectivement sur le métal et sur le silicium.  $K_i$  le module biaxial égal à  $E_i / (1 - \nu_i)$ , avec  $E_i$  le module d'Young et  $\nu_i$  le coefficient de Poisson.

En calculant les déformations  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et la courbure du système  $1/R$  en appliquant les conditions d'équilibre, il est possible de déterminer les contraintes  $\sigma_{\text{métal}}$  et  $\sigma_{\text{silicium}}$ . Les conditions d'équilibre global de la structure en l'absence d'efforts extérieurs sont données par :

**i- L'équilibre des forces :**

$$F_1 + F_2 = 0 \quad F_1 = -F_2 = F \quad (\text{II.4})$$

avec  $F_1$  et  $F_2$  les forces résultantes respectivement dans le métal et dans le silicium, qui agissent uniformément sur les sections droites de la structure.

Les forces résultantes  $F_1$  et  $F_2$  sont reliées aux contraintes  $\sigma_{\text{métal}}$  et  $\sigma_{\text{silicium}}$  par les relations suivantes :

$$F_1 = W_1 \int_{-h_1}^0 \sigma_{\text{métal}} dZ \quad (\text{II. 5}) ; \quad F_2 = W_2 \int_0^{h_2} \sigma_{\text{silicium}} dZ \quad (\text{II. 6})$$

avec  $W_1$  et  $W_2$  les largeurs de substrats du métal et du silicium, respectivement. En remplaçant  $\sigma_{\text{métal}}$  et  $\sigma_{\text{silicium}}$  par leurs expressions (II.2) et (II.3) dans les équations (II.5) et (II.6), on obtient l'expression de la force appliquée sur le système :

$$F_1 = -W_1 K_1 \varepsilon_1 h_1 \quad F_2 = -W_2 K_2 \varepsilon_2 h_2 \quad (\text{II. 7})$$

**ii- L'équilibre des moments :**

$$M_1 + M_2 + M_{12} = 0 \quad (\text{II. 8})$$

avec  $M_1$  et  $M_2$  les moments résultants respectivement dans le métal et dans le silicium, et responsables de la courbure de structure. Ils sont calculés en point médian correspondant au plan médian des sections droites de la structure par rapport à l'interface ( $Z=0$ ).

Les moments résultants  $M_1$  et  $M_2$  s'expriment par :

$$M_1 = W_1 \int_{-h_1}^0 \sigma_{\text{métal}} Z dZ \quad (\text{II. 9}) ; \quad M_2 = W_2 \int_0^{h_2} \sigma_{\text{silicium}} Z dZ \quad (\text{II. 10})$$

$$M_{12} = |F| \left( \frac{h_1 + h_2}{2} \right) \quad (\text{II. 11})$$

De la même manière, en remplaçant  $\sigma_{\text{métal}}$  et  $\sigma_{\text{silicium}}$  par leurs expressions (II.2) et (II.3) dans les équations (II.9) et (II.10), on trouve les expressions suivantes des moments résultants  $M_1$  et  $M_2$  :

$$M_1 = \frac{W_1 K_1 h_1^3}{12R} \quad (\text{II. 12}) ; \quad M_2 = \frac{W_2 K_2 h_2^3}{12R} \quad (\text{II. 13})$$

**iii- La condition de la continuité de déformation à l'interface métal/silicium ( $Z=0$ ) :**

$$\frac{h_1}{2R} - \varepsilon_1 + \alpha_1 \Delta T = -\frac{h_2}{2R} - \varepsilon_2 + \alpha_2 \Delta T \quad (\text{II. 14})$$

En combinant les équations (II.7), (II.12), (II.13) et (II.14), on obtient alors les expressions suivantes de la courbure totale du système et des contraintes thermiques biaxiales induites dans la structure silicium/métal à une distance  $Z$  de l'axe neutre :

$$\frac{1}{R} = \frac{\Delta \alpha \Delta T}{\frac{h_1}{2} \left( \frac{(1 + \frac{w_2 h_2 k_2}{w_1 h_1 k_1})(1 + \frac{w_2 h_2^3 k_2}{w_1 h_1^3 k_1})}{6 \left( \frac{w_2 h_2 k_2}{w_1 h_1 k_1} \right) \left( 1 + \frac{h_2}{h_1} \right)} + \left( 1 + \frac{h_2}{h_1} \right) \right)} \quad (\text{II. 15})$$

$$\sigma_{\text{métal}}(Z) = \frac{k_1}{R} \left( Z + \frac{h_1}{2} - \frac{h_1 \left( 1 + \frac{w_2 h_2^3 k_2}{w_1 h_1^3 k_1} \right)}{12 \left( 1 + \frac{h_2}{h_1} \right)} \right) \quad (\text{II. 16})$$

$$\sigma_{\text{silicium}}(Z) = \frac{k_2}{R} \left( Z - \frac{h_2}{2} - \frac{h_1 \left( 1 + \frac{w_2 h_2^3 k_2}{w_1 h_1^3 k_1} \right)}{12 \left( \frac{w_2 h_2 k_2}{w_1 h_1 k_1} \left( 1 + \frac{h_2}{h_1} \right) \right)} \right) \quad (\text{II. 17})$$

Nous venons de voir le mécanisme de la création des contraintes thermiques dans la structure silicium/métal. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux contraintes thermiques appliquées principalement sur le silicium afin de déterminer le point d'initiation de la fracture dans celui-ci.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 1, dans la mécanique de la rupture fragile, deux grands critères ont été établis dans le but de définir les conditions d'initiations et de propagation de la fracture dans un film : l'un énergétique (critère de Griffith) [27], l'autre basé sur la contrainte locale (critère d'Irwin) [28] .

D'après le critère d'Irwin, dans le cas du silicium, la propagation de la fracture ne peut avoir lieu que si le facteur d'intensité des contraintes  $K_I$  (exprimé en  $\text{MPa.m}^{1/2}$ ) atteint la valeur critique de la ténacité du silicium  $K_c$ , soit à la condition :

$$K \geq K_C \quad (\text{II. 18})$$

D'autre part, le champ de contraintes en pointe de la fracture est entièrement caractérisé par les deux facteurs d'intensité de contraintes  $K_I$  et  $K_{II}$ , correspondant respectivement aux modes conventionnels I et II de rupture, décrits dans le chapitre I (cf. chapitre I, § III.2.2.1). Ainsi, d'après Irwin, ces deux facteurs  $K_I$  et  $K_{II}$  peuvent être associés au taux de restitution d'énergie  $G$  (exprimée en  $\text{J.m}^{-2}$ ) par la formule suivante :

$$G = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} (K_I^2 + K_{II}^2) \quad (\text{II. 19})$$

avec  $E_f$  et  $\nu_f$  le module d'Young et le coefficient de Poisson du film.

Par ailleurs, en s'appuyant sur le modèle de J.W.Hutchinson [29], il a été établi que le taux de restitution d'énergie  $G$  pour un système (film/substrat) homogène, élastique et substrat semi-infini peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$G = 0.343 \frac{(1 - \nu_f) \sigma^2 h_f}{E_f} \quad (\text{II. 20})$$

avec  $\sigma$  la contrainte appliquée et  $h_f$  l'épaisseur du film.

En combinant la relation d'Irwin (II.19) avec l'expression d'énergie  $G$  (II.20), on obtient l'égalité suivante :

$$G = 0.343 \frac{(1 - \nu_f) \sigma^2 h_f}{E_f} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} (K_I^2 + K_{II}^2) \quad (\text{II. 21})$$

En considérant que la fracture se propage parallèlement à l'interface (film/substrat), cela peut se produire si le facteur d'intensité  $K_{II}$  égal à 0, on obtient l'expression suivante du facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  en fonction des contraintes appliquées :

$$K_I = \sqrt{0.343 \frac{\sigma^2 h_f}{1 + \nu_f}} \quad (\text{II. 22})$$

En utilisant cette équation et en supposant que les contraintes thermiques appliquées sur le silicium sont homogènes sur tout le plan  $x$  au moment où la fracture démarre, nous avons déterminé la profondeur de détachement critique ou maximale  $Z_c$  du silicium à laquelle sera initiée et propagée la fracture du silicium, où le facteur  $K_I$  devient supérieur à  $K_{IC}$ . Cette profondeur correspond à l'épaisseur de la couche qui sera détachée.

Les résultats obtenus de la modélisation du détachement du silicium par contraintes induites en utilisant le modèle analytique présenté dans ce paragraphe seront présentés plus en détail dans le prochain chapitre.

Ainsi, en suivant une approche similaire au modèle présenté ici, un modèle numérique sera présenté par la suite afin d'étudier et de contrôler le détachement du silicium en considérant une structure silicium/colle/métal.

## **III.2. Modélisation numérique des contraintes thermiques (méthode des éléments finis)**

Le but de cette partie est de décrire un modèle numérique décrivant le comportement de la structure (silicium/colle/métal) suite à un chargement thermique, afin d'étudier et de comprendre au mieux les différents mécanismes du procédé de détachement du silicium par contraintes induites. Pour cela, des simulations numériques par éléments finis ont été faites.

### **III.2.1. Principe**

Le principe général de la méthode des éléments finis (FEM) repose sur la discrétisation d'un domaine continu en un certain nombre de sous-domaines (les éléments) reliés uniquement en un nombre fini de points nodaux (les "noeuds" du maillage) [30] [31]. Récemment, la méthode FEM a été reconnue comme l'une des principales méthodes de résolution des équations aux dérivées partielles (EDP) dans des géométries quelconques, que ce soit en dimension un, deux (bidimensionnelle 2D) ou trois (tridimensionnelle 3D). C'est une méthode générale qui s'applique à différents domaines de la physique : mécanique [32], thermique [33] et dans notre cas nous l'appliquerons à la simulation des contraintes thermiques et de la fracture de silicium. Pour plus de détails sur les principes de base de la méthode FEM se référer au livre de Vincent Manet [34].

Pour la simulation numérique d'un problème donné, tout calcul par FEM suit une approche décomposable en quatre étapes :

- i- Détermination de la géométrie et des propriétés de chaque élément (matériau).
- ii- Introduction des conditions aux limites appliquées sur la structure.

iii- Discrétisation ou maillage de la structure à modéliser.

iv- Résolution des équations du système. La résolution peut se faire aussi bien en temporel qu'en stationnaire. Dans cette étude, nous avons fait seulement des simulations stationnaires.

Nous présentons au paragraphe suivant les différentes étapes de la simulation utilisées pour notre système.

Dans notre étude, la modélisation 3D par la méthode (FEM) nous permet de simuler avec une version approchée du procédé réel « Controlled-Spalling » que nous avons utilisé pour détacher des couches minces de silicium (voir figure II-7). La simulation 3D de notre système consiste à résoudre les équations d'équilibres décrites précédemment (équations (II.4) -(II.13)). Pour cela, il est nécessaire de discrétiser la structure pour rendre ces équations calculables. Ainsi, la résolution du système d'équations permet de calculer les déformations et contraintes en chaque nœud de la structure discrétisée.

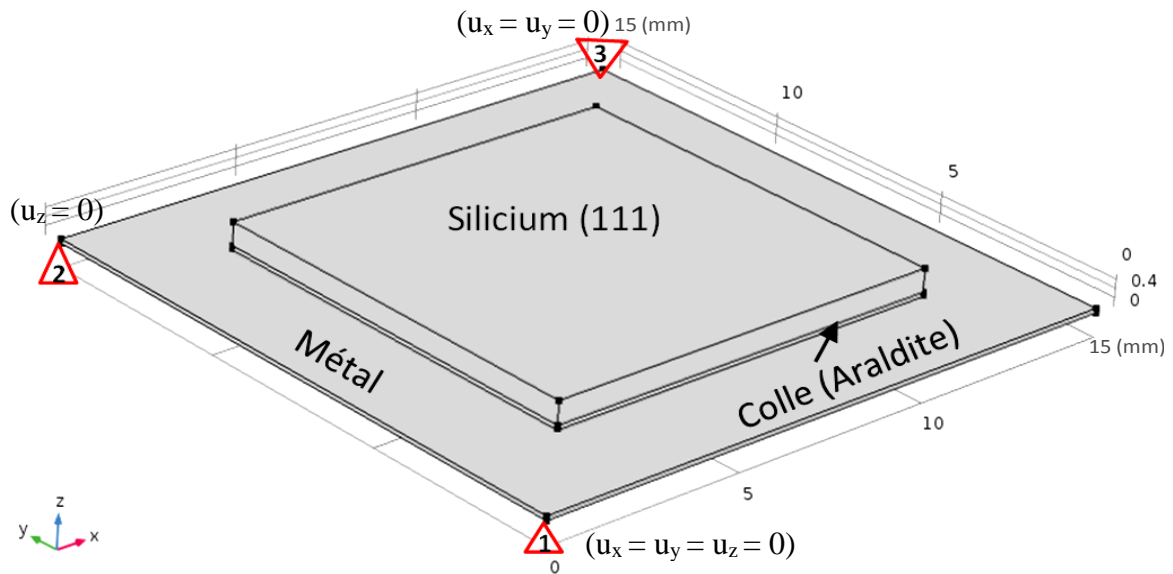
Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel commercial COMSOL Multiphysics [35], qui est dédié à la simulation multiphysique par la méthode FEM. Ce logiciel est bien adapté à la résolution d'équations par éléments finis. Il possède à la fois une interface graphique permettant la mise en place des modèles de façon intuitive et un langage script, dont les syntaxes sont similaires à celles de Matlab. Ce logiciel de simulations est très utilisé, que ce soit en microélectronique [36] [37] [38], en mécanique des fluides [39] [40] ou des solides [41] [42], mais aussi pour des problèmes thermiques, électromagnétiques, chimiques, etc.

### III.2.2. Conditions aux limites et maillage

Comme nous l'avons mentionné dans la partie précédente, lors du refroidissement de la structure, les contraintes thermiques induites dans le silicium résultantes de la différence de CDT entre le silicium, le métal et la colle, peuvent provoquer une fracture spontanée du silicium. Nous allons donc simuler ces contraintes thermiques induites afin de contrôler la fracture de silicium, à savoir la profondeur d'initiation de la fracture et leur propagation dans le silicium.

Les conditions aux limites choisies dépendent principalement du problème mécanique considéré. Elles ont une influence importante sur les résultats de la simulation numérique. La figure II-10 montre un exemple de la géométrie modélisée dans cette étude : un substrat de silicium monocristallin (111) est collé sur un autre substrat métallique de différentes propriétés thermoélastiques que ceux du silicium (voir le tableau II-1). Le choix de la structure semi-infinie a été réalisé en tenant compte des dimensions réelles. Pour cela, l'épaisseur du substrat de silicium a été limitée à 520  $\mu\text{m}$ . Les épaisseurs de la colle et du métal sont quant à eux de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Les propriétés élastiques et thermiques des matériaux utilisés dans ce modèle numérique ainsi que dans le modèle analytique sont récapitulées dans le tableau II-1. La structure modélisée se trouve à une température uniforme au début du calcul :  $T_0=25\text{ }^\circ\text{C}$  (Température initiale). La surface du substrat de silicium est libre de se déplacer dans toutes les directions. Le bord 1 du substrat métallique a été rigidifié ( $u_x = u_y = u_z = 0$ ). Ainsi, les bords 2 et 3 ont été autorisés respectivement à se déplacer dans les directions  $x,y$  ( $u_z = 0$ ) et dans la

direction  $z$  ( $u_x = u_y = 0$ ), comme cela est schématisé dans la figure II-10. La structure est ensuite refroidie à la température de l'azote liquide  $T_1 = -196$  °C.



**Figure II-10 :** Vue globale de la géométrie et des conditions aux limites appliquées sur la structure modélisée.

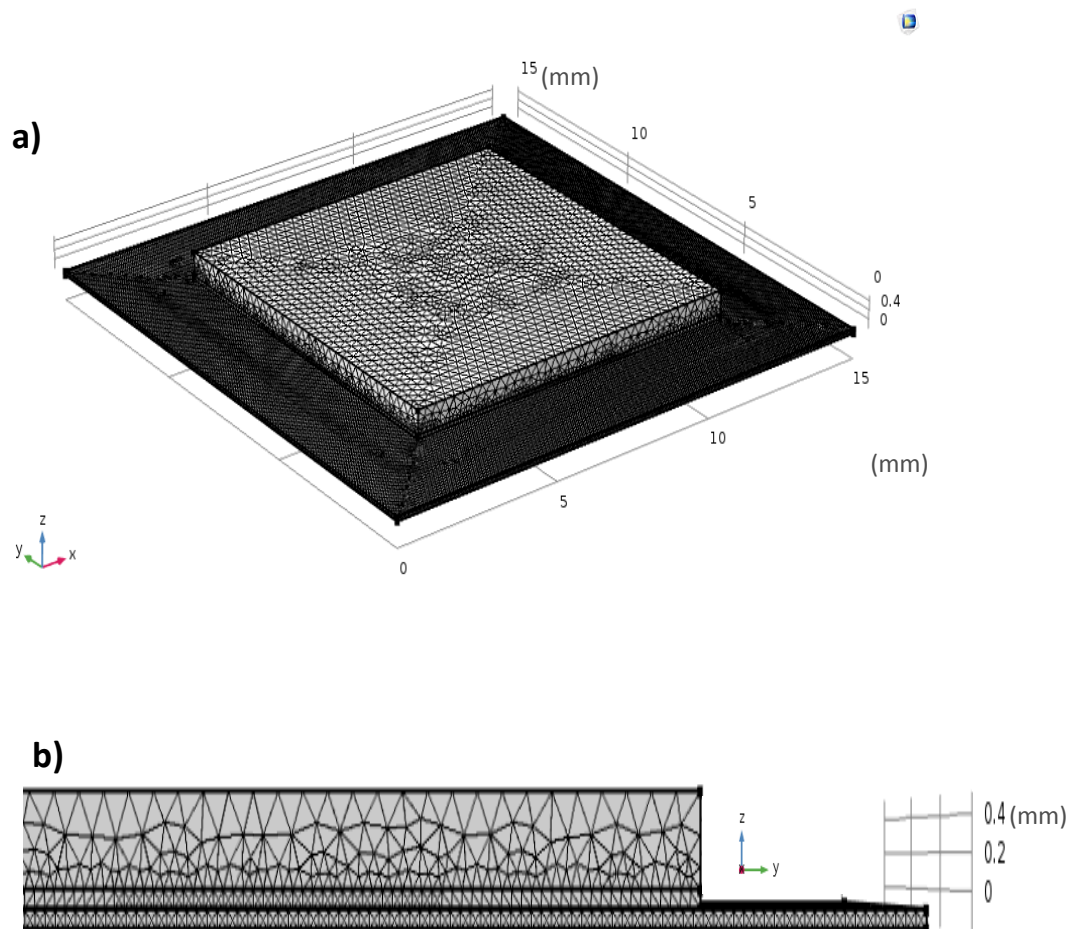
Matériau	Module d'Young [GPa]	Coefficient de Poisson	CDT [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	Masse volumique $\text{Kg/m}^3$	Conductivité thermique $\text{W/ (m.K)}$
Silicium (111)	170	0.28	2.56	2329	148
Acier	193	0.3	17	7850	44.5
Cuivre	110	0.343	16.4	8960	401
Aluminium	67.5	0.34	23	2700	237
Nickel	177.3	0.31	13.3	8902	90,7
Titane	108	0.37	8.9	4500	21,9
Araldite (colle)	1.3	0.16	44	1050	22

**Tableau II-1 :** Propriétés élastiques et thermiques des différents matériaux utilisés.

Par ailleurs, le principe de la modélisation par éléments finis repose sur le maillage. Le choix de la finesse de ce dernier est crucial pour l'obtention des résultats numériques cohérents avec les résultats expérimentaux (réels). Il est également très important de vérifier l'influence de la taille des éléments sur les résultats finaux. Notamment, des éléments trop grands dans des zones de fort gradient de déplacement donneront des résultats imprécis. Si le maillage est affiné de manière infinie, la convergence peut être assurée. Néanmoins, le temps de calcul augmente de

façon importante quand le maillage devient très important. Il faut donc trouver un bon compromis afin d'obtenir des temps de calcul raisonnables et une bonne précision de calcul.

Dans COMSOL Multiphysics, on peut soit utiliser le maillage par défaut ou bien créer un maillage pour l'adapter au problème étudié. Le maillage utilisé pour notre étude est un maillage non uniforme produit avec le générateur de maillage adaptatif. Cette option permet d'identifier au cours du calcul les régions nécessitant une résolution plus fine et de produire un maillage approprié à notre problème. La forme des éléments utilisée est triangulaire à trois noeuds. En effet, nous nous sommes intéressés lors de cette étude à la détermination des contraintes thermiques permettant principalement le détachement du silicium. Ainsi, le maillage est resserré au niveau des interfaces silicium/colle et colle/métal. Nous avons choisi l'option « Extra fin ». A la fin du calcul, un maillage permettant la convergence est produit. Un exemple de maillage de la structure est donné par la figure II- 11.



**Figure II-11 :** a) Vue globale du maillage ; b) Vue du maillage dans le plan YZ.

Ainsi, la résolution d'équations d'équilibre nous a permis de calculer les déplacements et les contraintes en chaque nœud de la structure discrétisée. A partir de ces valeurs, nous avons pu déduire les déplacements, les déformations et les contraintes associées aux éléments du maillage. En suivant l'approche du modèle analytique présenté dans la partie précédente, nous avons pu déterminer la profondeur de détachement du silicium en utilisant les équations (II.19), (II.20) et (II.22).

Nous venons de présenter le modèle numérique utilisé dans ce travail pour simuler le détachement du silicium par contraintes induites en considérant un silicium non implanté. Considérons maintenant le cas d'un silicium implanté, nous présenterons par la suite un modèle numérique, permettant de modéliser le détachement du silicium en combinant les contraintes induites et l'implantation d'hydrogène à basse énergie.

### **III.3. Modélisation numérique des contraintes thermiques (Silicium implanté)**

#### **III.3.1. Principe et géométrie**

Comme nous l'avons vu précédemment, l'implantation d'hydrogène permet d'introduire des atomes d'hydrogène en sursaturation dans le silicium, à une profondeur définie par l'énergie d'implantation. L'application d'un traitement thermique sur le silicium implanté mène ensuite à la nucléation et à la croissance des défauts étendus remplis de gaz dihydrogène H<sub>2</sub> (platelets) puis à l'apparition de microfissures au niveau de la zone endommagée avec l'augmentation du budget thermique. Lorsqu'un temps de recuit suffisamment long est appliqué, une fracture se propage soudainement à travers la zone fragilisée. Néanmoins, comme nous l'avons montré précédemment, les résultats expérimentaux obtenus du détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène à faible énergie et les contraintes induites ont montrés que la fracture de silicium ne se propage pas forcément dans la zone fragilisée par les défauts d'hydrogène. Le but donc de cette partie est de développer un modèle qui permet d'estimer les contraintes appliquées suite à un chargement thermique (refroidissement) sur le silicium fragilisé par les défauts d'hydrogène et recuit à différents traitements thermiques, afin de comprendre le mécanisme de détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène à faible énergie et les contraintes induites.

Ainsi, à l'aide d'une combinaison des résultats expérimentaux et de la méthode par éléments finis, le principe du modèle consiste à introduire des fissures dans le modèle numérique présenté dans la partie précédente. Les tailles des fissures ont été choisies en se basant sur des observations au profilomètre optique des défauts formés dans le silicium après recuit à différents traitements thermiques. Ensuite, en utilisant les simulations par (FEM), nous calculons la distribution des contraintes générées dans le silicium et autour de la pointe des fissures suite à un chargement thermique (refroidissement).

#### **III.3.2. Conditions aux limites et maillage**

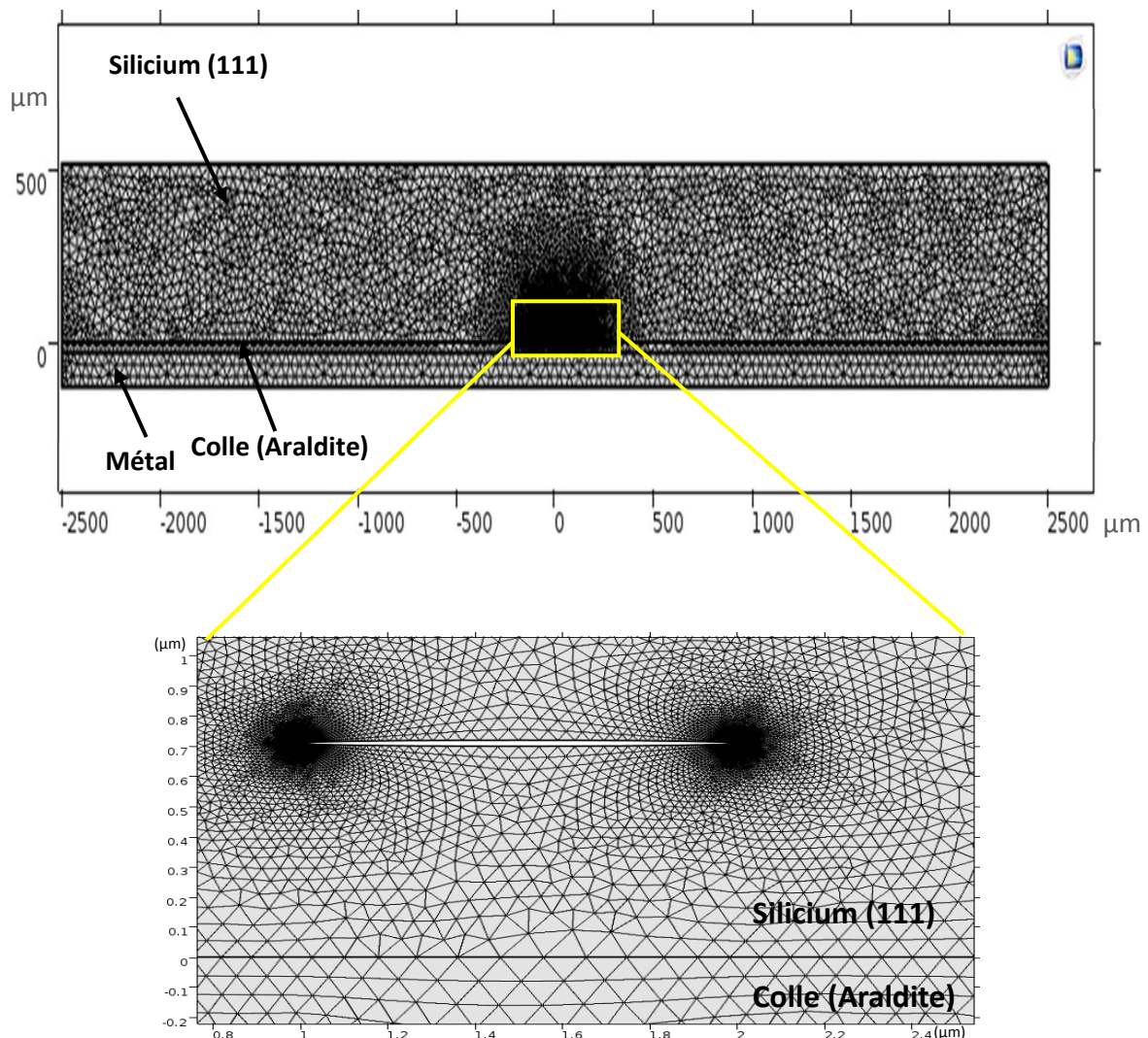
Du fait de la complexité du problème posé et en particulier de la géométrie du système, qui nécessiterait de très longues durées de calcul sans compter la capacité de mémoire nécessaire pour stocker les données, nous avons utilisé dans cette étude uniquement une simulation numérique bidimensionnelle 2D. Cela nous a permis de réduire le temps de calcul et la complexité du maillage et d'obtenir de bons résultats.



La figure II-12 illustre un exemple de la géométrie modélisée en considérant une seule fissure. La fissure a une forme sphéroïdale aplatie avec un diamètre de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  et une épaisseur de  $20\text{ nm}$ . Elle a été enterrée dans un substrat de silicium monocristallin (111) collé sur un substrat métallique. La fissure est située à une profondeur  $h=710\text{ nm}$  ( $R_p$ ) de la surface collée du substrat, qui correspondant à la profondeur d'implantation d'hydrogène.

Pour toute la structure, nous avons utilisé les mêmes conditions aux limites appliquées au modèle présenté dans la partie précédente (voir figure II-10).

Le maillage non uniforme utilisé pour cette étude numérique est donné par la figure II-12. C'est un maillage automatique (adaptatif). La forme des éléments choisie est triangulaire à trois nœuds. Nous avons choisi l'option « extrêmement fin ». En effet, nous nous sommes intéressés lors de cette étude à la détermination des contraintes autour de la pointe des fissures. Pour cela, le maillage choisi est resserré au niveau de la fissure jusqu'à la surface libre.



**Figure II-12 :** Maillage après ré-affinement automatique d'une fissure enterrée dans un substrat de silicium.

En calculant les équations d'équilibre du système, nous pouvons déterminer les déplacements, les déformations et les contraintes associées aux éléments du maillage.

## Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Tout d'abord, la technique d'implantation d'hydrogène a été présentée, qui permet la création d'une zone sursaturée en atomes d'hydrogène dans le silicium à une profondeur donnée, afin d'entraîner le détachement d'une couche à cette profondeur. Par la suite, différentes techniques de caractérisation structurale et morphologique ont été présentées : le MEB et le microscope optique pour les caractérisations morphologiques et le Raman dans le but de mesurer les contraintes résiduelles dans les couches détachées.

Dans une deuxième partie, les différents matériaux utilisés lors de ce travail ont été brièvement présentés : le matériau de base étudié est le silicium monocristallin d'orientation (111) et cristallisé par la méthode Czochralski, la colle polymère utilisée est l'Araldite, et les substrats métalliques utilisés en tant que raidisseur sont l'acier, l'aluminium, le nickel et le cuivre. Ensuite, nous avons présenté les deux procédés de détachement des films minces de silicium étudiés dans ce travail de thèse : détachement par contraintes induites « Controlled-Spalling » et détachement par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie.

Pour finir, des modèles analytiques et numériques ont été présentés afin d'étudier et de contrôler les deux procédés du détachement des films minces de silicium. Dans un premier temps, un modèle analytique et numérique a été décrit, permettant de déterminer les contraintes thermiques induites dans une structure multicouche en considérant un silicium non implanté. Ensuite, à l'aide d'une combinaison de résultats expérimentaux et de la méthode par éléments finis, nous avons présenté un modèle numérique permettant de simuler les contraintes générées dans le silicium et autour de la pointe des fissures suite à un chargement thermique. Les résultats d'application de ces modèles seront étudiés dans le prochain chapitre.

## Références

- [1] J. F. Ziegler, « Ion Implantation: Science and Technology,» *Academic Pr*, (1988).
- [2] P.-N. Favennec, «L'implantation ionique. Pour la microélectronique et l'optique,» *Elsevier Masson*, (1993).
- [3] P. Desgardin, «Etude comparative des defaults induits par les ions légers dans les semiconducteurs : principales applications,» *Thèse de doctorat de l'université d'Orléans*, (1996).
- [4] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, «SRIM computer code,» [En ligne]. Available: <http://www.srim.org>.
- [5] Laurent Maniguet, Monique Repoux, Jacky Ruste, Francine Roussel-Dherbey, «Microscopie électronique à balayage et Microanalyses,» [En ligne]. Available: <http://excerpts.numilog.com/books/9782759800827.pdf>.
- [6] «Technologies des couches minces,» [En ligne]. Available: [http://electronmonamour.free.fr/physique/couche/chap\\_cc2.htm](http://electronmonamour.free.fr/physique/couche/chap_cc2.htm).
- [7] C. V. Raman and K. S. Krishnan, «A theory of light-scattering in liquids,» *Philos. Mag.* 5,498 (1928).
- [8] R. Loudon, «Raman effect in Crystals,» *Adv. Phys.* 13, 423 (1964).
- [9] Olga A. MASLOVA, « Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes,» *Thèse de doctorat, université d'Orléans*, (2014).
- [10] «Optical Properties of Silicon,» [En ligne]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/optical-properties-of-silicon>.
- [11] V. Poborchii, T. Tada, and T. Kanayama, «Study of stress in a shallow-trench-isolated Si structure using polarized confocal near-UV Raman microscopy of its cross section,» *Appl. Phys. Lett.* 91, 241902 (2007).
- [12] Ingrid De Wolf, «Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits,» *Semicond. Sci. Technol.* 11,139–154,(1996) .
- [13] Xiaoming Wu, Jianyuan Yu, Tianling Ren, Litian Liu, «Micro-Raman spectroscopy measurement of stress in silicon,» *Microelectronics Journal* 38, 87–90,(2007).
- [14] R. Windecker , P. Haible & H.J. Tiziani, «Fast Coherence Scanning Interferometry for Measuring Smooth, Rough and Spherical Surfaces,» *Journal of Modern Optics*, 42:10, 2059-2069, (1995).
- [15] Teng-Yu Wang, Chien-Hsun Chen, Jui-Chung Shiao, Sung-Yu Chen, and Chen-Hsun Du, «Fabricating 40- $\mu\text{m}$ -thin silicon solar cells with different orientations by using SLiM-cut method,» *J. Micromech. Microeng.* (2017).
- [16] Timothee Pingault, «Etude pionnière combinant l'implantation d'hydrogène et la fracture induite par contrainte pour le détachement de couches ultra-minces de silicium pour le photovoltaïque,» *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, (2016).
- [17] Huntsman, «Araldite: General Purpose Adhesives,» [En ligne]. Available: [http://www.maxepoxi.com.br/pdf/adesivos\\_sortimento\\_usa.pdf](http://www.maxepoxi.com.br/pdf/adesivos_sortimento_usa.pdf) .
- [18] Dross F, Robbelein J, Vandeveld B, Van Kerschaver E, Gordon I, Beaucarne G and Poortmans J, «Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films,» *Appl. Phys. A* 89 149, (2007).
- [19] Bellanger P, Bouchard P O, Bernacki M and Serra J, «Room temperature thin foil SLiM-cut using an epoxy paste: experimental versus theoretical results,» *Mater. Res. Express* 2, 046203 (2015).
- [20] Swoboda M, Beyer C, Rieske R, Drescher W and Richter, «Laser Assisted SiC Wafering Using COLD SPLIT,» *J Mat. Sci. Forum* 897 403 (2016).
- [21] Schoenfelder S, Breitenstein O, Rissland S, De Donno R and Bagdahn J, «Kerfless wafering for silicon wafers by using a reusable metal layer,» *Energy Procedia* 38 942 – 949 (2013).
- [22] Bouchard P O, Bernacki M and Parks D M, «Analysis of stress intensity factors and T-stress to control crack propagation for kerf-less spalling of single crystal silicon foils,» *Com. Mat. Science* 69 243 (2013).
- [23] Chu S N G , «Elastic bending of semiconductor wafer revisited and comments on Stoney's equation,» *J. Electrochem. Soc.* 145 3621,(1998).
- [24] Hsueh C H , «Thermal stresses in elastic multilayer systems,» *Thin Solid Films* 418 182, (2002).

- [25] Suo Z and Hutchinson J w, «Steady-state cracking in brittle substrates beneath adherent films,» *Int. J. Structures* 25 1337 ( 1989).
- [26] THOMAS HOFFMANN, «MODÉLISATION ET SIMULATION MULTIDIMENSIONNELLE DES CONTRAINTES MÉCANIQUES EN TECHNOLOGIES SILICIUM AVANCÉE,» *Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I, (2000).*
- [27] A.A. Griffith, «The phenomena of rupture and flow in solids,» *Philosophical transactions, Royal Society of London, Vol. 221, 21p.(1920).*
- [28] Irwin G.R, «Fracture, in Handbuch der Physik,» *Vol. 6, p. 551, Springer-Verlag, Berlin, (1958).*
- [29] Hutchinson J w and Suo Z, «Mixed Mode Cracking in Layered Materials,» *Adv.in App. Mechanics* 29 63, (1991).
- [30] Hervé Oudin, «Méthode des éléments finis,» *Engineering school. Ecole Centrale de Nantes, pp.63,(2008).*
- [31] «Méthode des EF étendus,» [En ligne]. Available:<http://www.cgeo.ulg.ac.be/X-FEM>.
- [32] Klaus-Jurgen Bathe, «Finite element procedures,» *Prentice Hall, (1996).*
- [33] Jean Michel Bergheau and Roland Fortunier, «Simulation numérique des transferts thermiques par éléments finie,» *Edition: Hermes-LavoisierISBN: 2-7462-0976-4 (2004).*
- [34] Manet, Vincent, « La Méthode des Éléments Finis: vulgarisation des aspects mathématiques et illustration de la méthode,» [En ligne]. Available: <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00763690>..
- [35] « COMSOL 5.2 a,» [www. Comsol.com](http://www.comsol.com).
- [36] FOURMIGUE Alain, «MÉTHODES DE CALCUL NUMÉRIQUE POUR LA SIMULATION THERMIQUE DES CIRCUITS INTÉGRÉS,» *Thèse de doctorat, Université de MONTRÉAL, (2014).*
- [37] ZHANG Haiming, YANG Sheng, «COMSOL Simulation of Failure Mechanisms of RF MEMS Switch,» [En ligne]. Available: [http://en.cnki.com.cn/Article\\_en/CJFDTOTAL-MINI200802002.htm](http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-MINI200802002.htm).
- [38] Jean-Denis Mathias, Pierre-Marie Geffroy, Jean-François Silvain, « Architectural optimisation for microelectronic packaging,» *Applied Thermal Engineering, Elsevier, 29 (11-12), pp.2391,(2009).*
- [39] Uda Hashim ; P. N A. Diyana ; Tijjani Adam , «Numerical simulation of Microfluidic devices,» *10th IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE), (2012).*
- [40] Anthony K. Au, Nirveek Bhattacharjee, Lisa F. Horowitz, Tim C. Chang and Albert Folch, «3D-printed microfluidic automation,» *Lab Chip,,15, 1934-1941, (2015).*
- [41] A.Bharatish,H.N.Narasimha Murthy , G.Aditya,B.Anand,B.S.Satyanarayana,M.Krishna, «Evaluation of thermal residual stresses in laser drilled alumina ceramics using Micro-Raman spectroscopy and COMSOL Multiphysics,» *Optics & Laser Technology* 70 76–84 (2015) .
- [42] Roberto Tovo, Simone Capetta, «Fatigue Damage Evaluation on Mechanical Components Under Multiaxial Loadings,» *Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference Milan (2009).*

## Chapitre III

# Etude du détachement du silicium par contraintes induites sans et avec guidage par implantation d'hydrogène

## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>95</b>
<b>I. Modélisation analytique et réalisation expérimentale du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling » .....</b>	<b>95</b>
I.1. Résultats expérimentaux du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling » .....	96
I.2. Distribution des contraintes thermiques générées dans le silicium lors du refroidissement.....	97
I.2.1. Calcul de la profondeur de détachement du silicium.....	99
I.3. Etude de l'effet de l'épaisseur du substrat contraignant sur le détachement du silicium.....	101
I.3.1. Réalisation expérimentale .....	101
I.3.2. Résultats et discussion .....	101
I.3.2.1. Résultats expérimentaux .....	101
I.3.2.2. Résultats analytiques.....	102
I.4. Etude de l'effet de la nature du substrat contraignant sur le détachement du silicium .....	106
I.4.1. Réalisation expérimentale .....	106
I.4.2. Résultats et discussion .....	107
I.4.2.1. Résultats expérimentaux .....	107
I.4.2.2. Résultats analytiques.....	109
<b>II. Simulation numérique du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling » .....</b>	<b>113</b>
II.1. Simulation des contraintes thermiques permettant le détachement du silicium.....	113
II.1.1. Simulation de la profondeur de détachement du silicium.....	115
II.2. Etude de l'effet de la colle sur le détachement du silicium .....	116
<b>III. Simulation et réalisation expérimentale du détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites .....</b>	<b>122</b>
III.1. Résultats expérimentaux du détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites.....	122
III.1.1. Observation de la surface des couches minces du silicium détachées en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites.....	124

III.1.2. Evolution de la taille des défauts avec la température du recuit (microscope optique et profilomètre optique).....	126
III.2. Simulation numérique des contraintes thermiques (Silicium implanté) .....	129
III.2.1. Influence de la taille des fissures sur les contraintes générées dans le silicium .....	129
III.2.1.a. Distribution des contraintes dans le silicium en présence des fissures .....	129
III.2.1.b. Evolution de la distribution des contraintes dans le silicium en fonction de la taille des fissures.....	131
III.3. Mécanisme de détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites .....	134
<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>137</b>
<b>Références.....</b>	<b>139</b>

## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les deux approches de détachement du silicium proposées dans ce travail de thèse : détachement par contraintes induites « Controlled-Spalling » et détachement par contraintes induites guidé par l'implantation d'hydrogène à basse énergie. Le principal avantage de ces méthodes est l'économie de la matière première, puisque le détachement se fait sans perte de matière, et les substrats ultra-minces détachés pourront être utilisés directement pour la fabrication des cellules solaires à bas coût.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier le détachement des film minces du silicium par les deux approches, la compréhension et la modélisation analytique ainsi que numérique de certains des mécanismes physiques qui interviennent aussi bien pendant le refroidissement que pendant l'implantation d'hydrogène.

La première et la deuxième partie de ce chapitre seront consacrées seulement à l'étude du détachement du silicium non implanté. Tout d'abord, en utilisant le modèle analytique développé dans le chapitre précédant, nous déterminerons les contraintes thermiques permettant le détachement des films minces de silicium en fonction de plusieurs paramètres. Les résultats des modélisations seront comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans cette étude ainsi que ceux issus de la littérature. Nous identifierons ensuite quelles sont les conditions permettant de contrôler et d'optimiser le détachement du silicium, notamment la nature et l'épaisseur du substrat contraignant ainsi que l'épaisseur du substrat de silicium. Dans la deuxième partie, pour mieux prédire les conditions de détachement du silicium, nous étudierons par simulation FEM les contraintes thermiques induites dans le silicium. Nous verrons notamment quelle est l'influence de la colle sur la relaxation des contraintes menant au détachement du silicium.

La troisième partie sera dédiée à l'étude du procédé de détachement du silicium combinant les contraintes thermiques et l'implantation d'hydrogène. Pour ce faire, nous allons d'abord étudier l'évolution des défauts induits par l'implantation d'hydrogène dans le silicium en fonction de la température du recuit. Ensuite, à l'aide d'une combinaison de résultats expérimentaux et la simulation par éléments finis, nous étudierons les contraintes thermiques induites dans le silicium, fragilisé par l'implantation, après la trempe thermique. Enfin, dans une dernière partie, nous proposerons un mécanisme expliquant l'ensemble des régimes de détachement mis en jeu quand l'on combine l'implantation d'hydrogène et les contraintes thermiques.

### **I. Modélisation analytique et réalisation expérimentale du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling »**

L'objectif de la modélisation analytique est de déterminer les contraintes thermiques permettant le détachement du silicium lors d'un chargement thermique. Comme nous l'avons présenté précédemment, le procédé de détachement par contrainte induite repose sur le collage d'un substrat de silicium sur un substrat métallique de propriétés différentes, en particulier le coefficient de dilatation thermique (CDT).



Un chargement thermique est ensuite appliqué sur la structure (silicium/colle/métal). Ce chargement thermique consiste en une trempe de l'échantillon de  $T_{\text{ambiante}}$  à  $T_{\text{azote liquide}}$  ( $\Delta T = 223\text{k}$ ). Cette trempe thermique provoque alors l'apparition des contraintes thermiques dans toute la structure en raison des forts gradients thermiques induits lors du refroidissement. Ainsi, le calcul de ces contraintes thermiques nous permet d'évaluer les conditions de détachement du silicium lors du refroidissement, et de prédire éventuellement la profondeur d'initiation de la fracture, afin de contrôler et d'optimiser le détachement du silicium par le procédé dit de « Controlled-Spalling ».

De nombreux travaux ont contribué à l'étude du détachement du silicium par la méthode de la contrainte induite [1] [2] [3] [4] [5]. Les principaux résultats ont notamment été dressés dans le premier chapitre (cf. chapitre I, § III.1). A l'aide d'une combinaison de résultats expérimentaux et de la simulation numérique, ces études ont montré la possibilité de contrôler le détachement du silicium en réalisant une initiation préalable de la fracture. Cette initiation se présente comme une discontinuité (entaille) au bord de l'échantillon à détacher, réalisée mécaniquement ou au laser. D'autre part, ces études ont porté aussi bien sur l'état moyen des contraintes appliquées sur le silicium que sur leur état dans l'épaisseur après l'application d'un chargement thermique.

Dans le cadre de production de films minces de silicium dans une optique de cellules photovoltaïques à bas coût, nous allons dans cette partie voir comment déterminer ces contraintes thermiques induites dans le silicium en fonction de la profondeur en utilisant le modèle analytique présenté dans le chapitre précédent, afin de contrôler et d'optimiser le détachement du silicium par le procédé « Controlled-Spalling » sans l'utilisation des initiations préalables. Ainsi, nous étudierons expérimentalement et analytiquement les paramètres permettant d'optimiser le détachement du silicium.

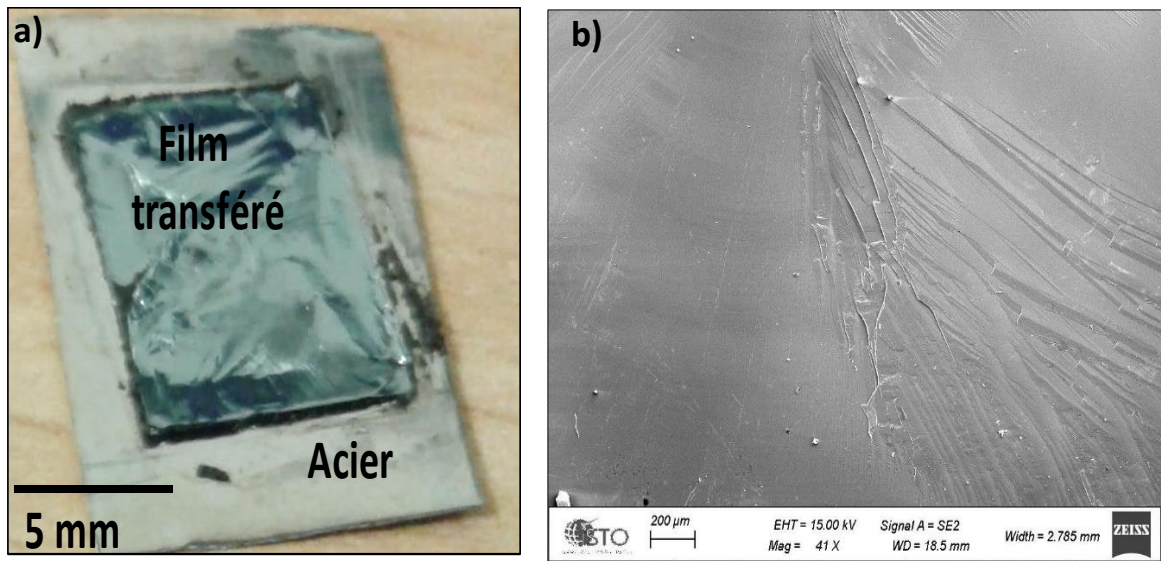
### **I.1. Résultats expérimentaux du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling »**

Le procédé « Controlled-Spalling » réalisé dans ce travail a été présenté dans le chapitre précédent. Dans ce procédé, un substrat de silicium de  $520\ \mu\text{m}$  d'épaisseur est collé sur un substrat d'acier de  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur à l'aide d'une colle polymérique (Araldite), puis l'assemblage est refroidi à la température de l'azote liquide (cf. figure II-7, chapitre II, § II.2). Ce refroidissement suffit à générer des contraintes dans le silicium et à entraîner le détachement d'un film mince de silicium. Les résultats obtenus sont visibles sur la figure III-1.

Plusieurs observations peuvent être mises en évidence :

- Un détachement total du film mince a été obtenu, comme illustré sur la figure III-1.a. L'épaisseur du film détaché est de l'ordre de  $107\ \mu\text{m}$ .
- Dans ces conditions expérimentales, les contraintes thermiques ont été suffisantes pour entraîner la fracture du silicium.
- D'après la vue au MEB, la surface du film détaché est homogène et peu rugueuse, comme illustré sur la figure III-1.b. Cet aspect a déjà été observé auparavant par de nombreuses études [6] [7] [8], il semble être propre à la discontinuité de la propagation de la fracture lors du

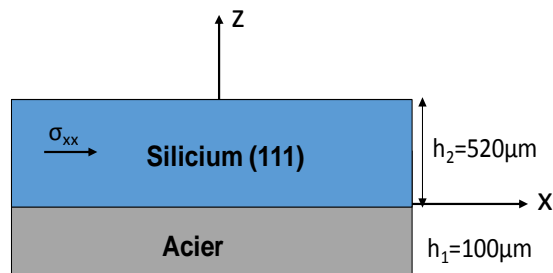
détachement. L'étude de l'état de surface des films détachés sera l'objectif du quatrième chapitre de ce manuscrit.



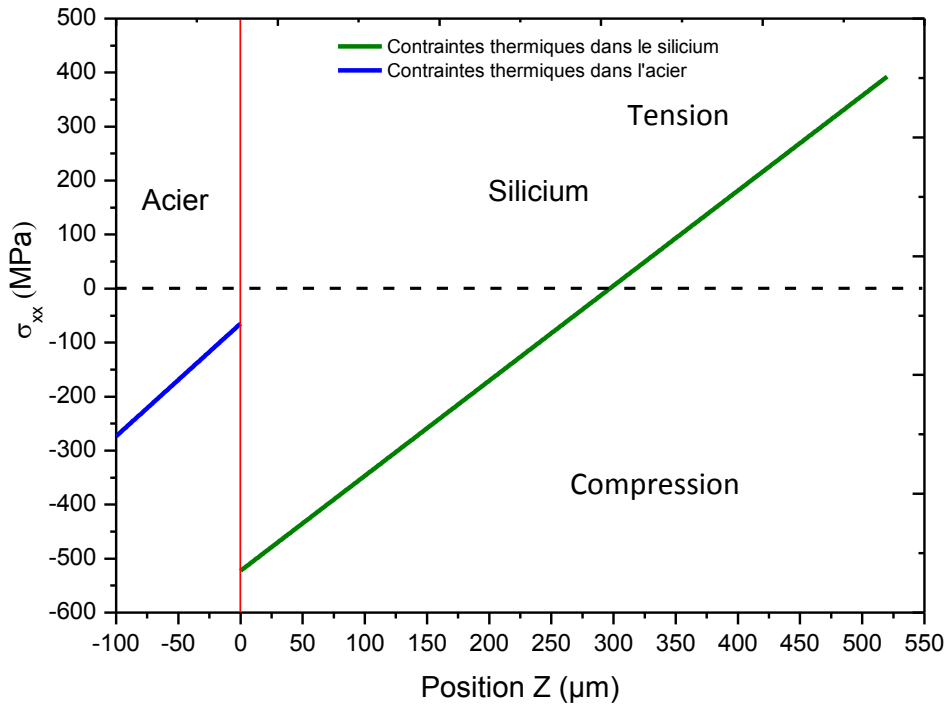
**Figure III-1 :** (a) Image du film mince du silicium détaché après trempage dans l'azote liquide, (b) Vue MEB de la surface du film détaché.

## I.2. Distribution des contraintes thermiques générées dans le silicium lors du refroidissement

Les contraintes thermiques sont calculées grâce au modèle analytique présenté dans le chapitre précédent, pour un substrat de silicium de  $520\ \mu\text{m}$  d'épaisseur collé à un substrat contraignant d'acier de  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, comme le montre la figure III-2. Rappelons ici que l'épaisseur de la colle est négligée devant l'épaisseur totale de la structure. En utilisant les équations II.15-II.17 décrites précédemment (chapitre II, § III.1), nous avons tracé en figure III-3 les distributions des contraintes induites dans le plan  $\sigma_{xx}$  en fonction de la profondeur dans les deux substrats après l'application d'un refroidissement. Tout d'abord, nous pouvons voir que les distributions des contraintes calculées n'ont pas le même comportement. En ce qui concerne l'acier, la contrainte thermique est toujours en compression quelle que soit la profondeur, et sa valeur induite à la surface libre du substrat ( $Z = -100\ \mu\text{m}$ ) est plus grande que celle induite à l'interface silicium/acier ( $Z = 0$ ).

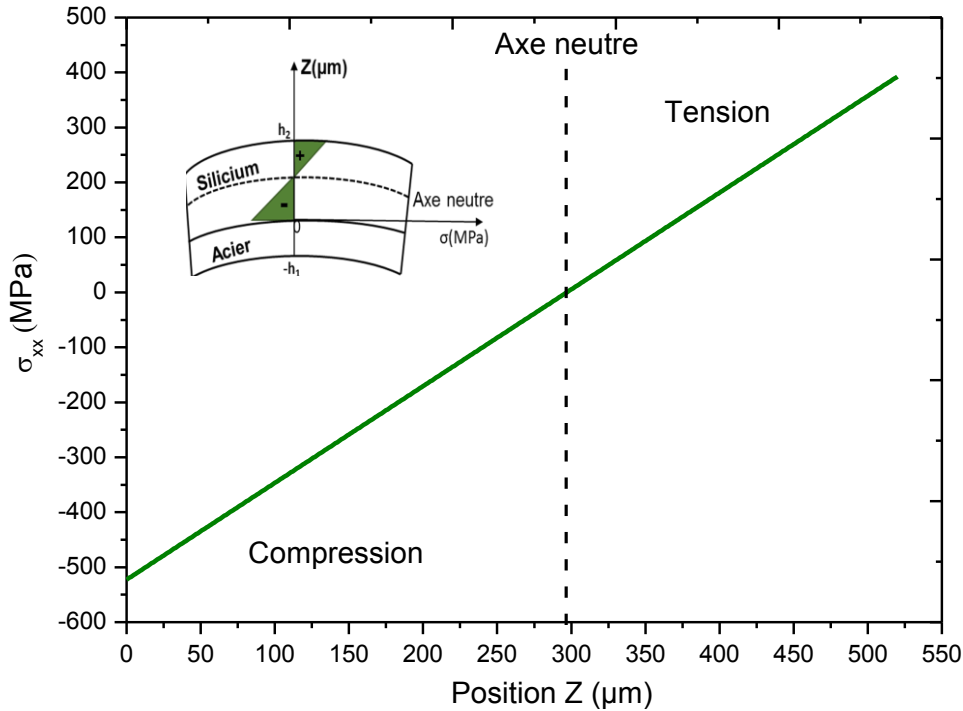


**Figure III-2 :** Représentation schématique de la structure étudiée.



**Figure III-3 :** Distribution des contraintes  $\sigma_{xx}$  thermiques induites dans la structure (silicium/acier) en fonction de la profondeur.

A l'inverse, la distribution des contraintes  $\sigma_{xx}$  induites dans le silicium évolue de façon différente avec la profondeur et présente en particulier une zone en compression et une autre en tension. Comme on peut le voir dans la figure III-4, la surface de silicium collée à l'acier se trouve en compression avec une contrainte en valeur absolue de l'ordre de 530 MPa, plus élevée que la contrainte en tension induite à la surface libre du silicium ( $Z=520$   $\mu\text{m}$ ). Le silicium devient en tension à partir de  $Z \sim 298$   $\mu\text{m}$ , correspondant à l'axe neutre où les contraintes sont nulles. Cette variation des contraintes est due principalement à la courbure de la structure, engendrée par la différence de dilation thermique entre le silicium et l'acier. La courbure calculée est de l'ordre de  $7.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Cette courbure est très importante et permet d'entraîner un détachement du silicium.



**Figure III-4 :** Distribution des contraintes  $\sigma_{xx}$  thermiques induites dans le silicium en fonction de la profondeur.

Après avoir déterminé les contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement, nous allons à présent nous intéresser à déterminer analytiquement la profondeur de détachement du silicium. Les résultats analytiques seront ensuite comparés aux résultats obtenus expérimentalement.

### I.2.1. Calcul de la profondeur de détachement du silicium

La distribution des contraintes induites dans le silicium, présentée ci-dessus nous a permis d'estimer la profondeur maximale à laquelle sera initiée et propagée la fracture du silicium. Cette profondeur correspond à l'épaisseur de la couche qui sera détachée.

Dans le domaine de la mécanique de rupture des matériaux fragiles [9] [10], dont le silicium, la fracture de ce dernier ne peut avoir lieu que si le facteur d'intensité des contraintes appliquées  $K_I$  atteint la valeur critique  $K_{IC}$  de la ténacité du silicium. Pour le silicium (111), elle se situe globalement autour de  $0,83 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [11]. Ainsi, en supposant que les contraintes thermiques appliquées sur le silicium sont homogènes sur tout le plan x au moment où la fracture démarre, il est possible de déterminer la profondeur de détachement critique ou maximale  $Z_c$  du silicium à laquelle le facteur  $K_I$  devient supérieur à  $K_{IC}$ . La profondeur maximale  $Z_c$  peut être déterminée à partir de la distribution des contraintes thermiques calculées lors du refroidissement, en utilisant les équations II.20 et II.22 décrites dans le modèle analytique présenté au chapitre précédent. Pour rappel, les paramètres utilisés pour les calculs sont : Silicium (épaisseur :  $h_2=520 \text{ }\mu\text{m}$ ), substrat contraignant d'acier (épaisseur :  $h_1=100 \text{ }\mu\text{m}$ ) et le chargement thermique appliqué sur la structure (silicium/acier) est  $\Delta T=223\text{K}$ .

Le tableau III-1 présente les épaisseurs de silicium que nous avons calculées par modélisation et celles obtenues expérimentalement pour les mêmes conditions.

Tout d'abord, nous pouvons voir que dans ces conditions, la profondeur maximale de détachement du silicium calculée analytiquement est de l'ordre de 198  $\mu\text{m}$ . Expérimentalement, comme nous l'avons mentionné précédemment, les contraintes thermiques induites lors du refroidissement ont permis le détachement d'un film de silicium d'épaisseur d'environ  $107 \pm 8$   $\mu\text{m}$ .

Il est clair que l'épaisseur réelle du film détaché est environ deux fois moins faible que l'épaisseur maximale prévue par le modèle analytique ( $Z_{\text{th}} = \sim 1.8 Z_{\text{ex}}$ ). Cet écart obtenu entre les épaisseurs expérimentale et théorique du film détaché peut être non seulement lié à l'approximation utilisée pour calculer la profondeur du détachement du silicium, mais aussi à l'épaisseur de la colle, qui a été négligée devant l'épaisseur totale de la structure (silicium/acier) dans ce modèle analytique, (cf. figure II-9, chapitre II, § III.1). Nous rappelons que l'épaisseur de la colle utilisée expérimentalement est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ . La colle a un coefficient CDT de  $44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [12] supérieur à celui du silicium  $2.56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [13] ce qui peut entraîner des effets non négligeables sur les contraintes thermiques induites dans le silicium et donc sur la profondeur du détachement du silicium. Pour vérifier ces hypothèses, des simulations numériques en rajoutant la colle dans la structure (silicium/colle/métal) ont été faites afin de comprendre et d'approcher au mieux aux résultats expérimentaux. Nous reviendrons sur ces études dans la deuxième partie de ce chapitre.

Ainsi, ce modèle permet de calculer les contraintes thermiques appliquées sur le silicium lors du refroidissement, et de prédire qualitativement l'épaisseur maximale du film de silicium que l'on pourra détacher par la méthode « Controlled-Spalling ». Nous allons maintenant vérifier la validité de ce modèle analytique pour des différentes conditions et l'utiliser également dans le but de contrôler et d'optimiser le détachement du silicium par le procédé « Controlled-Spalling ». Nous nous intéresserons à l'étude expérimentale et analytique du détachement du silicium en fonction de deux paramètres clés de ce procédé : l'épaisseur et la nature du substrat contraignant.

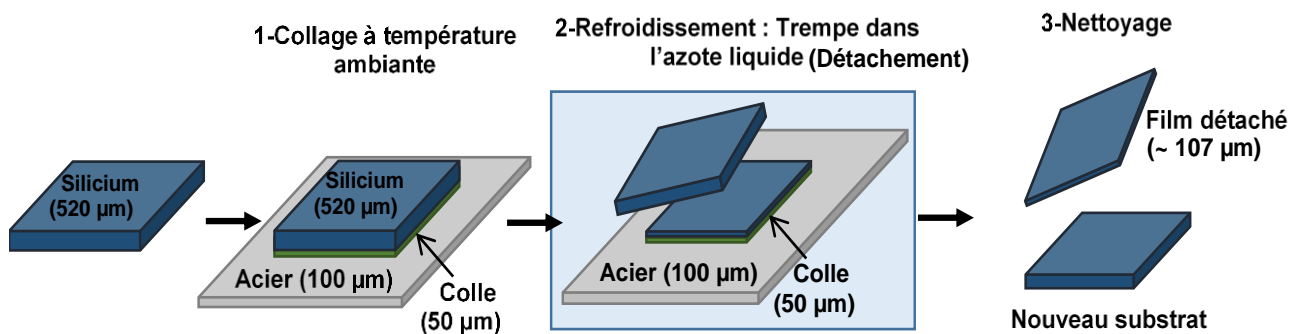
Matériau Contraignant	Epaisseur calculée analytiquement [ $\mu\text{m}$ ]	Epaisseur détachée expérimentalement [ $\mu\text{m}$ ]
Acier (100 $\mu\text{m}$ )	198	$107 \pm 8$

**Tableau III-1 :** Epaisseur expérimentale et calculée par modélisation d'un film détaché de silicium (111) en utilisant le procédé « Controlled-Spalling ».

### I.3. Etude de l'effet de l'épaisseur du substrat contraignant sur le détachement du silicium

#### I.3.1. Réalisation expérimentale

L'objectif de cette partie est de déterminer le domaine d'épaisseurs du substrat contraignant permettant d'obtenir le détachement d'un film de silicium en utilisant le procédé « Controlled-Spalling ». Pour cela, des échantillons de silicium (111) de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été collés sur des substrats contraignant d'acier de différentes épaisseurs. Par exemple, la figure III-5 illustre le protocole expérimental réalisé en utilisant un substrat d'acier de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le collage est réalisé à la température ambiante. Ensuite, un refroidissement dans l'azote liquide a été appliqué à la structure ainsi réalisée. Ce refroidissement appliqué pendant une courte durée ( $\sim 1.5$  s) devrait permettre d'obtenir rapidement et de manière reproductible le détachement de silicium, s'ils doivent avoir lieu, pour toutes les conditions expérimentales.



**Figure III-5** : Schéma représentant le protocole expérimental de détachement du silicium en utilisant un substrat contraignant d'acier de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

#### I.3.2. Résultats et discussion

##### I.3.2.1. Résultats expérimentaux

Les résultats des essais de détachement d'un film de silicium pour différentes épaisseurs d'acier sont présentés dans le tableau III-2. Comme on peut le constater, le détachement du silicium est fonction de l'épaisseur d'acier. Des détachements de films de silicium ont été obtenus avec succès en utilisant des substrats d'acier de faibles épaisseurs. En revanche, l'utilisation d'un substrat d'acier épais (500  $\mu\text{m}$ ) n'entraîne aucun détachement de silicium.

D'autre part, on remarque que l'épaisseur des films détachés augmente de  $\sim 53$   $\mu\text{m}$  à 169  $\mu\text{m}$  pour des épaisseurs d'acier allant respectivement de 50 à 200  $\mu\text{m}$ . Ces résultats confirment les résultats similaires obtenus par Ibrahim A. Alhomoudi [14] qui a utilisé un substrat contraignant

de nickel. Il a montré que l'épaisseur du film détaché du silicium (111) augmente de  $\sim 10 \mu\text{m}$  à  $60 \mu\text{m}$  lorsque l'épaisseur de nickel passe de 3 à  $68 \mu\text{m}$ .

Pour comprendre au mieux l'influence de l'épaisseur du substrat contraignant sur le détachement du silicium ainsi que sur l'épaisseur du film détaché, nous allons maintenant étudier analytiquement l'évolution des contraintes thermiques permettant le détachement de silicium lors du refroidissement en fonction de l'épaisseur de l'acier.

Epaisseur d'acier [ $\mu\text{m}$ ]	Détachement de silicium	Epaisseur du film détaché [ $\mu\text{m}$ ]
50	Oui	$53 \pm 4$
100	Oui	$107 \pm 8$
200	Oui	$169 \pm 3$
500	Non	-

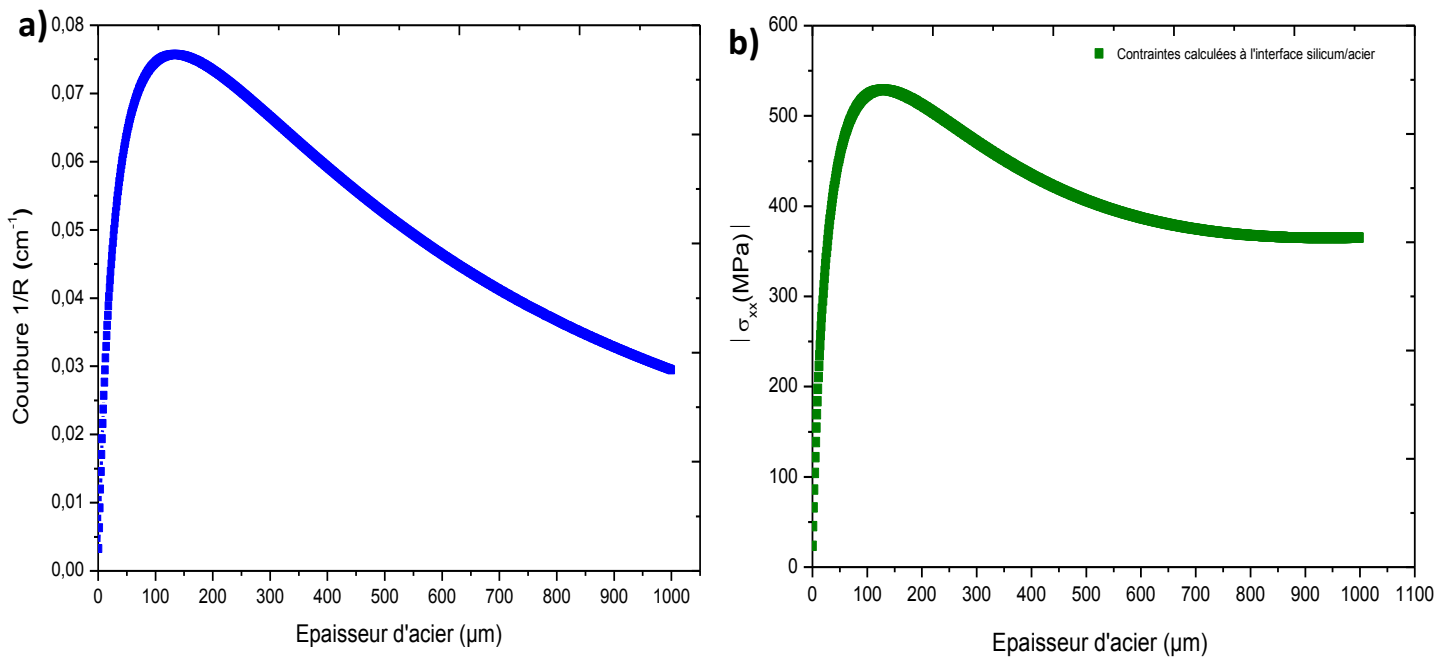
**Tableau III-2 :** Résultat expérimentaux de détachement du silicium (111) en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier.

### I.3.2.2. Résultats analytiques

La figure III-6.a illustre l'évolution de la courbure du système ( $1/R$ ) en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier, calculée analytiquement en utilisant l'équation II.15. On remarque que la courbure du système obtenue après refroidissement dépend fortement de l'épaisseur de l'acier. Elle est décrite par un maximum de l'ordre de  $7.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  pour une épaisseur d'acier égale à  $167 \mu\text{m}$  et décroît progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur d'acier. Elastiquement, on peut expliquer cette décroissance par le fait que les substrats d'acier deviennent plus rigides quand leur épaisseur augmente. En outre, pour des substrats d'acier de grandes épaisseurs, le chargement thermique ( $\Delta T = 223 \text{ K}$ ) appliqué au système n'est plus suffisant pour générer des déformations nécessaires pour provoquer ainsi la courbure du système. Ceci va cependant influencer les contraintes thermiques induites dans le système qui sont proportionnelles à la courbure (voir équation II.17). Comme illustré en figure III-6.b, la contrainte  $\sigma_{xx}$  (compression en valeur absolue) calculée à l'interface entre le silicium et l'acier ( $Z=0$ ) augmente avec l'épaisseur jusqu'à une valeur maximale de  $540 \text{ MPa}$ , et diminue ensuite pour des épaisseurs d'acier inférieures à  $167 \mu\text{m}$ .

La courbure du système étant faible pour des substrats contraignants très épais, la déformation du silicium et la contrainte qui en résulte sont ainsi faibles et ne suffisent plus à entraîner un détachement du silicium. Cela peut expliquer les résultats expérimentaux de détachement du silicium présentés ci-dessus, en particulier le non détachement dans le cas de l'utilisation de  $500 \mu\text{m}$  d'acier.

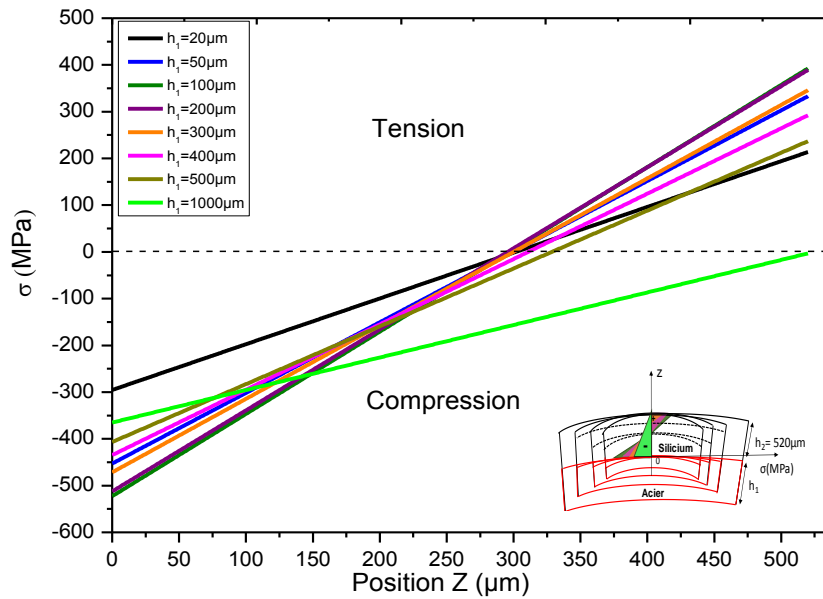
Les distributions des contraintes  $\sigma_{xx}$  générées dans le silicium en fonction de la profondeur pour les différentes épaisseurs d'acier étudiées sont présentées sur la figure III-7. Il apparaît que le comportement des contraintes thermiques appliquées sur le silicium après refroidissement dépend de l'épaisseur d'acier. Pour des épaisseurs d'acier inférieures à 100 $\mu\text{m}$ , la distribution des contraintes présente un comportement homogène quelle que soit l'épaisseur d'acier. Ainsi, les contraintes induites augmentent avec l'épaisseur d'acier. Par exemple, la contrainte de compression à l'interface (silicium/acier) augmente en valeur absolue de 310 MPa à 540 MPa lorsque l'épaisseur d'acier passe de 20 à 100  $\mu\text{m}$ .



**Figure III-6 :** Variations de la (a) courbure du système induite après l'application d'un refroidissement et (b) Contrainte thermique  $\sigma_{xx}$  calculée à l'interface silicium/acier en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier.

Pour des épaisseurs d'acier supérieures à 100  $\mu\text{m}$  : le comportement de la contrainte n'est en revanche plus homogène. Plus le substrat d'acier est épais, plus les contraintes sont compressives et faibles. Pour des épaisseurs d'acier supérieures à 750  $\mu\text{m}$ , le substrat du silicium devient complètement en compression (voir la figure III-7). Ce comportement s'explique par la faible courbure induite dans le système et le détachement du silicium paraît alors impossible dans ces conditions.



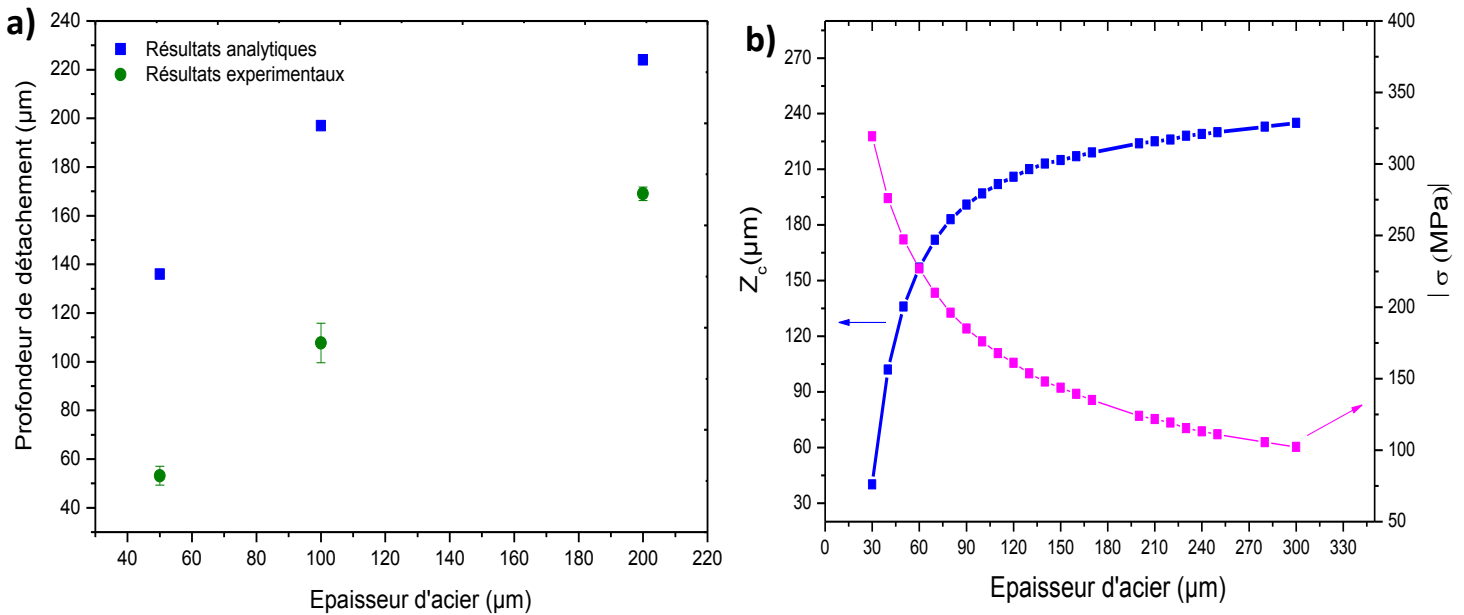


**Figure III-7 :** Distributions de contraintes thermiques  $\sigma_{xx}$ , en fonction de la profondeur du silicium, calculées pour différentes épaisseurs du substrat contraignant d'acier.

La figure III-8.a compare les épaisseurs des films de silicium détachés obtenues expérimentalement et calculées par le modèle analytique.

Comparons dans un premier temps les résultats obtenus analytiquement et expérimentalement. L'évolution de l'épaisseur détachée en fonction de l'épaisseur d'acier s'avère être en bon accord avec l'évolution obtenue expérimentalement. De plus, les épaisseurs mesurées des films détachés sont plus faibles que les profondeurs de détachement maximales prévues par modélisation. Le modèle analytique peut donc permettre de prédire et de contrôler qualitativement les profondeurs du détachement du silicium en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant.

Il ressort de ces résultats que l'épaisseur du film détaché est proportionnelle à l'épaisseur du substrat contraignant d'acier, comme illustré sur la figure III-8.a. Cette relation entre l'épaisseur du substrat contraignant et celle du film détaché peut être attribuée au confinement des contraintes thermiques induites dans le silicium après le refroidissement. Comme le montre la figure III-8.b, la contrainte à la rupture (en valeur absolue) du silicium diminue lorsque l'épaisseur d'acier augmente. En effet, il faut appliquer des contraintes très importantes pour pouvoir détacher une couche très fine.



**Figure III-8 :** (a) Résultats analytiques et expérimentaux de l'évolution de la profondeur de détachement de silicium en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier et (b) Variations de la profondeur critique et des contraintes en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier.

Lors de travaux similaires sur l'influence de l'épaisseur du substrat contraignant sur la profondeur de détachement de silicium par la méthode « Controlled-Spalling », Ibrahim A. Alhomoudi [14] a montré que cette dernière augmente linéairement avec l'épaisseur du substrat contraignant de nickel, alors que les contraintes diminuent [14]. D'autre part Ibrahim A. Alhomoudi a observé que la contrainte locale maximale nécessaire pour obtenir le détachement du silicium orienté (100) est plus importante que dans le cas du silicium (111). Cette dernière orientation nécessite en effet l'application de contraintes moins importantes en raison de la plus faible énergie de surface des plans (111). Une étude similaire consistant à détacher des films de GaAs par la méthode « Controlled-Spalling » a montré que l'augmentation de l'épaisseur du substrat contraignant de nickel, conduit également au détachement des films plus épais de GaAs [15]. Ces études confirment les résultats que nous obtenons ici : quand l'épaisseur du substrat contraignant augmente, les contraintes appliquées sur le silicium diminuent, et conduisant par conséquent au détachement de films plus épais.

Enfin, les résultats analytiques et expérimentaux obtenus dans cette étude ont mis en évidence plusieurs conclusions :

- Des films minces de silicium avec des épaisseurs allant de 52 à 170  $\mu\text{m}$ , fonction de l'épaisseur du substrat contraignant, ont pu être détachés par le procédé « Controlled-Spalling ».
- Le modèle analytique nous a permis de déterminer la distribution des contraintes thermiques permettant le détachement du silicium et de prédire qualitativement les épaisseurs maximales des films détachés pour différentes épaisseurs du substrat

contraignant. Les résultats théoriques obtenus évoluent dans le même sens que ceux obtenus expérimentalement.

- L'épaisseur du substrat contraignant est un paramètre important pour contrôler le détachement du silicium, il permet d'obtenir des films minces de silicium de différentes épaisseurs.
- Pour des substrats contraignants d'acier dont l'épaisseur est comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ , des films minces de silicium ont pu être détachés. Dans cette région, plus le substrat contraignant est épais, plus le film de silicium détaché est épais. Les contraintes thermiques appliquées sur le silicium devraient être très importantes pour pouvoir détacher une couche très fine, dont l'épaisseur correspond à une profondeur d'initiation de la fracture très proche de la surface collée au substrat contraignant.
- Pour des substrats d'acier d'épaisseurs inférieures à 50  $\mu\text{m}$  ou supérieures à 500  $\mu\text{m}$ , aucun détachement du silicium n'a été obtenu. Les contraintes thermiques appliquées sur le silicium sont insuffisantes pour provoquer la fracture du silicium. Il est intéressant de noter que pour ces deux régions, une charge supplémentaire ( $\Delta T$ ) appliquée sur la structure peut parvenir au détachement des films de silicium.

#### **I.4. Etude de l'effet de la nature du substrat contraignant sur le détachement du silicium**

Après avoir identifié le domaine des épaisseurs du substrat contraignant permettant le détachement du silicium, nous avons cherché à déterminer par modélisation ainsi qu'expérimentalement les paramètres thermomécaniques optimaux (coefficient de dilatation thermique CDT et le module Young) du substrat contraignant conduisant au détachement de silicium en utilisant la méthode « Controlled-Spalling ».

##### **I.4.1. Réalisation expérimentale**

L'étude de l'influence de la nature du substrat contraignant sur le détachement de silicium a été réalisée en utilisant différents matériaux contraignants ayant différentes propriétés thermomécaniques. Des échantillons de silicium (111) de même épaisseur (520  $\mu\text{m}$ ) ont été collés sur différents substrats contraignants (l'acier, l'aluminium, le nickel et le titane) de même épaisseur (100  $\mu\text{m}$ ). On note que le cuivre a été aussi utilisé dans cette étude mais son épaisseur était de 150  $\mu\text{m}$ . Le collage est réalisé à la température ambiante. Ensuite, les échantillons collés ont été trempés dans l'azote liquide. Lors du refroidissement, la différence des propriétés thermomécaniques entre le silicium, la colle et le substrat contraignant induit un champ de contraintes d'origine thermique dans le silicium. Ainsi, si ces contraintes induites dépassent la résistance à la rupture de silicium, une fracture à une profondeur donnée se propage parallèlement à la surface du substrat de silicium.

## I.4.2. Résultats et discussion

### I.4.2.1. Résultats expérimentaux

Les résultats des essais de détachement d'un film de silicium pour différents matériaux contraignants sont présentés sur la figure III-9. Ces résultats amènent aux observations suivantes :

- Des détachements de films minces de silicium ont été obtenus avec succès en utilisant l'aluminium, l'acier, le cuivre et le nickel comme des substrats contraignants. Ces essais permettent de valider le potentiel de ces substrats contraignants à induire des contraintes suffisantes pour entraîner la fracture du silicium lors du refroidissement.
- Il n'y a pas eu de détachement du silicium dans le cas du titane, ce qui indique que les contraintes appliquées sur le silicium en utilisant ce substrat contraignant ne sont pas suffisantes pour réaliser son détachement. Ceci est attribué à la valeur du CDT de titane, qui est la plus faible par rapport à celle des autres matériaux contraignants.
- Les deux observations ci-dessus peuvent s'expliquer par le coefficient CDT du substrat contraignant. En effet, plus la valeur du CDT du substrat contraignant est importante plus les contraintes sont importantes et plus le détachement du silicium est favorisé (voir le tableau III-3).
- Dans les cas de l'acier, du cuivre et du nickel, des films entiers ont pu être détachés. La surface des films détachés est homogène et peu rugueuse, comme illustré sur la figure III-9.
- Nous remarquons par ailleurs que dans le cas de l'aluminium, qui possède le plus fort coefficient CDT, le film s'est détaché en petits morceaux (voir figure III-9). Cela peut être lié à la valeur du module de Young de l'aluminium qui est très faible par rapport à celle du silicium. Elle est aussi plus faible que celle des autres matériaux contraignants (voir le tableau III-3).
- D'autre part, nous observons sur le tableau III-3 que les films détachés ont différentes épaisseurs en fonction du substrat contraignant. Cela suggère que la nature du substrat contraignant influence également l'épaisseur des films détachés.
- Nous observons également que les épaisseurs des films détachés en utilisant le cuivre et l'acier sont à peu près égales. Cela peut être lié à l'épaisseur de la couche de cuivre (150  $\mu\text{m}$ ), qui est supérieure à celle de l'acier (100  $\mu\text{m}$ ). Comme nous l'avons vu plus haut dans la partie I-3, l'épaisseur du substrat contraignant permet d'influencer l'épaisseur du film détaché.
- Il ressort de ces observations que la nature du substrat contraignant a un effet très important sur le détachement du silicium, en particulier sur l'épaisseur et la qualité du film détaché.



**Figure III-9** : Résultats des essais de détachements du silicium en fonction de la nature du substrat contraignant.

Matériau contraignant	Epaisseur du substrat contraignant [ $\mu\text{m}$ ]	Module d'Young [GPa]	CDT [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	Epaisseur du film détaché [ $\mu\text{m}$ ]
Aluminium	100	67.5	23	99 $\pm$ 9
Acier	100	193	17	107 $\pm$ 8
Cuivre	150	110	16.4	110 $\pm$ 4
Nickel	100	177.3	13.3	90 $\pm$ 2
Titane	100	108	8.9	-

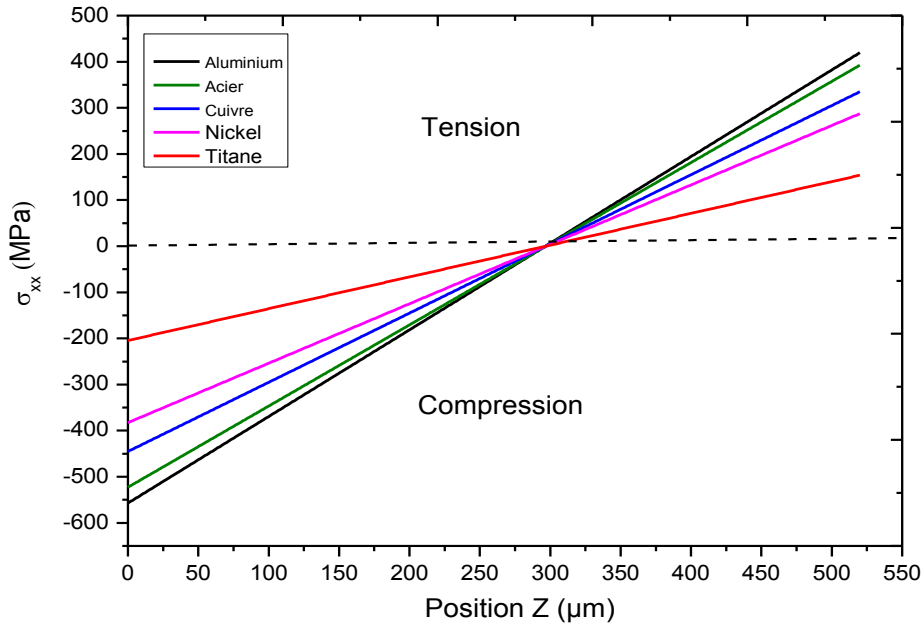
**Tableau III-3** : Epaisseurs des films détachés de silicium en fonction de la nature du substrat contraignant.

Pour mieux comprendre l'influence des paramètres (le coefficient CDT et le module de Young) du substrat contraignant sur le détachement du silicium, des modélisations analytiques ont été réalisées dans le paragraphe suivant.

#### I.4.2.2. Résultats analytiques

En utilisant le modèle analytique proposé dans notre étude, nous avons calculé la courbure induite dans la structure (silicium/substrat contraignant) après l'application d'une trempe thermique, ainsi que la distribution des contraintes appliquées sur le silicium pour les différents matériaux contraignants étudiés, en utilisant les équations II.15-II.17 décrites au chapitre II. Dans ces calculs, l'épaisseur de la colle est également négligée devant l'épaisseur totale de la structure. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III-10 et III-11. Comme le montre la figure III-10, quel que soit le matériau contraignant utilisé, les distributions de contraintes  $\sigma_{xx}$  induites dans le silicium après l'application du refroidissement présentent des comportements similaires et homogènes. La contrainte de compression est maximale à l'interface entre le silicium et le matériau contraignant et diminue avec la profondeur. Elle devient en tension après une profondeur  $Z = 298 \mu\text{m}$ , correspondant à l'axe neutre. Cette valeur est la même quelque soit le substrat contraignant utilisé.

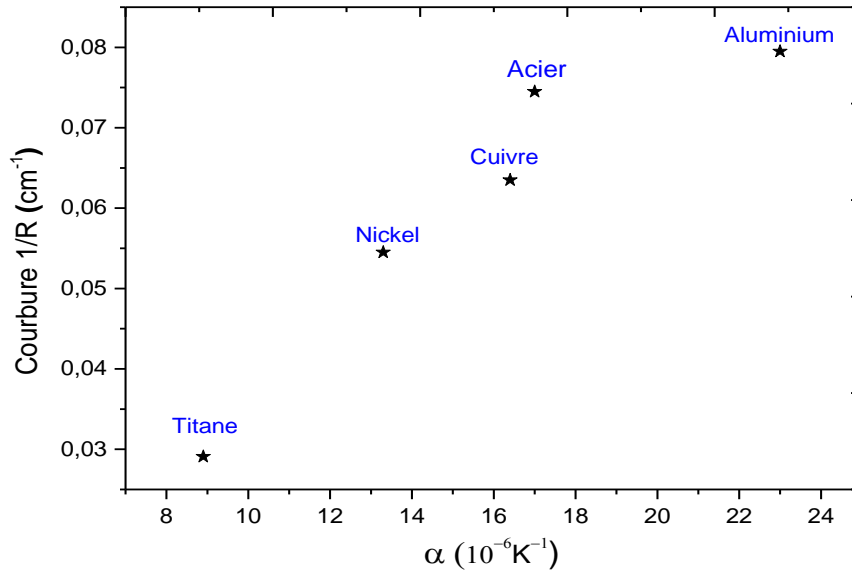
La contrainte en tension en surface du silicium est plus faible que la contrainte compressive (en valeur absolue) induite à l'interface. Pour les matériaux contraignants : l'aluminium, l'acier, le cuivre et le nickel, la contrainte de compression maximale appliquée sur le silicium est supérieure à 350 MPa en valeur absolue, puisqu'ils présentent des valeurs de CDT supérieures à celle de silicium ( $\alpha=2,56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), induisant davantage de dilatation thermique (voir le tableau III-3). En revanche, pour le titane qui possède un CDT très faible, la contrainte de compression maximale appliquée est moins importante ( $\sim 200 \text{ MPa}$ ) pour parvenir au détachement d'un film de silicium. Ces résultats analytiques permettent de comprendre les résultats expérimentaux présentés ci-dessus.



**Figure III-10 :** Distributions de contraintes thermiques  $\sigma_{xx}$  en fonction de la profondeur de silicium calculées pour différents matériaux contraignants.

Comme illustré sur la figure III-11, la courbure induite dans la structure augmente de  $2.91 \cdot 10^{-2}$  à  $7.95 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  pour des valeurs de CDT allant respectivement de  $8.9 \cdot 10^{-6}$  à  $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ce résultat confirme les observations similaires réalisées par Schoenfelder et al. dans le cas du procédé Glue-cleave [4]. Dans son étude, des calculs numériques ont été faits afin de déterminer la variation de l'énergie libre  $G$  en fonction de la nature du substrat contraignant (acier, cuivre, invar et céramique). Schoenfelder a montré que l'augmentation du CDT du matériau contraignant permet d'augmenter l'énergie libre  $G$ , et par conséquent favorise le détachement total du silicium.

De plus, Schoenfelder a montré que la propagation de la fracture dans le silicium dépend également de la différence de CDT entre celui-ci et le matériau contraignant [4]. Plus la différence de CDT entre ces deux matériaux est élevée, plus l'énergie  $G$  sera importante, induisant ainsi une déviation de la fracture entre les plans de clivage. Cela aboutit également à l'obtention des films avec des épaisseurs inhomogènes.



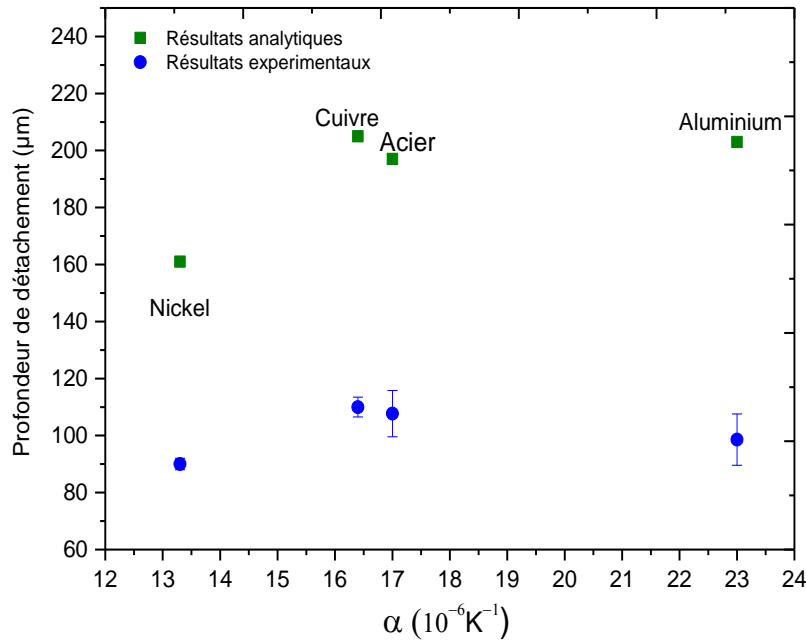
**Figure III-11** : Variation de la courbure de la structure induite après l'application du refroidissement en fonction du coefficient CDT du substrat contraignant.

Nous avons également calculé la profondeur maximale de détachement du silicium pour les différents matériaux contraignants étudiés. Comme on peut le voir sur la figure III-12, la variation calculée de la profondeur maximale de détachement du silicium en fonction du CDT a une évolution similaire aux résultats expérimentaux. Les épaisseurs détachées sont plus faibles que les épaisseurs maximales prévues par le modèle analytique pour les différents substrats contraignants. Cet écart entre les épaisseurs pouvant s'expliquer d'une part par la non prise en considération de l'épaisseur de la colle dans notre modèle analytique, et par l'approximation appliquée pour déterminer ces profondeurs théoriques. Nous y reviendrons dans la partie suivante.

Par ailleurs, nous remarquons qu'une variation non linéaire a été observée entre les épaisseurs des films détachés et la valeur de CDT du substrat contraignant. Ceci pourrait être lié principalement à la valeur de module de Young du substrat contraignant (voir le tableau III-3). En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, les contraintes appliquées sur le silicium lors de la trempe dépendent principalement des paramètres thermiques et élastiques du substrat contraignant et du silicium, c'est-à-dire le coefficient CDT et le module de Young (cf. chapitre II, § III.1).

Des études supplémentaires seront cependant nécessaires pour comprendre au mieux l'influence de la nature du substrat contraignant sur l'épaisseur du film détaché.





**Figure III-12** : Résultats analytiques et expérimentaux de l'évolution de la profondeur de détachement du silicium en fonction du coefficient CDT du substrat contraignant.

Pour conclure, cette partie nous avons étudié analytiquement ainsi qu'expérimentalement le détachement du silicium par le procédé « Controlled-Spalling » dans le but de contrôler et de prédire les paramètres optimaux, permettant le détachement pleine plaque des films de silicium. Pour cela, nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur et de la nature du matériau contraignant sur le détachement du silicium. Au vu des résultats analytiques et expérimentaux, nous avons montré que le procédé « Controlled-Spalling » permet efficacement de détacher des films de silicium avec des épaisseurs allant de 52 à 170  $\mu m$ , en contrôlant seulement l'épaisseur ou la nature du matériau contraignant. Plus l'épaisseur et/ou la valeur du CDT du matériau contraignant sont importantes plus les films détachés sont épais.

Ainsi, le modèle analytique étudié ici nous a permis de déterminer les contraintes conduisant au détachement du silicium et de prédire la profondeur maximale où la fracture aurait lieu. Cependant, un écart entre les épaisseurs calculées et mesurées des films détachés est obtenu. Cet écart peut s'expliquer par : l'approximation appliquée pour déterminer ces profondeurs théoriques et la non prise en compte de l'épaisseur de la colle dans le modèle analytique, qui est de l'ordre de 50  $\mu m$ .

Ainsi, afin d'affiner les résultats obtenus ici, nous allons à présent étudier le détachement du silicium en utilisant un modèle numérique permettant d'estimer plus précisément l'épaisseur du film à détacher en considérant une structure silicium/colle/métal et ainsi déterminer l'effet de la colle sur le détachement du silicium.

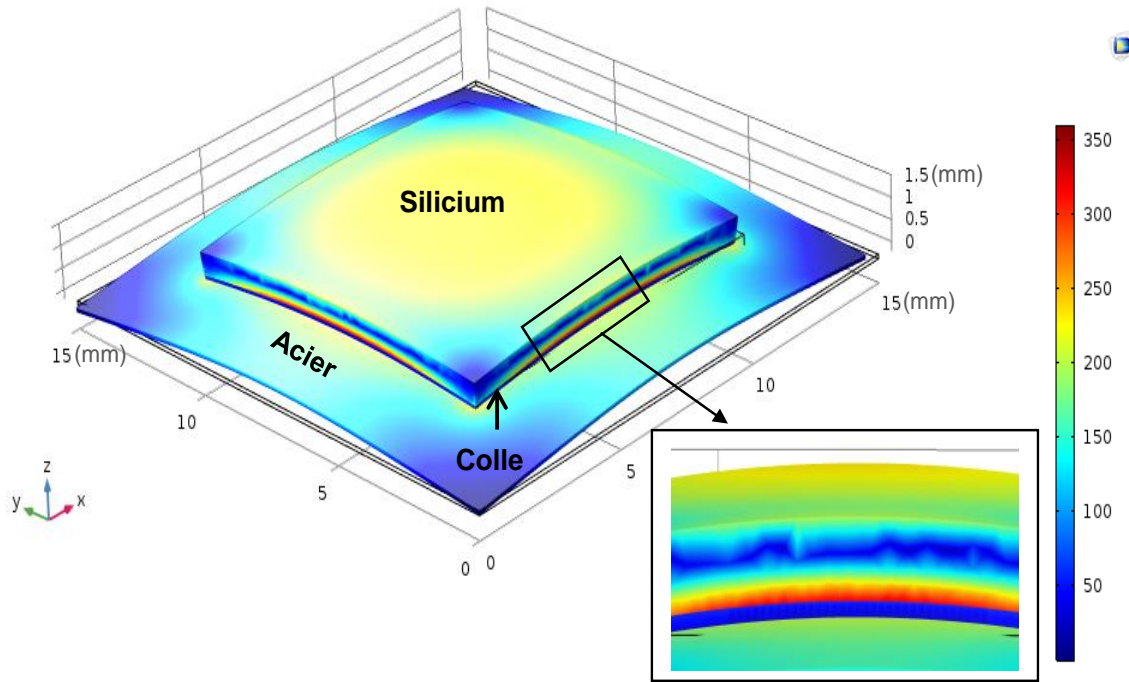
## II. Simulation numérique du détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling »

Nous allons voir dans cette partie la simulation numérique par éléments finis (FEM) du procédé « Controlled-Spalling ». En particulier les contraintes thermiques menant au détachement du silicium après l'application d'un refroidissement, en considérant une structure silicium/colle/métal. Ainsi, nous utilisons des simulations FEM afin de prendre en considération l'effet de la colle sur la relaxation des contraintes induites dans le silicium, pour prédire avec une meilleure précision les profondeurs de détachement du silicium. Les résultats présentés ici seront comparés aux résultats obtenus expérimentalement.

### II.1. Simulation des contraintes thermiques permettant le détachement du silicium

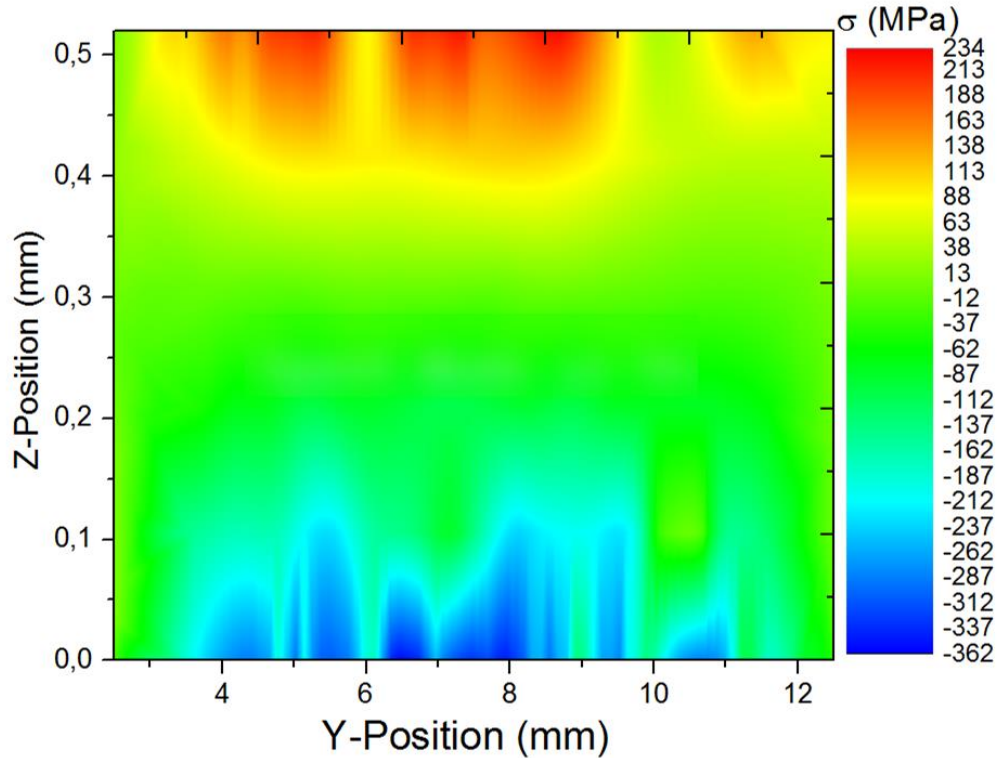
Les contraintes thermiques ont été simulées grâce au modèle numérique présenté dans le chapitre précédent, pour un substrat de silicium (111) de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur collé sur un substrat contraignant d'acier de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'épaisseur de la colle considérée dans ce modèle est de 100  $\mu\text{m}$ . On rappelle ici que le chargement thermique appliqué sur la structure modélisée est de  $\Delta T = 223 \text{ K}$ .

La cartographie 3D des contraintes de Von Mises issue d'une simulation réalisée en régime stationnaire est représentée en figure III-13 (avec un facteur multiplicatif sur les déplacements de 5). Comme on peut le voir sur la carte, la relaxation de la contrainte s'est traduite par une courbure de la structure après l'application d'un refroidissement, qui est principalement lié aux propriétés thermoélastiques et à la géométrie de la structure. Nous observons que la distribution des contraintes n'est pas homogène sur toute la structure. Des contraintes maximales de l'ordre de 380 MPa sont obtenues dans le silicium à une profondeur proche de l'interface entre le silicium et la colle. Ces contraintes peuvent ainsi provoquer la fracture du silicium lors du refroidissement. Cependant, les contraintes trouvées ici restent faibles comparées à celles obtenues dans la littérature. Mais précisons que les conditions expérimentales de la littérature étaient très différentes des nôtres [2] [3] [5].



**Figure III-13 :** Cartographie des contraintes de Von Mises (MPa) calculées pour un substrat de silicium de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur collé sur un substrat d'acier de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (La cartographie a été grossie d'un facteur 5 pour une meilleure visualisation).

Nous avons tracé sur la figure III-14 la distribution des contraintes principales induites dans le silicium selon les directions y et z. Comme illustré sur la figure, le silicium est en tension à la surface libre ( $Z=0.52$  mm) et devient en compression au fur et à mesure qu'on s'approche du centre du substrat jusqu'à l'interface silicium/colle ( $Z=0$ ). Cette variation du comportement des contraintes en fonction de la profondeur du silicium est associée à la courbure de la structure qui s'y produit après le refroidissement. On note également qu'une zone neutre (où les contraintes sont nulles) située autour de 300  $\mu\text{m}$  est obtenue, ce qui est cohérent avec le modèle analytique. Ainsi, les distributions obtenues numériquement et analytiquement sont qualitativement similaires (voir la figure III-4).

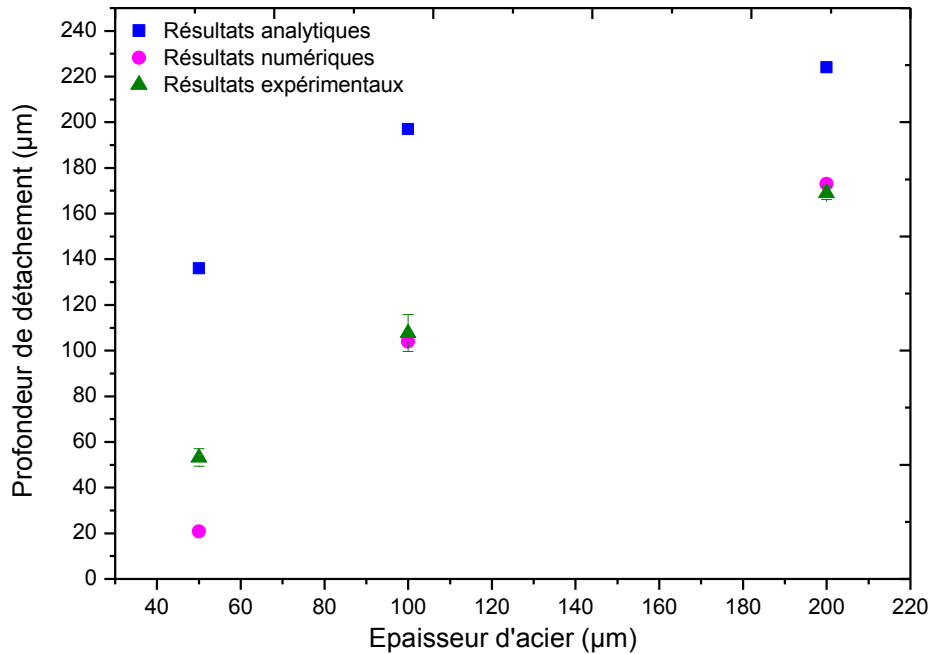


**Figure III-14 :** Cartographie de contraintes principales induites dans le silicium suivant les directions y et z.

### II.1.1. Simulation de la profondeur de détachement du silicium

A partir des champs de contraintes calculées ici, nous pouvons déduire la profondeur critique de détachement du silicium, c'est-à-dire la profondeur critique où les contraintes dépassent la résistance à la rupture du silicium  $K_{IC}$  et à laquelle sera initiée et propagée la fracture en utilisant l'approche présentée précédemment (cf. chapitre II, § III.2). A titre de comparaison, nous avons tracé sur la figure III-15 les variations de la profondeur de détachement du silicium en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier, obtenues par modélisation (numérique et analytique) ainsi qu'expérimentalement avec un substrat de silicium (111) de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les détachements du silicium prévus numériquement se situent à des profondeurs de 20,8  $\mu\text{m}$ , 104  $\mu\text{m}$  et 173  $\mu\text{m}$  pour respectivement 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'acier. Compte-tenu des barres d'erreurs, ces valeurs sont en meilleur accord avec les profondeurs obtenues expérimentalement que le modèle analytique. Ces résultats numériques semblent confirmer que l'écart observé entre les épaisseurs expérimentales et analytiques serait principalement lié à l'épaisseur de la colle. La prise en compte de la colle dans les simulations numériques a permis de diminuer et d'approcher les valeurs des profondeurs prédites à celles obtenues expérimentales. En effet, si l'on réalise des simulations numériques en négligeant l'épaisseur de la colle, cela permet d'obtenir des profondeurs de détachement du silicium plus importantes ce qui se rapproche du cas analytique.

De plus, la simulation par éléments finis (FEM) permet d'obtenir des résultats plus précis [16] [17] en considérant les propriétés intrinsèques des matériaux étudiés (e.g. l'orientation, l'anisotropie). En effet, le modèle numérique développé dans cette étude permet de mieux prédire les profondeurs de détachement du silicium obtenues expérimentalement, et cela prouve qu'elle peut être utilisée pour contrôler et optimiser le détachement du silicium.



**Figure III-15 :** Variation de la profondeur de détachement du silicium calculée par modélisation et celle obtenue expérimentalement en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier.

## II.2. Etude de l'effet de la colle sur le détachement du silicium

Afin de mieux comprendre l'influence de la colle sur le détachement du silicium, des études numériques et expérimentales ont été faites. Nous nous focalisons dans cette partie sur l'influence de la relaxation de la colle sur le détachement du silicium après l'application d'une trempe thermique. Pour cela, nous devons faire d'abord une simulation FEM, avec la méthodologie décrite au chapitre II, des contraintes permettant le détachement du silicium sans prendre en considération l'épaisseur de la colle dans la structure. Ensuite, quand l'épaisseur de colle est simulée, nous considérons que la colle est homogène et bien assemblée à la surface du substrat du silicium.

La figure III-16 présente les cartographies de contraintes de Von Mises et de contraintes principales induites dans le silicium suivant les directions y et z, simulées pour des structures avec et sans colle. Notons que ces simulations ont été faites pour un substrat de silicium de 520 µm d'épaisseur. Nous observons, sur la figure III-16, une contrainte beaucoup plus faible (d'un facteur de 3.5) lorsque la colle est ajoutée à la structure. De plus, les cartographies de contraintes

principales montrent que les distributions de contraintes dans le silicium ne sont pas homogènes pour les deux structures simulées (voir les figures III-16.b et III-16.d). Ces résultats de la simulation FEM permettent de vérifier que la relaxation de la colle a un effet sur les contraintes permettant le détachement du silicium.

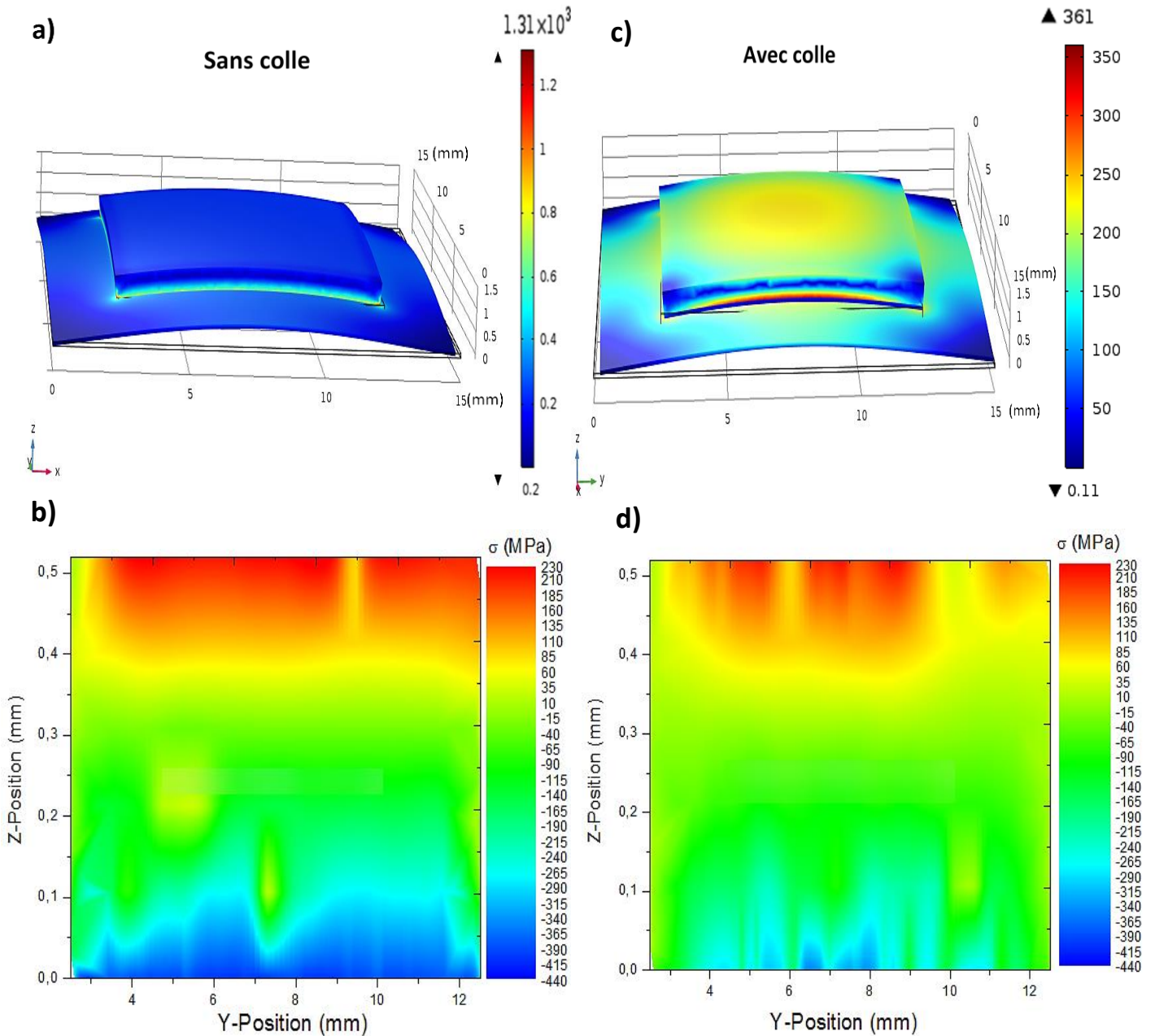
Par ailleurs, la baisse de la contrainte induite dans le silicium en rajoutant la colle à la structure est liée uniquement aux propriétés thermiques et élastiques usuelles des matériaux mis en jeu (silicium, colle et substrat contraignant). En effet, en considérant une structure sans colle, la contrainte thermique appliquée sur le silicium dépend forcément de la dilatation différentielle  $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_s$  entre le silicium et le métal selon l'équation III.1. On note que cette équation est utilisée pour déterminer seulement les contraintes moyennes appliquée sur le silicium, avec  $h_s$  et  $h_m$  l'épaisseur du silicium et du métal respectivement,  $E_s$  et  $E_m$  leurs modules de Young respectifs et  $\Delta T$  le chargement thermique appliqué à la structure [18]. Ainsi, l'ajout de la colle à la structure va forcément modifier la dilatation différentielle  $\Delta\alpha$  de la structure. La colle (Araldite) utilisée dans cette étude a une valeur de CDT ( $\alpha = 44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [12] supérieure à celle du silicium ( $\alpha = 2.56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [13], ainsi pour une variation de température de 25 à -196 °C, la colle se contracte près de dix fois plus que le silicium. Elle est donc susceptible d'absorber une partie des contraintes thermiques générées après l'application d'un refroidissement, induisant forcément une baisse des contraintes induites dans le silicium.

$$\sigma_s = \frac{\Delta\alpha\Delta T \frac{E_s h_s}{h_m}}{1 + \frac{E_s}{E_m} \left(\frac{h_s}{h_m}\right)^3} \quad (\text{III. 1})$$

Intéressons nous à présent à l'influence de l'épaisseur de la colle sur le détachement du silicium, ainsi que sur l'épaisseur des films détachés. En utilisant le procédé « Controlled-Spalling », nous avons réalisé différents détachements de silicium pour différentes épaisseurs de la colle. Ainsi, à l'aide de la simulation FEM, nous avons calculé les contraintes permettant le détachement du silicium pour les différentes épaisseurs de la colle. On note que les détachements ont été faits en utilisant le même protocole expérimental décrit en chapitre II (cf. figure II-7, chapitre II, § II.2.), pour un substrat de silicium orienté (111) et de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le matériau contraignant utilisé dans cette étude est l'acier avec une épaisseur de 100 $\mu\text{m}$ .

Les résultats expérimentaux des essais de détachement des films de silicium pour différentes épaisseurs de la colle sont présentés sur la figure III-17, et sont mis en parallèle avec des résultats de la simulation FEM correspondants aux contraintes principales suivant les directions y et z permettant le détachement du silicium.

Au vu des résultats obtenus, il apparait bien que le détachement du silicium dépend également de l'épaisseur de la colle utilisée. Nous constatons que l'augmentation de l'épaisseur de la colle de  $173 \pm 10 \mu\text{m}$  à  $973 \pm 7 \mu\text{m}$  rend plus difficile le détachement d'un film de silicium entier. Ainsi, pour un collage réalisé avec une épaisseur supérieure à 1000  $\mu\text{m}$ , nous avons observé qu'aucun détachement de silicium n'a été obtenu.



**Figure III-16 :** Cartographies de (a) et (c) des contraintes de Von Mises (MPa), (b) et (d) contraintes principales induites dans le silicium suivant les directions x et z, simulées pour des structures respectivement sans colle et avec colle.

Par ailleurs, la simulation FEM des contraintes principales suivant les directions y et z, en figure III-17, montre que l'augmentation de l'épaisseur de la colle conduit à une forte diminution des contraintes thermiques induites dans le silicium. Rappelons ici que les simulations ont été faites en considérant un collage parfait entre le silicium et l'acier.

Les cartographies présentent des distributions de contraintes non homogènes dans chaque substrat de silicium. Les quatre substrats sont en tension à la surface libre ( $Z=0.52 \mu\text{m}$ ) et en compression à l'interface entre le silicium et la colle ( $Z=0$ ). Ils présentent des contraintes à l'interface (silicium/colle) respectives, de la faible à la grande épaisseur de la colle, de l'ordre

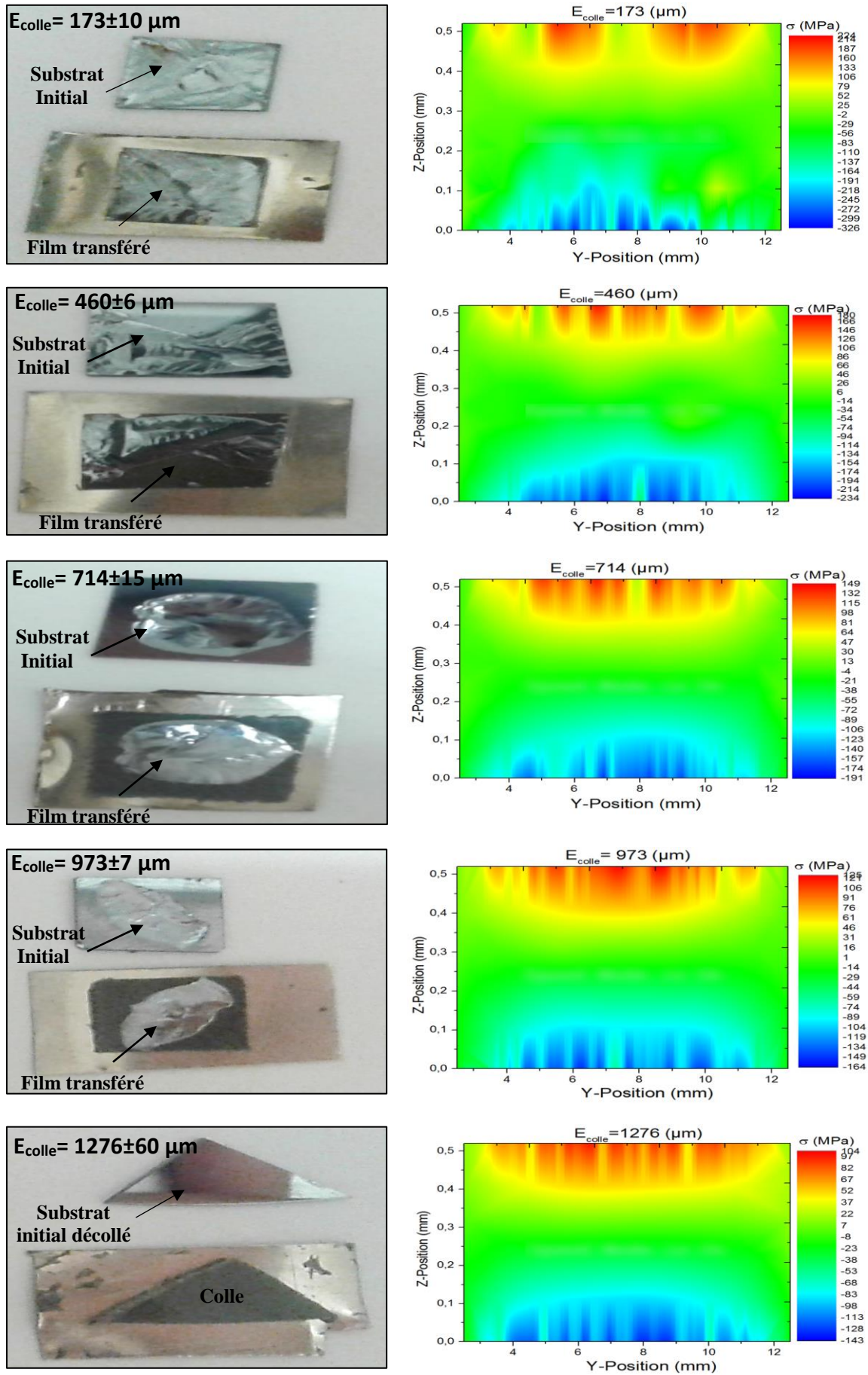
de -328, -234, -191, -164 et -143 MPa. Cette baisse des contraintes explique clairement les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Plus l'épaisseur de la colle est grande moins le détachement du silicium est favorable.

En effet, plus la colle a une grande épaisseur, plus elle absorbe les contraintes thermiques induites après l'application du refroidissement. Ceci a pour conséquence de diminuer la courbure et donc les contraintes générées dans le silicium. Par conséquent, ces contraintes ne seront pas suffisantes pour le détachement du silicium.

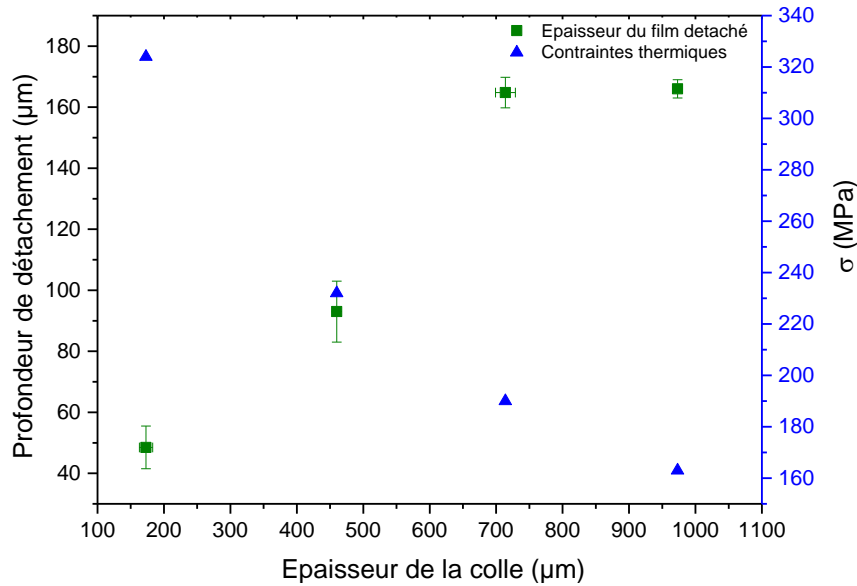
De plus, l'augmentation de l'épaisseur de la colle peut également réduire la qualité de l'adhésion entre le silicium et l'acier. Plus la couche de la colle est épaisse, plus le collage est inhomogène. Expérimentalement et pour des épaisseurs grandes, il est très difficile d'étaler la colle avec une épaisseur homogène sur toute la surface du silicium. Cela peut influencer l'homogénéité des contraintes thermiques, et empêcher par conséquent le détachement total des films du silicium de bonne qualité.

Par ailleurs, nous avons constaté que les contraintes se relaxent à des profondeurs plus élevées en augmentant l'épaisseur de la colle. Comme le montre la figure III-18, l'épaisseur du film détaché augmente de  $48,5 \pm 7 \mu\text{m}$  à  $166 \pm 3 \mu\text{m}$  lorsque l'épaisseur de la colle passe de 173 à 973  $\mu\text{m}$ . C'est la première fois, à notre connaissance, qu'un résultat similaire est obtenu. Il faut donc appliquer des contraintes très importantes pour pouvoir détacher une couche très fine, correspondant à une profondeur d'initiation de la fracture très proche de la surface collée au substrat contraignant.





**Figure III-17 :** Résultats expérimentaux du détachement de silicium (gauche) et résultats issus de la simulation FEM (droite) des contraintes principales suivant les directions y et z permettant le détachement du silicium en fonction de l'épaisseur de la colle.



**Figure III-18** : Evolution de l'épaisseur du film détaché de silicium et des contraintes thermiques induites dans le silicium après le refroidissement en fonction de l'épaisseur de la colle.

En conclusion, nous avons vu dans cette partie que la simulation FEM permet de déterminer l'état des contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement, ainsi que de mieux prédire la profondeur critique de la relaxation de ces contraintes. Compte-tenu des barres d'erreurs, nous avons vu que les résultats expérimentaux et ceux issus du modèle numérique développé dans cette étude sont en bon accord.

En utilisant la simulation FEM, nous avons montré que la colle utilisée pour assembler les deux substrats (silicium et métal) est un facteur dont il faut tenir compte pour obtenir le détachement d'un film de silicium. Plus précisément, en faisant varier l'épaisseur de la colle, il est possible de contrôler l'épaisseur du film détaché et donc d'optimiser le détachement du silicium. Soulignons que le détachement d'un film de silicium par le procédé « Controlled-Spalling » est d'autant plus efficace que l'épaisseur de la colle est mince. En revanche, nous avons montré que l'augmentation de l'épaisseur de la colle (100-900 μm) permet d'obtenir des films de silicium plus épais. Plus l'épaisseur de la colle est faible, plus les contraintes appliquées sur le silicium seront importantes pour permettre le détachement de couches très fines de silicium.

Ainsi, au vu des résultats de l'étude de l'impact des contraintes induites sur le détachement du silicium, nous avons montré, expérimentalement et par simulation, qu'il est possible de détacher des films minces de silicium de différentes épaisseurs, en contrôlant les contraintes thermiques appliquées sur le substrat. De plus, l'épaisseur détachée dépend fortement de différents paramètres tels que l'épaisseur ou la nature du matériau contraignant ainsi que de l'épaisseur de la colle.

Après avoir étudié l'impact des contraintes thermiques sur le détachement du silicium vierge, nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de détachement du silicium après une étape de fragilisation préalable à l'application des contraintes thermiques. Cette étape de fragilisation consiste à générer des défauts étendus par implantation d'hydrogène suivie d'un traitement

thermique, dans le but de guider efficacement la fracture du silicium et donc de mieux contrôler l'épaisseur de la couche détachée.

### **III. Simulation et réalisation expérimentale du détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites**

La technologie Smart-Cut est très connue pour la fabrication des substrats ultra-minces de silicium de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur [19] [20] [21]. Cette technologie consiste à coller à l'aide d'un collage moléculaire un raidisseur sur une plaquette de silicium implantée par des ions d'hydrogène à basse énergie (quelques dizaines de keV). Le raidisseur joue un rôle essentiel dans le procédé Smart-Cut afin de favoriser le transfert pleine plaque le long de la couche implantée. Cependant, le procédé de Smart-Cut n'est pas un procédé bas coût. Or notre objectif reste focalisé sur la production de couches minces avec des procédés bas coûts. Dans cette optique, nous allons étudier une deuxième méthode de détachement du silicium développée dans le présent travail, qui consiste à combiner l'implantation d'hydrogène à basse énergie et les contraintes induites sans avoir recours au collage par adhésion moléculaire d'un raidisseur.

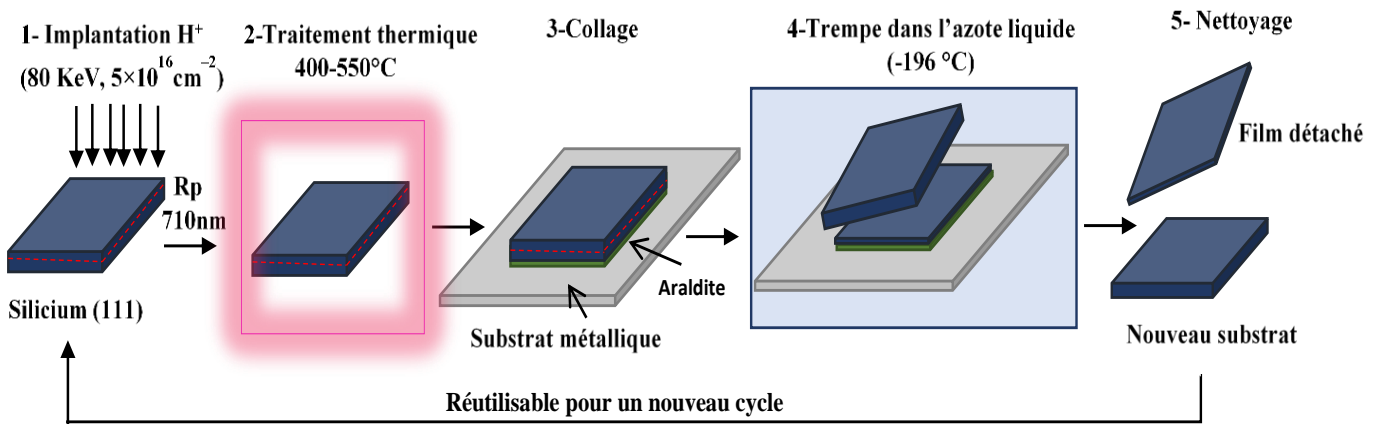
Dans cette partie, des études expérimentales et numériques seront réalisées dans le but de comprendre les mécanismes de détachement du silicium en combinant les contraintes induites et l'implantation d'hydrogène, afin d'optimiser ce procédé de détachement.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats du détachement du silicium obtenus en utilisant ce procédé. Ensuite, des analyses morphologiques de la zone endommagée par les défauts induits par l'implantation d'hydrogène dans le silicium en fonction de la température de recuit seront étudiées. Par la suite, à l'aide d'une combinaison de résultats expérimentaux et de la simulation par éléments finis, nous étudierons les contraintes thermiques induites dans le silicium fragilisé après l'application d'un refroidissement. Pour finir, nous proposerons un mécanisme expliquant l'ensemble des régimes de détachement en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes thermiques.

#### **III.1. Résultats expérimentaux du détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites**

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la méthode de détachement du silicium développée ici consiste à appliquer un recuit contrôlé (~550°C pendant 5 min) sur un substrat de silicium (111) implanté à une énergie de 80 keV et une fluence de  $5.10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>, correspondant à une profondeur d'implantation de 710 nm (cf. chapitre II, § II.3.). Le recuit permet la nucléation et la croissance des défauts étendus remplis de gaz dihydrogène H<sub>2</sub> (platelets) puis l'apparition de microfissures au niveau de la zone endommagée. Ensuite, un substrat contraignant métallique est collé à la surface du substrat de silicium implanté, comme le montre la figure III-19. Enfin,

l'assemblage est refroidi dans l'azote liquide afin de générer des contraintes thermiques dans le silicium, conduisant à une initiation et une propagation de la fracture à la profondeur fragilisée.



**Figure III-19** : Représentation schématique du procédé de détachement par contraintes induites guidé par implantation d'hydrogène à basse énergie.

Quatre régimes des résultats du détachement du silicium ont été obtenus en fonction de la température de recuit en utilisant cette méthode, comme illustrés sur la figure III-20 :

**Dans le cas du recuit à 450°C pendant 20 min**, une couche épaisse de silicium de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur est obtenue. Dans ce régime, le degré de fragilisation appliqué est insuffisant pour permettre le développement des microfissures nécessaires au guidage de la fracture, ce qui conduit au détachement d'une couche mince de silicium loin de la zone fragilisée par l'hydrogène Rp, dont l'épaisseur est liée aux contraintes thermiques appliquées sur le silicium lors du refroidissement.

**Dans le cas du recuit à 500°C pendant 10 min**, un détachement inhomogène de la surface implantée est obtenu. Cependant, des petits morceaux plus épais se sont détachés loin de la région implantée Rp, comme le montre la figure III-20. Le degré de fragilisation du silicium est insuffisant pour pouvoir détacher une couche entière avec une grande surface.

**Dans le cas du recuit à 550°C pendant 5 minutes**, un transfert complet de la surface implantée est obtenu sur le substrat contraignant. En augmentant la température de recuit, la zone implantée est de plus en plus fragilisée et permet, avec l'application de la contrainte thermique, un détachement d'une couche de 710 nm d'épaisseur.

**Dans le cas du recuit à 550°C pendant 10 minutes**, nous observons que l'augmentation du temps de recuit conduit au cloquage et à des exfoliations locales à la surface de la couche fine transférée de silicium. La fragilisation du silicium est très importante et lorsqu'un raidisseur n'est pas collé au substrat implanté, l'augmentation de la pression interne des microfissures

provoque leur développement vertical, qui induit la déformation du substrat implanté puis présente des cloques à sa surface.

Détachement de couches épaisses		450 °C -20 min
Détachement inhomogène		500 °C -10 min
Détachement complet de la surface implantée		550 °C -5 min
Cloquage + exfoliations locales		550 °C -10 min

**Figure III-20** : Résultats de détachement du silicium (111) implanté à 80 keV- 5.1016 H/cm<sup>2</sup> et recuit à différentes températures.

### III.1.1. Observation de la surface des couches minces du silicium détachées en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites

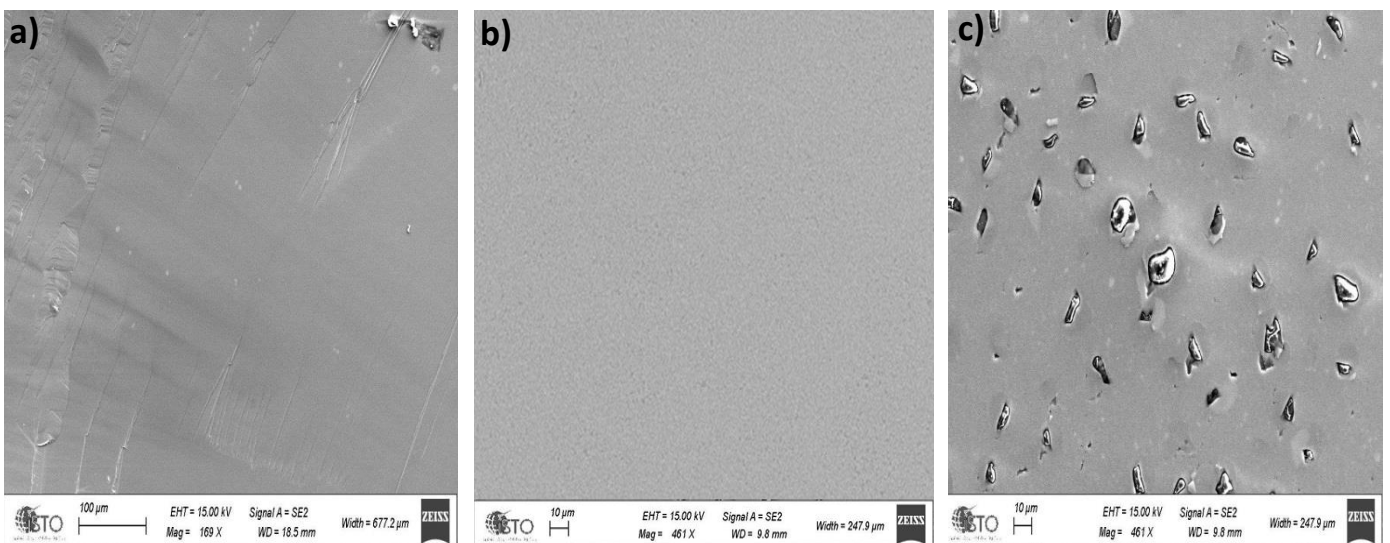
Nous venons de présenter les résultats du détachement du silicium obtenus en fonction de la température de recuit. Afin d'avoir plus d'informations à l'échelle microscopique des faciès de détachement des couches obtenues, des observations par MEB ont été faites. Les images

présentées sur la figure III-21 montrent les vues MEB des états de surfaces de couches détachées de silicium (111), implanté à 80 keV avec une fluence de  $5.10^{16}$  H.cm<sup>-2</sup> et recuit à différents budgets thermiques.

Quand la température de recuit est inférieure ou égale à 450°C, la figure III-21.a montre que la surface est pratiquement lisse (peu rugueuse) et est comparable aux couches obtenues par les procédés ion-cut. Cette rugosité semble être propre à la discontinuité de la propagation de la fracture lors du détachement induite par les contraintes thermiques.

La figure III-21.b présente une observation MEB de l'état de surface de la couche ultra-mince obtenue après détachement pour une température de recuit à 550 °C pendant 5 minutes. Cette figure montre que la couche détachée ne contient aucun trou. Le degré de fragilisation appliqué sur le silicium implanté est donc suffisant pour permettre la croissance latérale des microfissures au sein du silicium sans l'utilisation d'aucun raidisseur. Ce résultat est intéressant et montre bien que, pour un budget thermique bien contrôlé, la combinaison de l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites, permet le détachement homogène et total des couches ultra-minces du silicium de grandes surfaces avec des épaisseurs souhaitées sans avoir recours au collage d'un raidisseur avant l'étape de recuit. Cela montre que cette méthode permet efficacement la production des couches minces de silicium bas-coûts.

En revanche, en augmentant le degré de fragilisation du silicium, des trous apparaissent à la surface de la couche détachée, comme le montre la figure III-21.c. Comme nous l'avons mentionné précédemment, si l'on recuit le substrat après implantation à faible énergie et sans raidisseur, les microfissures vont croître verticalement vers la surface, et des cloques se forment donc à la surface du substrat [6] [8]. Ces cloques finissent par se détacher et mener à des exfoliations locales de silicium (blisters), comme le montre la figure III-21.c.



**Figure III-21 :** Observations MEB des états de surface des couches détachées après différentes températures de recuit : (a) 450°C pendant 20 minutes ; (b) à 550°C pendant 5 minutes et (c) à 550°C pendant 10 minutes.

Ainsi, en utilisant la méthode de contrainte induite guidée par l'implantation d'hydrogène à basse énergie, nous avons vu que le détachement du silicium dépend fortement du degré de fragilisation induit avant l'étape de collage.

Lorsque le degré de fragilisation est important (550 °C- 5 min), une couche ultra-mince de silicium de très bonne qualité avec une épaisseur de 710 nm est obtenue. Lorsque le degré de fragilisation appliqué sur le silicium implanté est faible ( $\leq 450$  °C), cette méthode conduit également au détachement des films plus épais (détachement loin de la zone endommagée).

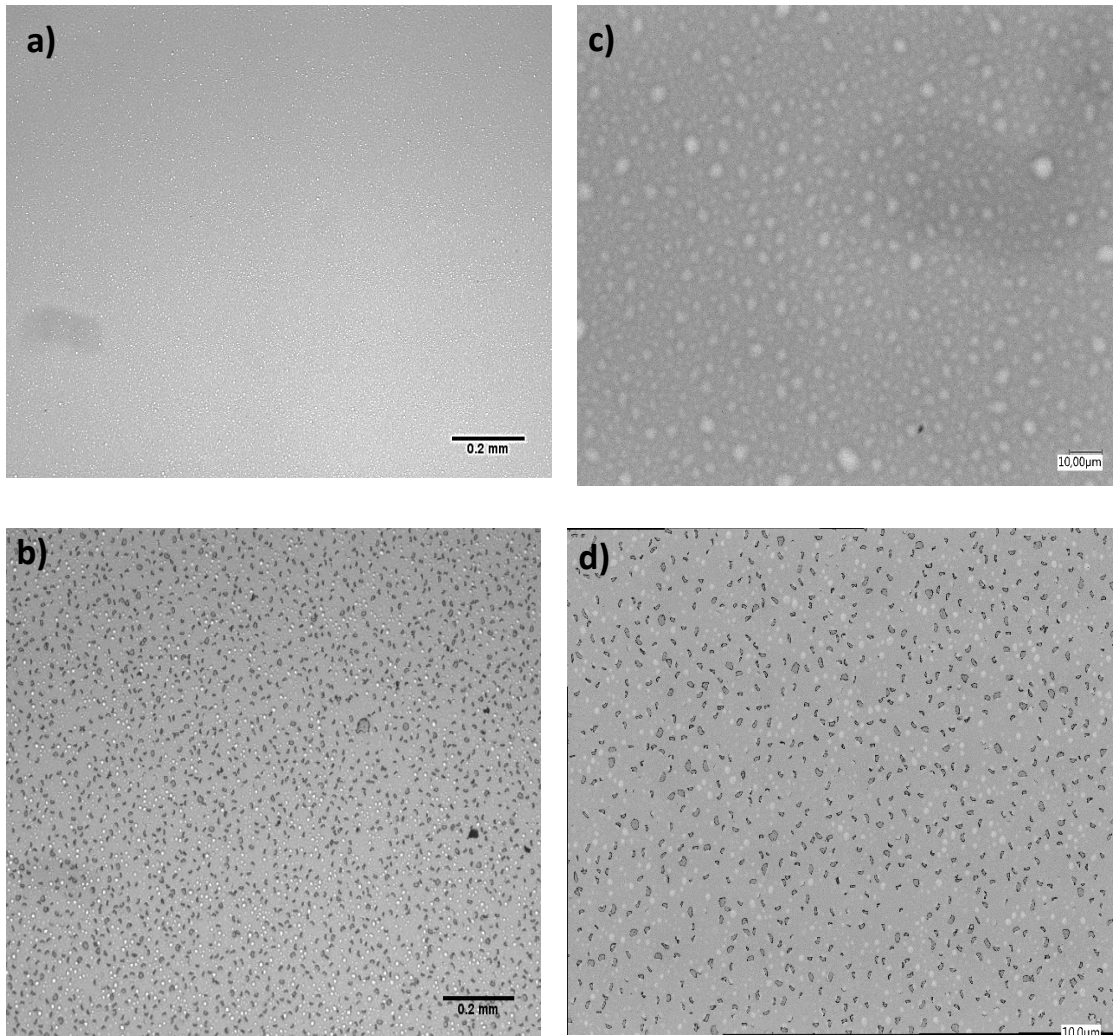
Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du détachement de la couche ultra-mince ou du film épais en fonction du traitement thermique, nous allons d'abord nous intéresser à l'observation et à l'étude de l'évolution thermique des défauts étendus. Pour ce faire, des observations par microscope optique et par profilomètre optique ont été faites. Ces techniques sont bien adaptées à l'étude de l'évolution thermique des populations de fissures à grande échelle.

### **III.1.2. Evolution de la taille des défauts avec la température du recuit (microscope optique et profilomètre optique)**

Les observations ont été réalisées sur deux échantillons de silicium implanté à 80 keV- $5.10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> et recuits à 450°C et 550 °C, qui conduisent respectivement au détachement d'un film épais (loin de la zone fragilisée) (figures III-22.a. et III-22.c.) et d'un film mince de silicium contenant de petits trous (figures III-22.b. et III-22.d.).

Comparons dans un premier temps les observations réalisées sur les deux échantillons par microscope optique et profilomètre optique. Il apparaît que les deux techniques permettent d'obtenir des vues complémentaires. Nous observerons en figures III-22.a et III-22.c que des cloques (fissures) remplies d'hydrogène sont formées dans la zone de défauts après l'application d'un recuit à 450 °C pendant 20 min. L'imagerie par la microscopie optique nous a permis la visualisation de ces cloques grâce à la différence d'indice optique entre la matrice de silicium et l'hydrogène.

Il semble qu'après le recuit à 550 °C pendant 10 min, des cloques exfoliées de plusieurs microns de diamètre apparaissent sur la surface du substrat de silicium, comme illustrées sur les images III-22.b et III-22.d. Ceci indique que le substrat de silicium cloque avant le collage sur le substrat contraignant. Ces images confirment bien l'état de la surface de la couche ultra-mince détachée à partir du substrat de silicium recuit à cette température qui contient des petits trous. On retrouve ici des observations similaires à celles classiquement obtenues dans la littérature après implantation à plus basse énergie (KeV) et recuit à haute température [18] [22] [8] [23]. Comme nous l'avons vu au chapitre I, dans le cas des implantations à basse énergie, le cloquage est systématiquement obtenu en l'absence de raidisseur après l'application d'un recuit à haute température [8] [24] [25].



**Figure III-22 :** Observations au microscope optique (gauche) et profilomètre optique (droite), vues de dessus, des échantillons de silicium implantés à  $80 \text{ keV} - 5.10^{16} \text{ H/cm}^2$  et recuits à  $450 \text{ }^\circ\text{C} - 20 \text{ min}$  pour (a) et (c) ;  $550 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ min}$  pour (b) et (d).

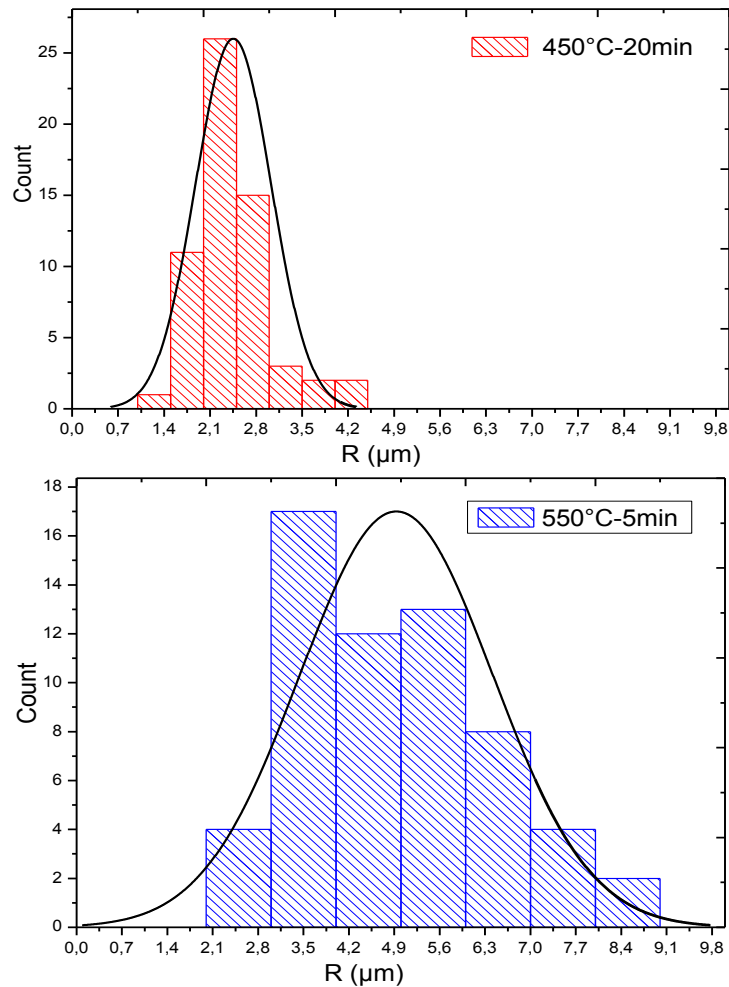
Par ailleurs, l'observation systématique sous microscope optique numérique des deux échantillons indique que le rayon des cloques augmente avec la température de recuit. Cette évolution est illustrée en figure III-23. On note que dans le cas du recuit à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  seules les cloques non exfoliées sont considérées.

Nous observons dans un premier temps qu'une forte dispersion des rayons des cloques est constatée pour les deux températures de recuit. Elle est due à la croissance des cloques sous l'effet du budget thermique appliqué. En effet, une cavité alimentée en hydrogène se développe (selon  $z$ ) jusqu'à atteindre un seuil énergétique. Ainsi, afin de minimiser encore davantage l'énergie libre totale du système, elle cherche à se coalescer alors avec une cavité voisine plutôt que de s'étendre seule, induisant ainsi une croissance plus avancée [26] [27]. Lorsque le budget thermique appliqué est fort, les cavités ont une plus grande tendance de se coalescer jusqu'à



atteindre ou dépasser ainsi le rayon critique de l'exfoliation, ce qui explique l'augmentation des rayons des cloques formées dans le silicium recuit à 550 °C comparé à celui recuit à 450 °C.

En effet, bien que des cloques aient été formées dans la zone implantée après l'application de recuit à 450 °C, elles ne permettaient pas cependant de guider la fracture au niveau de la zone endommagée suite à l'application de contraintes thermiques sur le silicium fragilisé. Ceci est attribué au degré de fragilisation du silicium qui est faible dans ce cas.



**Figure III-23** : Distributions des rayons des cloques en fonction de la température de recuit.

Dans le but de vérifier cette hypothèse établie pour identifier l'origine du non détachement d'une couche ultra-mince de silicium après le recuit à 450 °C, nous allons à présent étudier l'influence des diamètres des fissures sur leurs champs de contraintes, pour des fissures formées dans les échantillons de silicium recuits à différentes températures et refroidis dans l'azote liquide après collage sur des substrats contraignants. Pour ce faire, nous avons réalisé des simulations FEM en utilisant le modèle présenté dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. A partir des résultats obtenus, nous proposerons un mécanisme expliquant l'ensemble des régimes de détachement rapportés dans ce travail de thèse en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes thermiques.

## **III.2. Simulation numérique des contraintes thermiques (Silicium implanté)**

Dans les parties précédentes, nous avons étudié par modélisation analytique ainsi que numérique les contraintes thermiques nécessaires à la fracture du silicium non implanté induites après l'application d'un refroidissement. Nous avons notamment montré que ces contraintes thermiques permettent de détacher des films de silicium de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres d'épaisseurs, en fonction de plusieurs paramètres, notamment l'épaisseur et la nature du substrat contraignant.

Dans cette partie, nous allons étudier par simulation numérique les contraintes thermiques en considérant un silicium implanté, c'est-à-dire en rajoutant les défauts induits par l'implantation d'hydrogène dans le silicium. Nous verrons de quelle façon les contraintes thermiques générées dans le silicium après l'application d'un refroidissement évoluent en présence de ces défauts. Nous étudierons également l'influence du diamètre des défauts sur les contraintes menant au détachement de silicium, pour finalement proposer un mécanisme expliquant l'ensemble des régimes de détachement dans cette approche combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes thermiques.

### **III.2.1. Influence de la taille des fissures sur les contraintes générées dans le silicium**

Les simulations FEM des contraintes thermiques présentées ci-dessous ont été faites grâce au modèle numérique présenté dans le chapitre II. Modéliser numériquement l'évolution des contraintes thermiques pour l'ensemble d'une population de fissure est difficilement réalisable, du fait de la complexité du problème et des capacités limitées des moyens dont nous disposons pour la simulation. Afin de simplifier les calculs nous avons effectué des simulations 2D en considérant uniquement trois fissures de formes sphéroïdales aplaties et de dimensions similaires séparées les unes des autres par des distances variables. Ces fissures sont enfouies dans un substrat de silicium (111) de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur collé sur un substrat contraignant d'acier de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (cf. chapitre II, § III.3). L'épaisseur de la colle utilisée pour toutes les simulations étudiées est de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ . Les fissures sont situées à une profondeur  $h = 710 \text{ nm}$  ( $R_p$ ) de la surface collée du silicium. Les dimensions des fissures considérées sont les dimensions moyennes des cloques mesurées par profilomètre optique dans les échantillons recuits à 450 °C et à 550 °C (voir figure III-23).

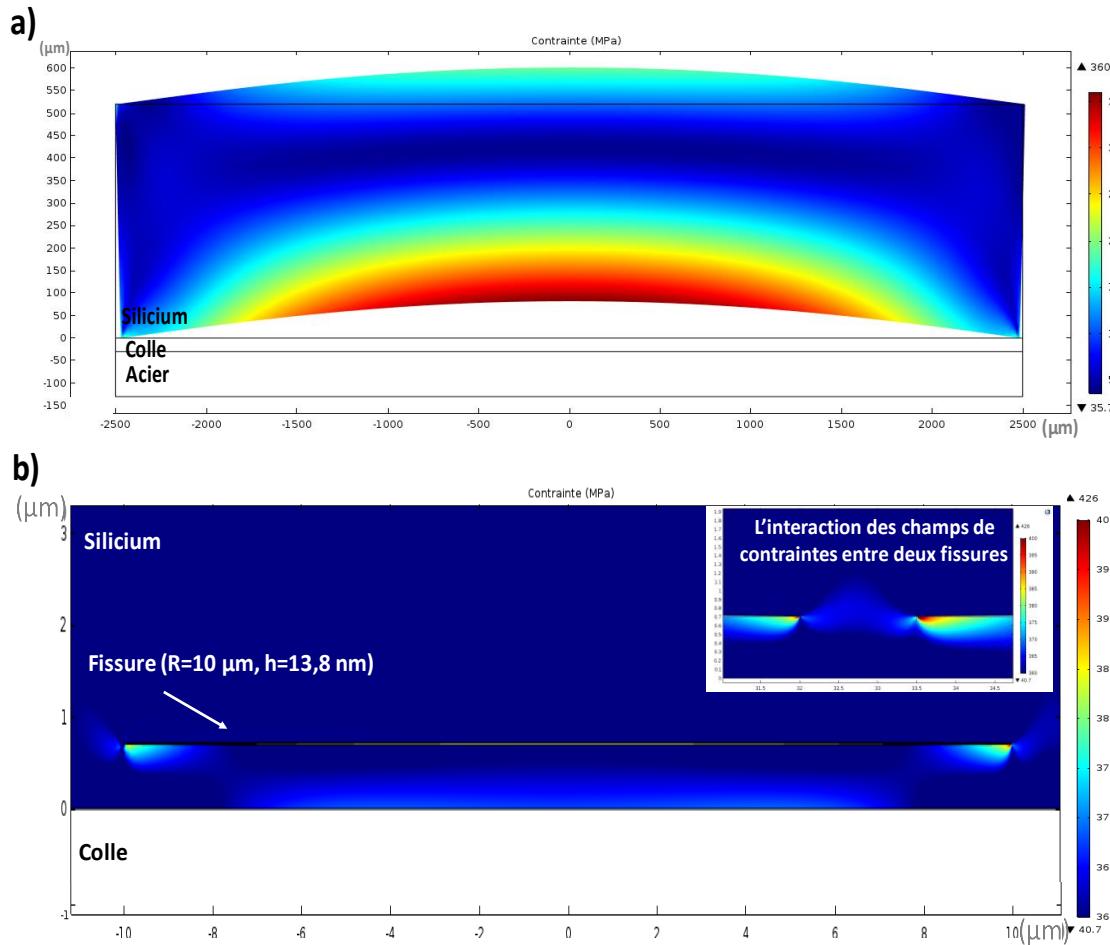
#### **III.2.1.a. Distribution des contraintes dans le silicium en présence des fissures**

Les cartographies 2D de la distribution des contraintes de Von Mises induites dans le silicium simulées avec et sans les fissures après l'application d'un refroidissement sont présentées respectivement dans les figures III-24.a et III-24.b. Les déplacements sont amplifiés d'un facteur 5.

Tout d'abord, nous pouvons voir que les distributions des contraintes induites dans le silicium ne sont pas similaires avec ou sans fissures. En effet, sans fissures nous retrouvons en figure III-24.a la même distribution des contraintes obtenue dans le cas d'une simulation 3D, présentée précédemment (cf. figure III-13, § II.1). Une relaxation de la contrainte est traduite par une courbure de l'assemblage après l'application du refroidissement, qui est principalement lié aux propriétés thermoélastiques et à la géométrie de la structure. Des contraintes maximales de l'ordre de 330 MPa sont obtenues dans le silicium à une profondeur proche de l'interface entre le silicium et la colle, elles décroissent au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'interface silicium/colle ( $Z = 0$ ) jusqu'à la surface libre ( $Z = 520\mu\text{m}$ ). Cependant, les contraintes trouvées ici restent faibles par rapport à celles obtenues dans le cas d'une simulation 3D.

Lorsqu'on rajoute les fissures dans le silicium, la distribution des contraintes et leurs intensités paraissent différentes. Après l'application du refroidissement, les contraintes sont plus importantes et se concentrent principalement en pointe de ces fissures. Ce comportement des contraintes est cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature sur la mécanique de la rupture par fissuration [28] [29] [30] [31]. C'est le cas par exemple du guidage de la fracture mécanique par laser utilisé dans plusieurs méthodes de détachement par contrainte induite [1] [2] [3] [4] [5], décrites précédemment (cf. chapitre I, § III.1.). En effet, pour initier et contrôler le détachement du silicium, un notch ou une entaille est créé à la profondeur souhaitée sur le bord du substrat de silicium à détacher avec un laser. Cela permet l'obtention de films de bonne qualité (moins rugueux) [32]. Des études numériques ont ainsi été faites pour déterminer l'influence de cette entaille sur la propagation de la fracture, en déterminant les contraintes menant au détachement du silicium fragilisé par laser [1] [2] [3] [4] [5]. Bouchard a par exemple [5], montré que le champ de contraintes est principalement concentré autour de la pointe de l'entaille, et que la fracture se propage là où les contraintes sont maximales, c'est-à-dire au point de l'entaille (au bord du substrat).

D'autre part, comme on peut le voir en figure III-24.b, plus les fissures sont proches les unes des autres plus leurs champs de contraintes peuvent se recouvrir. Ceci confirme les études faites sur l'implantation d'hydrogène en particulier sur la croissance des fissures par coalescence, qui montrent que lorsque plusieurs fissures sont suffisamment proches et leurs rayons suffisamment grands, leurs champs de contraintes peuvent se recouvrir et provoquer ainsi l'ouverture des surfaces qui les séparent [33] [26].



**Figure III-24 :** Cartographies de contraintes de Von Mises (MPa) induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement simulées (a) sans fissures et (b) avec fissures.

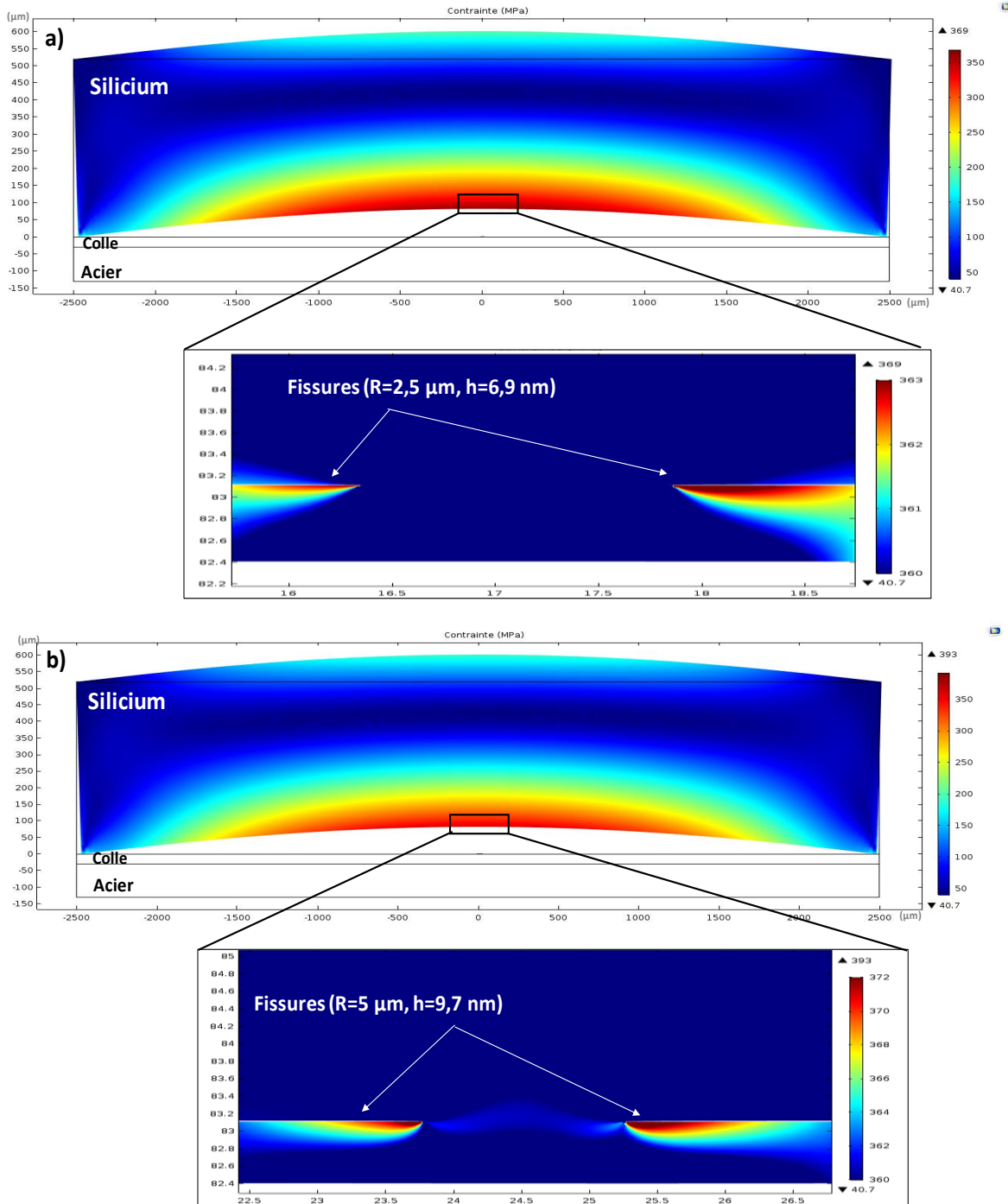
### III.2.1.b. Evolution de la distribution des contraintes dans le silicium en fonction de la taille des fissures

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la taille des fissures sur la distribution des contraintes induites dans le silicium après l'application du refroidissement, dans le but de comprendre le mécanisme de détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites en fonction de la température de recuit. Pour ce faire, des simulations des contraintes induites dans le silicium contenant des fissures de différentes dimensions ont été faites. Les dimensions de ces fissures sont les dimensions moyennes ( $\sim R=2.5 \mu\text{m}$ ,  $h=6.9 \text{ nm}$ ) et ( $\sim R=5 \mu\text{m}$ ,  $h=9.7 \mu\text{m}$ ) des cloques mesurées par profilomètre optique sur les échantillons recuits respectivement à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (voir figure III-23). Les cartographies 2D de la distribution des contraintes de Von Mises induites dans le silicium simulées pour différentes dimensions des fissures après l'application d'un refroidissement sont présentées respectivement dans les figures III-25.a et III-25.b.

Nous observons en figure III-25.a que la distribution des contraintes induites dans le silicium après le refroidissement est assez similaire à celle obtenue sans tenir compte des défauts dans le silicium (voir figure III-24.a). En plus, nous remarquons que des contraintes d'intensité de l'ordre de 360 MPa se trouvent à une profondeur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  de l'interface silicium/colle, et des contraintes maximales de l'ordre de 369 MPa autour des fissures situées à 710 nm de la surface collée de silicium sont obtenues, comme illustré sur la figure III-25.a. Ces valeurs des contraintes sont très proches, ce qui indique qu'une initiation de la fracture pourra se produire à une profondeur loin de la zone de défauts ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) lorsque le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  excède la ténacité du silicium  $K_{IC}$  [10]. On note que les intensités des contraintes sont faibles en raison de la simulation en 2D utilisée qui ne permet pas d'obtenir des valeurs des contraintes plus précises.

Ainsi, ce résultat obtenu ici pourrait expliquer les résultats expérimentaux obtenus de nos essais de détachement de silicium en fonction du traitement thermique qui montrent que le recuit à 450 °C ne permet pas le détachement à travers la zone fragilisée par les défauts d'implantation (voir figure III-20). Plus précisément, dans ce cas de recuit où le degré de fragilisant est insuffisant, les fissures formées sont de petites dimensions et/ou peu nombreuses, les contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application du refroidissement sont suffisantes pour provoquer le détachement de film épais de silicium, par conséquent l'effet des défauts peut alors être négligeable.

Par ailleurs, nous pouvons voir en figure III-25.b que lorsqu'en augmentant les dimensions des fissures, l'intensité des contraintes augmente aussi. De plus, la distribution des contraintes obtenue ici est différente à celle observée en figure III-25.a. Un maximum de contraintes de l'ordre de 393 MPa est obtenu, il se concentre principalement autour des fissures. Cela montre que plus les dimensions des fissures sont grandes plus les contraintes en pointes de ces fissures augmentent. Ainsi, le recouvrement des champs de ces contraintes peut être suffisant pour provoquer l'ouverture des surfaces qui les séparent, conduisant à une propagation de la fracture et donc au détachement d'une couche mince de silicium de 710 nm d'épaisseur. Ce résultat pourrait permettre de mieux comprendre le détachement obtenu pour un recuit de 550 °C (voir figure III-20).



**Figure III-25 :** Cartographies de contraintes de Von Mises (MPa) induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement simulées pour des fissures de dimensions (diamètre, hauteur) (a)  $\sim R = 2.5 \mu\text{m}$ ,  $h = 6.9 \text{ nm}$  et (b)  $\sim R = 5 \mu\text{m}$ ,  $h = 9.7 \mu\text{m}$ .

Pour conclure, dans cette partie nous avons effectué des simulations numériques pour étudier et déterminer les contraintes générées dans le silicium fragilisé par les défauts induits par l'implantation d'hydrogène. Particulièrement, la simulation FEM (2D) nous a permis d'estimer l'évolution de la distribution des contraintes induites dans le silicium avec et sans les fissures après l'application d'une trempe. Nous avons montré que plus la taille des fissures est grande plus les contraintes induites autour de celles-ci sont importantes. Cela permet ainsi de favoriser

le détachement d'une couche mince de silicium à une profondeur d'implantation de 710 nm. Cependant, il serait important de poursuivre ces études par des simulations 3D permettant de déterminer les contraintes menant au détachement du silicium après le refroidissement pour une population de défauts présentes dans la totalité de la zone implantée, et surtout permettant de définir plus précisément la profondeur à laquelle la fracture se produit.

Après avoir étudié l'influence de la taille des défauts induits par l'implantation d'hydrogène sur les contraintes, nous allons maintenant proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'ensemble des régimes de détachement du silicium obtenus en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes thermiques présentés dans ce travail de thèse (cf. chapitre II, § II.3.).

### **III.3. Mécanisme de détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites**

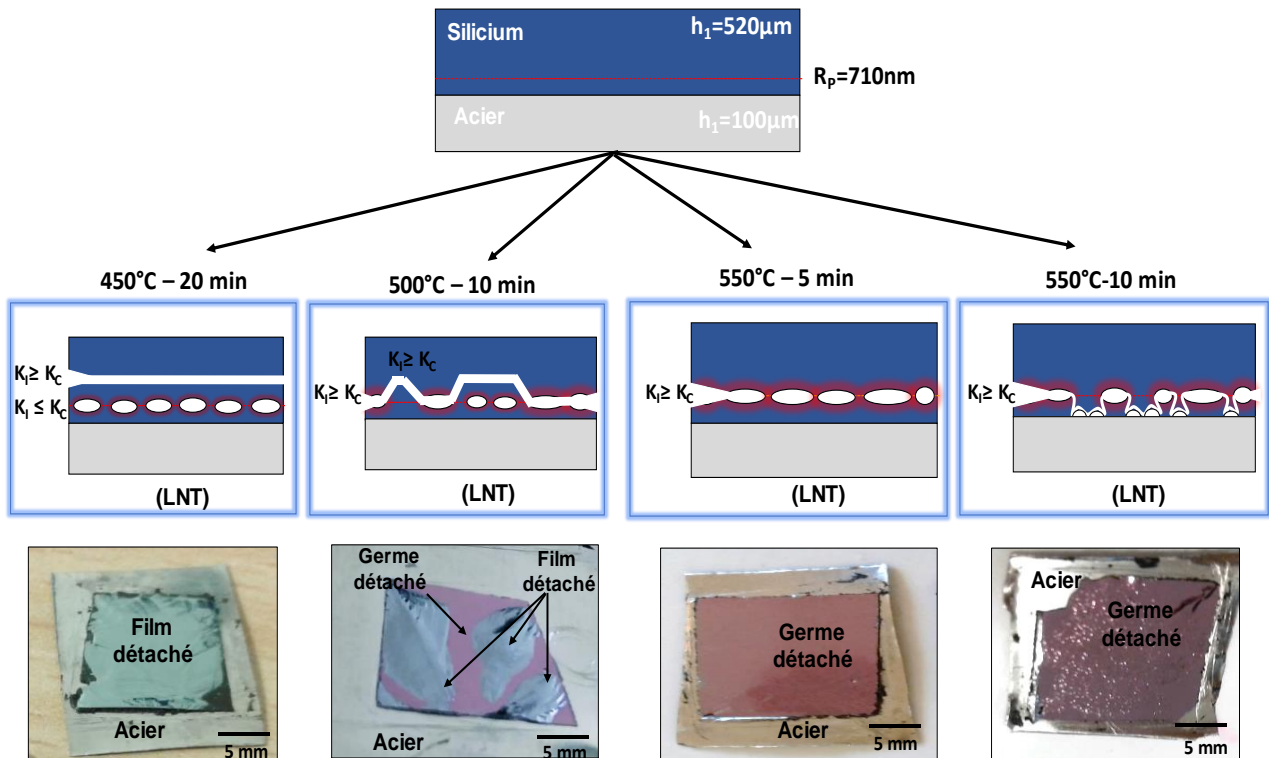
Nous avons vu précédemment que le procédé de détachement du silicium en combinant l'implantation d'hydrogène et les contraintes induites permet l'obtention des différents détachements des couches minces du silicium en fonction de la température de recuit (voir figure III-26) :

**Recuit à des températures basses ( $T_r \leq 450^\circ\text{C}$ ) :** ce degré de fragilisation est très faible pour permettre la croissance des microfissures de grandes tailles et nécessaires pour guider la fracture du silicium à la zone endommagée après la trempe. De ce fait, les contraintes thermiques appliquées sur le silicium après la trempe provoquent l'initiation de la fracture à une profondeur loin de la zone implantée (voir figure III-26). Cela conduit au détachement d'un film épais de silicium dont l'épaisseur dépend de plusieurs paramètres que nous avons étudiés dans le chapitre précédent, notamment l'épaisseur et la nature du substrat contraignant et l'épaisseur de la colle.

**Recuit à des températures supérieures ( $500^\circ\text{C} \leq T_r \leq 550^\circ\text{C}$ ) :** le recuit à cette gamme de température ne conduit pas à une fragilisation homogène de la surface totale implantée du silicium. Des zones fortement fragilisées et d'autres faiblement fragilisées coexistent. Cela conduit au détachement incomplet de la surface du silicium à la zone endommagée. Pour les zones faiblement fragilisées, des détachements ont été obtenus à des profondeurs loin de la zone implantée en raison des contraintes thermiques importantes appliquées sur le silicium après la trempe.

**Recuit inférieur à la limite de cloquage ( $T_r = 550^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$ ) :** à cette température de recuit, la fragilisation du silicium est suffisante pour provoquer le détachement total d'une couche ultra-mince du silicium à la profondeur implantée (voir figure III-26). En effet, les microfissures formées dans ce cas sont de grandes tailles et très proches les unes des autres, ce qui leur permet d'atteindre et de dépasser les pressions ou les contraintes critiques permettant de guider la fracture du silicium après la trempe.

**Recuit supérieur à la limite de cloquage ( $T_r = 550^\circ\text{C} - 10 \text{ min}$ )** : lorsque la fragilisation est très importante, le cloquage du substrat du silicium est systématiquement obtenu avant collage. Le détachement d'une couche ultra-mince de silicium est obtenu, mais la surface de celui-ci contient des petits trous (voir figure III-26).



**Figure III-26** : Représentation schématique des régimes de détachement de silicium en combinant l'implantation d'hydrogène à basse énergie et les contraintes thermiques en fonction de la température de recuit. LNT (Refroidissement dans l'azote liquide).

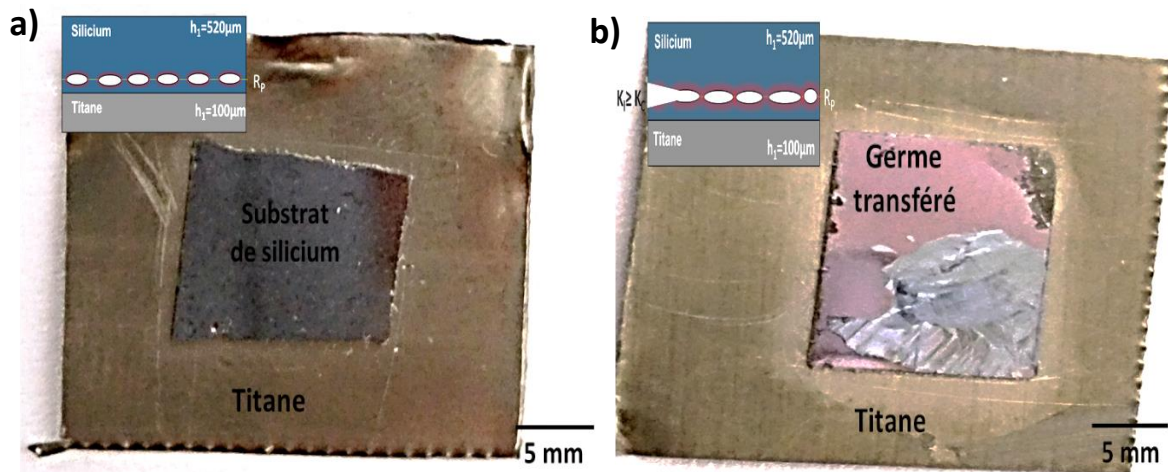
Par ailleurs, pour voir mieux l'impact de l'implantation d'hydrogène sur le détachement de silicium, nous avons fait des essais de détachement d'une couche ultra-mince de silicium en utilisant un substrat contraignant de titane au lieu d'acier, permettant d'appliquer des contraintes thermiques faibles dans le silicium. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, aucun détachement de silicium n'a été obtenu en utilisant le titane comme un matériau contraignant (cf. chapitre III § I.4). En effet, le titane présente un CDT très faible, générant ainsi des contraintes thermiques moins importantes dans le silicium. Ces contraintes ne sont donc pas suffisantes pour parvenir au détachement d'un film de silicium induit par contrainte thermique uniquement.

Des échantillons de silicium ont été implantés et recuits à différentes températures et collés sur le substrat contraignant de titane à l'aide d'une colle polymérique. Les résultats des essais de détachement d'une couche ultra-mince silicium pour différentes températures de recuit sont présentés sur la figure III-27.



Nous pouvons voir sur la figure que l'application d'un recuit à 450 °C n'entraîne aucun détachement de silicium après l'application du refroidissement, comme illustré sur la figure III-27.a. Ceci montre que les contraintes générées en pointe des défauts induits par l'implantation n'ont pas dépassées la résistance à la rupture de silicium pour provoquer la fracture. De plus, la très faible contrainte thermique induite dans le silicium après le refroidissement elle-même ne peut favoriser aucun détachement de silicium à une profondeur loin de la zone implantée.

En augmentant la température de recuit, une couche ultra-mince de silicium d'environ 710 nm a été détachée, ce qui indique que la fragilisation était suffisante pour développer des défauts dont les contraintes induites sont suffisantes pour entraîner la fracture. Cependant, le détachement de la couche ultra-mince n'a pas été obtenu sur toute la surface de l'échantillon. Une petite déviation de la ligne de fracture vers le silicium est observée (voir figure III-27.b).



**Figure III-27** : Résultats de détachements obtenus sur des échantillons implantés à 80 keV -  $5.10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> et recuits à (a) 450 °C -20 min et (b) 550 °C -5 min.

Cependant, d'après les études faites dans cette partie sur les mécanismes de détachement de silicium en combinant les défauts induits par l'implantation et les contraintes thermiques en fonction de la température de recuit, certaines questions restent encore sans réponses. Des études supplémentaires systématiques sont donc nécessaires afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de détachement du silicium. Par exemple, des études sur l'évolution des défauts d'implantation formés au sein du silicium après l'application d'une trempe, ainsi que des essais de détachement du silicium pour différentes températures de fracture doivent être réalisés.

Finalement, le procédé de détachement du silicium développé dans ce travail de thèse, basé sur la combinaison de l'implantation d'hydrogène à basse énergie et les contraintes thermiques, est une méthode prometteuse permettant d'obtenir des couches ultra-minces de silicium d'épaisseurs souhaitées (de quelques centaines de nanomètres) en appliquant un recuit thermique approprié. Dans le chapitre suivant, les films détachés du silicium par les méthodes étudiées dans ce chapitre seront utilisés pour évaluer leur qualité et valider leurs propriétés électriques pour des applications photovoltaïques.

## Conclusion du chapitre

L'objectif principal de ce chapitre a été d'étudier le détachement du silicium par les deux procédés : contraintes induites « Controlled-Spalling » et contraintes induites guidées par implantation d'hydrogène. Des études expérimentales ainsi que numériques ont été faites, afin d'optimiser les conditions permettant le détachement des films de silicium de bonne qualité et de prédire la profondeur de détachement du silicium.

Nous avons dans un premier temps étudié les contraintes induites dans le silicium non implanté, en utilisant le modèle analytique développé dans cette étude. Nous avons pu déterminer les contraintes thermiques générées dans l'épaisseur de silicium après l'application d'un refroidissement et prédire qualitativement la profondeur maximale de la relaxation de ces contraintes en fonction de différents paramètres à savoir : la nature et l'épaisseur du substrat contraignant et l'épaisseur du substrat de silicium.

Nous avons ainsi vu qu'il existe une fenêtre d'épaisseur du substrat contraignant (entre ~50 et 200  $\mu\text{m}$ ) pour produire le détachement de silicium, tandis qu'une épaisseur trop faible (< 50  $\mu\text{m}$ ) ou trop élevée (> 500  $\mu\text{m}$ ) ne permet pas l'application de contraintes thermiques suffisantes pour obtenir le détachement d'un film de silicium. En effet, plus le substrat contraignant est épais plus sa rigidité est grande et le chargement thermique  $\Delta T$  appliqué sur le système n'est pas suffisant pour générer des forces permettant la courbure du système et donc le détachement du silicium. D'autre part, nous avons montré que l'augmentation de l'épaisseur du substrat contraignant permet d'obtenir des films de silicium plus épais (entre ~ 50-200  $\mu\text{m}$ ). Plus l'épaisseur du substrat contraignant est faible, plus les contraintes appliquées sur le silicium seront importantes pour pouvoir permettre le détachement de couches très fines de silicium.

Nous avons ainsi vu que le détachement d'un film de silicium par le procédé « Controlled-Spalling » est d'autant plus efficace que la différence de coefficient CDT entre le silicium et le substrat contraignant est important. Ce résultat suggère que la nature du matériau contraignant peut contrôler le détachement de silicium, et permet notamment d'obtenir des films de silicium de différentes épaisseurs entre 90 et 120  $\mu\text{m}$ .

La deuxième partie de ce chapitre a été dédiée à la simulation FEM du procédé « Controlled-Spalling », c'est-à-dire des contraintes thermiques menant à la fracture du silicium après l'application d'un refroidissement. Nous avons utilisé les simulations FEM afin de prendre en considération les effets de la relaxation de la colle (utilisée pour assembler le silicium sur le substrat contraignant) sur les contraintes induites dans le silicium pour prédire les profondeurs de détachement du silicium. Nous avons ainsi étudié par simulation FEM ainsi qu'expérimentalement l'effet de l'épaisseur de la colle sur le détachement des films du silicium. Nous avons vu que la prise en compte de la colle dans les simulations numériques permet d'obtenir de meilleurs résultats par rapport au modèle analytique. Les profondeurs de détachement du silicium obtenues par le modèle numérique sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons ainsi montré que la colle est un facteur dont il faut tenir compte pour obtenir un détachement total du film de silicium. Une modification de l'épaisseur de la colle peut permettre

d'optimiser le détachement du silicium, ainsi que de contrôler l'épaisseur du film détaché. En effet, nous avons montré que les contraintes induites dans le silicium se relaxent à des profondeurs plus élevées de  $\sim 50$  à  $160 \mu\text{m}$  en augmentant l'épaisseur de la colle de  $\sim 100$  à  $900 \mu\text{m}$ . C'est la première fois, à notre connaissance, qu'un tel résultat est obtenu. De plus, le détachement du silicium apparaît impossible pour des épaisseurs de colle supérieures à  $900 \mu\text{m}$ . L'augmentation de l'épaisseur de la colle permet de réduire les contraintes générées dans le silicium après l'application d'un refroidissement. Ainsi, plus l'épaisseur de la colle est importante plus elle absorbe les contraintes thermiques induites après l'application du refroidissement.

Concernant le détachement du silicium par la méthode de la contrainte induites guidée par implantation d'hydrogène, nous avons vu que cette méthode conduit au détachement d'un film épais ou bien d'une couche ultra-mince de silicium en fonction de la température de recuit post-implantation et des contraintes thermiques, appliquées sur le silicium fragilisé après la trempe. Les caractérisations expérimentales et les simulations FEM présentées dans ce chapitre nous ont permis de proposer un mécanisme expliquant ces résultats de détachement de silicium en fonction de la température de recuit subie par le silicium avant le collage.

Pour un recuit à  $550^\circ\text{C}$  et pour un temps inférieur à la limite du cloquage, le degré de fragilisation est important. Les défauts formés dans la zone implantée sont de grandes tailles et très proches les uns des autres. Les contraintes générées autour des pointes de ces défauts après l'application de la trempe sont ainsi suffisantes pour provoquer la fracture au niveau de la profondeur d'implantation. Ainsi, une couche ultra-mince de silicium d'épaisseur souhaitée est obtenue. La surface de la couche détachée est d'excellente qualité et sans cloquage.

## Références

- [1] Dross F, Robbelein J, Vandeveld B, Van Kerschaver E, Gordon I, Beaucarne G and Poortmans J, «Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films,» *Appl. Phys. A* 89 149, (2007).
- [2] Bellanger P, Bouchard P O, Bernacki M and Serra J, «Room temperature thin foil SLIM-cut using an epoxy paste: experimental versus theoretical results,» *Mater. Res. Express* 2, 046203 (2015).
- [3] Swoboda M, Beyer C, Rieske R, Drescher W and Richter, «Laser Assisted SiC Wafering Using COLD SPLIT,» *J Mat. Sci. Forum* 897 403 (2016).
- [4] Schoenfelder S, Breitenstein O, Rissland S, De Donno R and Bagdahn J, «Kerfless wafering for silicon wafers by using a reusable metal layer,» *Energy Procedia* 38 942 – 949 (2013).
- [5] Bouchard P O, Bernacki M and Parks D M, «Analysis of stress intensity factors and T-stress to control crack propagation for kerf-less spalling of single crystal silicon foils,» *Com. Mat. Science* 69 243 (2013).
- [6] Nabil Daghbouj, «Ion implantation of hydrogen and helium at low energy in monocrystalline silicon,» *Thèse de doctorat, université de Toulouse* (2016).
- [7] Timothee Pingault, «Etude pionnière combinant l'implantation d'hydrogène et la fracture induite par contrainte pour le détachement de couches ultra-minces de silicium pour le photovoltaïque,» *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, (2016).
- [8] Shay Reboh , «Defect engineering in H and He implanted Si,» *Phd thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil, Université de Poitiers - France* (2008).
- [9] T.L. Anderson, «FRACTURE MECHANICS Fundamentals and Applications,» *Taylor & Francis Group, the academic division of T&F Informa plc* (2005).
- [10] Irwin G.R, «Fracture, in Handbuch der Physik,» *Vol. 6, p. 551, Springer-Verlag, Berlin*, (1958).
- [11] Bagdahn J, «Festigkeit und Lebensdauer direkt gebondeter Siliziumwafer unter mechanischer Belastung,» *Phd Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, (2000).
- [12] Huntsman, «Araldite: General Purpose Adhesives,» *[En ligne]. Available: [http://www.maxepoxi.com.br/pdf/adesivos\\_sortimento\\_usa.pdf](http://www.maxepoxi.com.br/pdf/adesivos_sortimento_usa.pdf).*
- [13] «Physical properties of Silicon (Si),» *[En ligne]. Available: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/index.html>.*
- [14] Alhomoudi I A, «Comparative analysis of modeling and experiments to study spalling process in Si wafers,» *AIP Advances* 7, 035009 (2017).
- [15] Cassi A. Sweet, Kevin L. Schulte, John D. Simon, Myles A. Steiner, Nikhil Jain, David L. Young, Aaron J. Ptak, and Corinne E. Packard, «Controlled exfoliation of (100) GaAs-based devices by spalling fracture,» *Applied Physics Letters* 108, 011906 (2016).
- [16] Hervé Oudin, «Méthode des éléments finis,» *Engineering school. Ecole Centrale de Nantes, pp.63,(2008)*.
- [17] Manet, Vincent, « La Méthode des Éléments Finis: vulgarisation des aspects mathématiques et illustration de la méthode,» *[En ligne]. Available: <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00763690>.*
- [18] M. Argoud, «Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères,» *Thèse de doctorat, Université de Grenoble*, (2012).
- [19] M. Bruel, B. Aspar, A.-J. Auberton-Hervé, «Smart-cut: A new silicon on insulator material technology based on hydrogen implantation and wafer bonding,» *Jpn. J. App. Phys*, 36, 1636-1641, (1997).
- [20] «Site internet de Soitec,» *[En ligne] Available: [http:// www.soitec.com](http://www.soitec.com).*
- [21] Darras, F-X, «Precipitation et contrainte dans le silicium implanté par hydrogène,» *Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier* (2015).
- [22] Nabil Daghbouj, «Ion implantation of hydrogen and helium at low energy in monocrystalline silicon,» *Thèse de doctorat, université de Toulouse* (2016).

- [23] Timothee Pingault, «Etude pionnière combinant l'implantation d'hydrogène et la fracture induite par contrainte pour le détachement de couches ultra-minces de silicium pour le photovoltaïque,» *Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2016)*.
- [24] B. Terreault, «Hydrogen blistering of silicon: Progress in fundamental understanding,» *Physica Status Solidi a*, vol. 204, pp. 2129-2184, (2007).
- [25] Alexandre Giguère and Bernard Terreault, «Hydrogen blistering of silicon: Effect of implantation temperature, isotope dependence, and key role of dynamic annealing,» *Journal of Applied Physics* 102, 106106 (2007).
- [26] Jean-Daniel Penot, Damien Massy, François Rieutord, Frederic Mazen, Shay Reboh, Florence Madeira, Luciana Capello, Didier Landru, and Oleg Kononchuk, «Development of microcracks in hydrogen-implanted silicon substrates,» *J. Appl. Phys.* 114, 123513 (2013).
- [27] L.-J. Huang, Q.-Y. Tong, Y.-L. Chao, T.-H. Lee, T. Martini et U. Gösele, «Onset of blistering in hydrogen-implanted silicon,» *Appl. Phys. Lett.*, 74, 7, (1999).
- [28] Awani Bhushan, S.K. Panda, «Study of Fracture Parameter Using COMSOL-multiphysics For Curved Cracked Bimodular Flexural Specimen,» *Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference in Bangalore, (2016)*.
- [29] Helezi Zhou, Hong-Yuan Liu, Kunkun Fu , Hong Yuan , Xusheng Du and Yiu-Wing Mai , «Numerical Simulation of Failure of Composite Coatings due to Thermal and Hygroscopic Stresses,» *Coatings* 2019, 9, 243; doi:10.3390/coatings9040243.
- [30] Azar, A.S., Holme, B., Nielsen, O., «Effect of Sawing Induced Micro-Crack Orientations on Fracture Properties of Silicon Wafers,» *Engineering Fracture Mechanics* (2016).
- [31] T.-S. Cao, «Numerical simulation of 3D ductile cracks formation using recent improved Lode-dependent plasticity and damage models combined with remeshing,» *International Journal of Solids and Structures* 51, 2370–2381,(2014).
- [32] Felix Kaule,Marko Swoboda, Christian Beyer, Ralf Rieske, Anas Ajaj, Wolfram D. Drescher,Stephan Schoenfelder, and Jan Richter, «Laser-assisted spalling of large-area semiconductor and solid state substrates,» *MRS Communications* (2018).
- [33] S. Personnic, K.K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, Nikolay Cherkashin, et al., «Impact of the transient formation of molecular hydrogen on the microcrack nucleation and evolution in H-implanted Si (001),» *Journal of Applied Physics, American Institute of Physics,103 (2), pp.23508-1-23508-9, (2008)*.

## Chapitre IV

# Caractérisation des films ultra-minces de silicium détachés par « Controlled- Spalling » et réalisation de cellules solaires

## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>142</b>
<b>I. Mesure de contraintes résiduelles dans les films de silicium par spectroscopie Raman.....</b>	<b>142</b>
I.1. Résultats et discussion .....	143
I.1.1. Effet de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier .....	144
I.1.2. Effet de la nature du substrat contraignant .....	146
<b>II. Etat de surface des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling ».....</b>	<b>148</b>
II.1. Aspect général des surfaces post-fractures .....	148
II.2. Rugosité des surfaces post-fracture .....	150
II.3. Mécanisme de propagation de la fracture dans le silicium .....	151
II.3.1. Mécanisme de formation des motifs.....	151
II.3.2. Vitesse de propagation de la fracture .....	153
II.4. Etude de la rugosité et de la qualité cristalline des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling ».....	157
II.4.1. Effet de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier sur la rugosité des films détachés	157
II.4.2. Effet de la nature du substrat contraignant sur la rugosité des films détachés .....	158
<b>III. Fabrication des cellules solaires à l'aide de substrats ultra-minces détachés .....</b>	<b>161</b>
III.1. Procédé de fabrication des cellules solaires .....	161
III.1.1. Echantillons utilisés .....	161
III.1.2. Procédé de fabrication.....	161
III.2. Résultats et discussions .....	163
<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>165</b>
<b>Références.....</b>	<b>167</b>

## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le procédé « Controlled-Spalling » permet le détachement des films minces de silicium de différentes épaisseurs, en contrôlant différents paramètres tels que l'épaisseur et la nature du substrat contraignant. Nous avons montré que l'épaisseur du film détaché varie en fonction des contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application d'une trempe. Plus les contraintes thermiques sont importantes, et plus l'épaisseur moyenne du film détaché est faible entre quelques dizaines et une centaine de micromètres.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de ces contraintes thermiques sur l'état de la surface des films détachés et d'évaluer leur qualité pour des applications photovoltaïques.

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats des mesures par spectroscopie Raman de l'état des contraintes résiduelles dans les films détachés de silicium pour différentes conditions de détachement, à savoir l'épaisseur et la nature du substrat contraignant. Dans un second temps, la morphologie des surfaces post-fracture des films détachés sera étudiée, dans le but de déterminer quels sont les mécanismes mis en jeu lors de la fracture. Nous verrons ensuite quelles sont les pistes explorées afin d'améliorer la rugosité des films détachés. Enfin, pour évaluer la qualité de ces films pour des applications photovoltaïques, nous présenterons les résultats des cellules solaires réalisées à base de ces derniers.

### I. Mesure de contraintes résiduelles dans les films de silicium par spectroscopie Raman

Nous avons vu que le procédé « Controlled-Spalling » consiste à coller sur le silicium un film contraignant aux propriétés différentes. Le détachement du silicium se produit par l'induction d'une forte contrainte thermique, générée par la différence des propriétés thermiques et élastiques entre le silicium, la colle et le substrat contraignant après l'application d'un refroidissement. Après le détachement, des contraintes vont rester dans le film de silicium sous forme de contraintes résiduelles. Ce sont en fait des contraintes qui subsistent dans un matériau après que la charge les induisant ait été retirée (e.g. traitements thermiques, forces externes, déformations inélastiques) [1] [2]. Dans notre étude, la détermination de ces contraintes résiduelles est un aspect important afin d'évaluer la qualité des films de silicium détachés. Il existe de nombreuses techniques pour mesurer les contraintes résiduelles et de déformation élastique de la matière, notamment la diffraction de rayons X [3] [4] et la spectroscopie Raman [5] [6]. La quasi-totalité de ces techniques caractérise la déformation des matériaux cristallins, et permet ainsi d'en déduire leur état de contrainte en utilisant la loi de Hooke [7], présentée précédemment (chapitre I). Dans le cadre de cette thèse, c'est la spectroscopie Raman qui a été utilisée afin de mesurer les contraintes résiduelles dans les films de silicium après détachement.

## I.1. Résultats et discussion

La figure IV-1 montre deux cartographies Raman réalisées sur un film détaché de silicium (figure IV-1.c) et sur son négatif (reste du substrat après détachement) (figure IV-1.d). Le film est obtenu en considérant d'abord un substrat contraignant d'acier avec une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . Notons tout d'abord que les cartographies en intensité  $I$  et en largeur ne seront pas détaillées. Dans cette étude, nous examinerons seulement les cartographies en contraintes calculée grâce à l'équation suivante (cf. chapitre II, § I.3.1).

$$\sigma = -435. \Delta\omega \quad (\text{MPa}) \quad (\text{IV. 1})$$

avec  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) le décalage en fréquence mesuré par rapport à un silicium de référence non contraint de fréquence  $\omega_0 = 520.5 \text{ cm}^{-1}$  (voir les figures IV-1.e et IV-1.f). Rappelons que lorsque :

- $\Delta\omega > 0$  : contraintes résiduelles en compression (décalage du spectre vers les grandes fréquences)
- $\Delta\omega < 0$  : contraintes résiduelles en tension (décalage du spectre vers les faibles fréquences)

Les cartographies montrent majoritairement la présence de contraintes en compression dans le film détaché et son négatif, ce qui est cohérent avec les résultats issus de la simulation (cf. chapitre III, § II.1). On note que les surfaces scannées du film et de son négatif ne sont pas les mêmes. Les contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement et permettant son détachement sont généralement en compression. Il semble que de très petites zones de tension apparaissent également, ce qui indique que le film et son négatif sont légèrement tendus. Ainsi, nous observons que les contraintes résiduelles sont assez homogènes et ont majoritairement les mêmes intensités dans le film et son négatif.

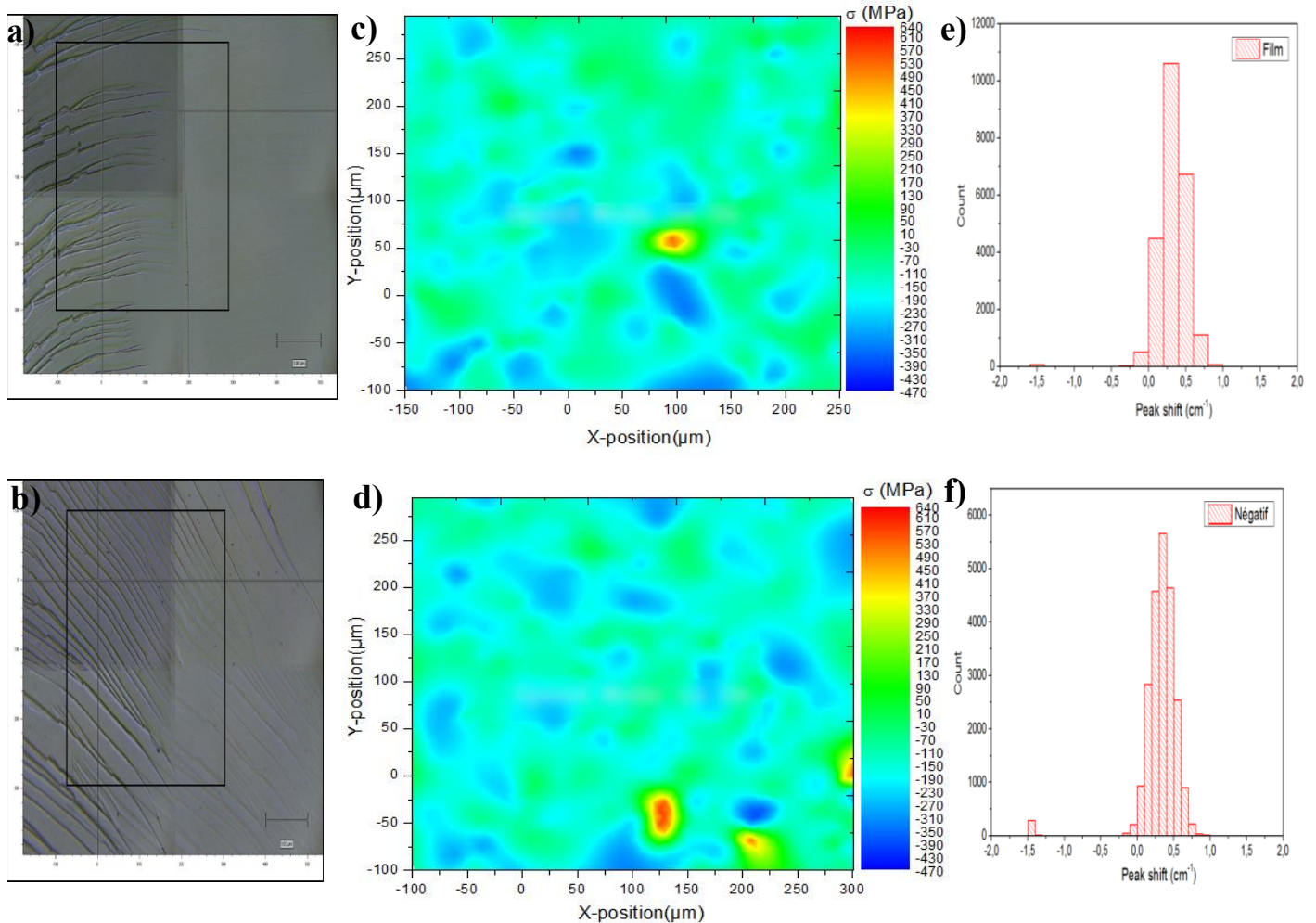
Par ailleurs, nous observons en figure IV-1.c que le maximum de la contrainte de compression est de l'ordre de -470 MPa après relaxation, ce qui indique que les contraintes réelles générés dans le silicium lors du refroidissement et engendrant son détachement sont supérieures à cette valeur. Ces contraintes sont plus importantes que celle calculées par simulation ( $\sigma_{\text{max}} \sim -350$  MPa). Ceci peut être attribué : d'une part aux caractéristiques thermiques des matériaux étudiés en particulier de la colle, et aux propriétés internes du silicium (i.e. l'homogénéité, la rigidité, la géométrie et les défauts préexistants).

Pour les simulations numériques, nous considérons que les matériaux utilisés sont parfaits, homogènes et ne contiennent pas des défauts. Le collage est également considéré homogène et parfait.

D'autre part, le maillage de la structure considérée dans le modèle numérique ne semble toutefois pas suffisant pour obtenir des résultats plus précis. Cependant, l'utilisation d'un maillage plus fin demande plus de ressources informatiques, malheureusement, nous n'avons pas pu l'optimiser dans cette étude.



Des états similaires de contraintes résiduelles ont déjà été observés [5] [8] [9] Pour des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling » en considérant le nickel comme un matériau contraignant, StephenW Bedell et al. [10] ont montré par des mesures en spectroscopie Raman des décalages moyens en fréquence  $\Delta\omega = 2.4 \text{ cm}^{-1}$  positifs dans les films détachés, ce qui correspond à un état de contraintes en compression. Pierre Bellanger et al. [11] ont observé que des contraintes moins importantes de tension ( $\sigma_{\max} \sim 100 \text{ MPa}$ ) et de compression ( $\sigma_{\max} \sim -100 \text{ MPa}$ ) apparaissent dans le film de silicium après détachement par le procédé « Slim-Cut ». Ils ont également observé que le film semble surtout comprimé plus que tendu.



**Figure IV-1 :** (a), (b) Vues optiques des zones analysées par spectroscopie Raman pour respectivement un film du silicium après détachement et son négatif ; (c), (d) Cartographies des contraintes résiduelles correspondantes et (e), (f) Distributions des décalages en fréquence  $\Delta\omega$ .

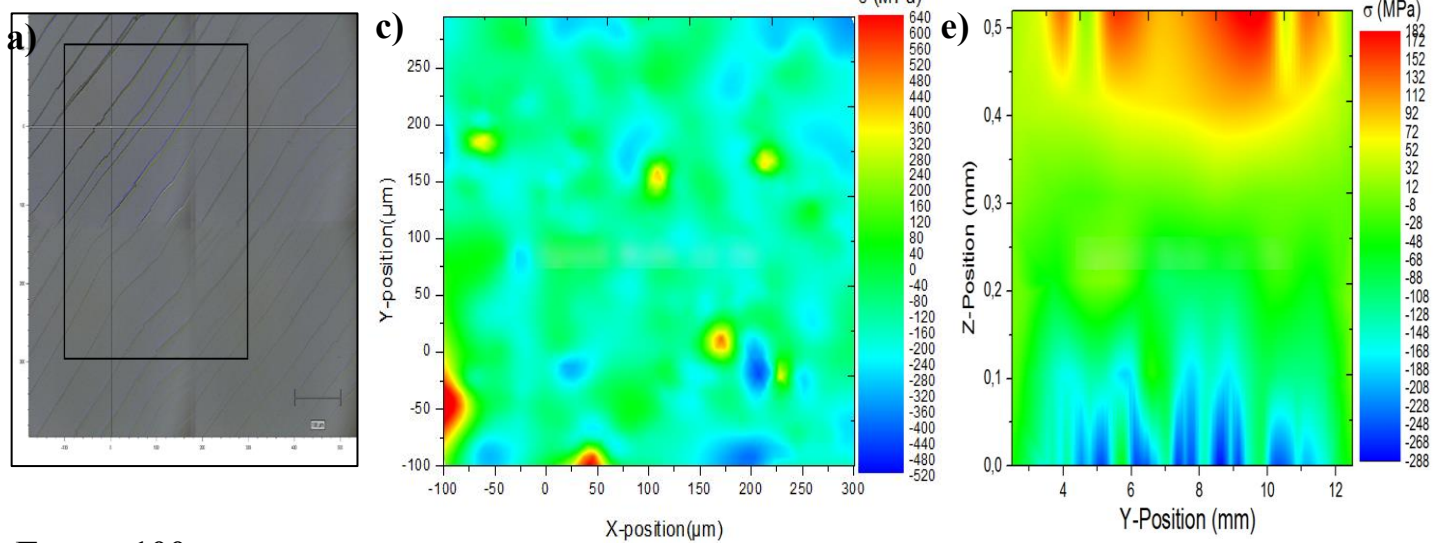
### I.1.1. Effet de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier sur l'évolution des contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement. Les résultats des mesures de contraintes résiduelles dans les films détachés en utilisant deux

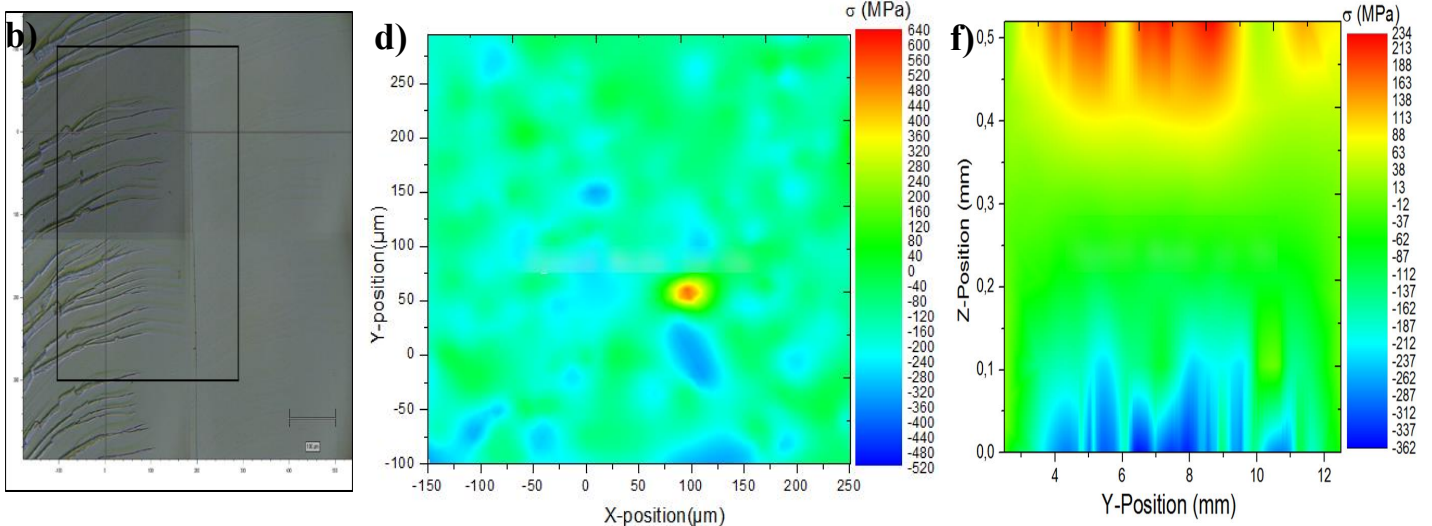
substrats d'acier de différentes épaisseurs (100  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ ) sont présentés dans la figure IV-2. Ces mesures expérimentales sont mises en parallèle avec des résultats issus des simulations FEM de la distribution des contraintes générées dans tout le substrat du silicium. Il faut donc comparer uniquement les contraintes générées à la profondeur du détachement de silicium.

On observe des cartographies des contraintes résiduelles quasiment comparables dans les films obtenus pour les deux épaisseurs du substrat d'acier. En outre, nous observons en figures IV-2.c. et IV-2.d. que les intensités des contraintes résiduelles présentées dans les deux films après relaxation sont plus importantes que celles calculées dans le silicium par simulation (voir les figures IV-2.e et IV-2.f).

$E_{\text{acier}} = 50 \mu\text{m}$



$E_{\text{acier}} = 100 \mu\text{m}$



**Figure IV-2 :** (a), (b) Vues optiques des zones analysées des films détachés en utilisant respectivement un substrat contraignant d'acier de 50  $\mu\text{m}$  et de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ; Cartographies des contraintes correspondantes (c), (d) mesurées expérimentalement et (e), (f) simulées dans le silicium.

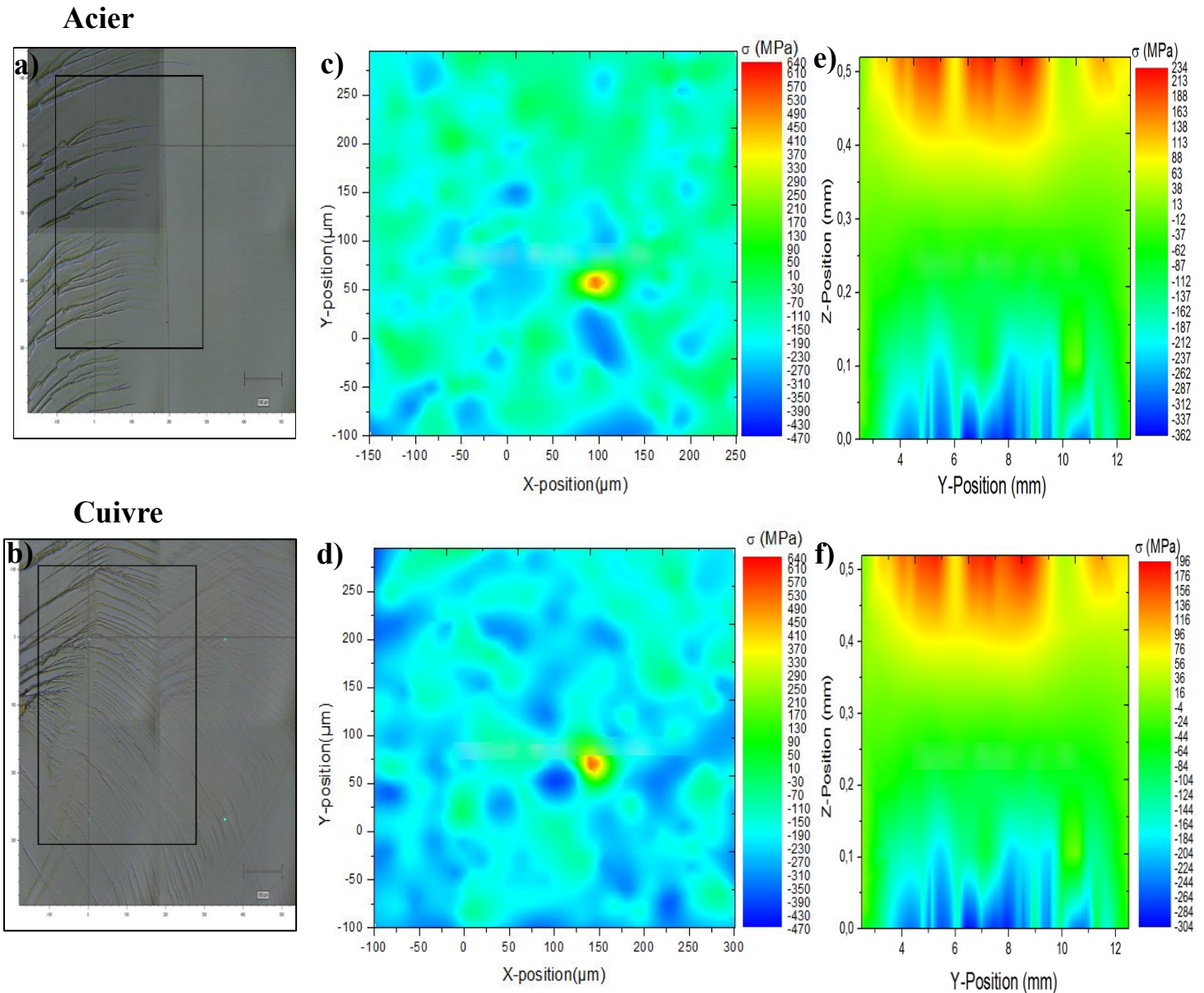
D'autre part, nous remarquons sur les cartographies que l'intensité des contraintes résiduelles dans le film de silicium diminue quand l'épaisseur du substrat contraignant d'acier augmente. Cela indique que les contraintes générées dans le silicium lors du refroidissement et permettant son détachement sont plus importantes quand l'épaisseur du substrat contraignant est faible (voir les figures IV-2.c et IV-2.d). Ces résultats vont dans le même sens que les résultats obtenus dans notre étude et ceux issus de la littérature [10] [12] [13]. D'après les résultats des simulations, nous avons vu que la contrainte à la rupture du silicium est d'autant plus importante que l'épaisseur de substrat d'acier est faible (pour des épaisseurs comprises entre 40 et 300  $\mu\text{m}$ ) (cf. chapitre III, § I.3).

### **I.1.2. Effet de la nature du substrat contraignant**

Nous avons également étudié la variation des contraintes résiduelles dans les films détachés en fonction de la nature du substrat contraignant. Les mesures Raman ont été réalisées sur des films obtenus en utilisant deux matériaux contraignants de différentes propriétés thermiques et élastiques (coefficients de dilatation thermique (CDT) et module de Young) : l'acier ( $E= 193$  GPa,  $\alpha= 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et le cuivre ( $E= 110$  GPa,  $\alpha= 16.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV-3 et sont mis en parallèle avec des résultats issus de la simulation FEM des contraintes induites dans le silicium. On remarque que le film détaché en utilisant l'acier est plus en tension que celui détaché en utilisant le cuivre.

De plus, on observe sur les cartographies expérimentales que les contraintes résiduelles dans les films sont plus importantes en augmentant le CDT et le module de Young du matériau contraignant (voir les figures IV-3.b et IV-3.c). Ceci indique que les intensités des contraintes thermiques générées dans le silicium en utilisant l'acier, lors du refroidissement, sont supérieures à celles induites par le cuivre. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de simulation FEM (voir les figures IV-3.e et IV-3.f). L'influence des valeurs du CDT et du module de Young sur les contraintes induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement avait été étudiée et discutée dans la partie I.4 du chapitre précédent. Nous avons vu que les contraintes thermiques induites dans le silicium sont d'autant plus importantes que la différence de CDT entre celui-ci et le matériau contraignant est importante. Cela est dû au fait que la courbure résultante de la structure augmente avec la différence de CDT (cf. chapitre III, § I.4), permettant ainsi d'augmenter les contraintes induites dans le silicium, et donc de favoriser son détachement.

Les mesures en spectroscopie Raman nous ont permis de déterminer directement et précisément les contraintes résiduelles dans les films après détachement. Bien que le détachement d'un film de silicium se produise par la relaxation des contraintes thermiques induites dans le silicium lors du refroidissement, les mesures Raman ont montré que des contraintes plus ou moins importantes restent quand même dans les films détachés après relaxation. Ces contraintes sont supérieures à celles simulées.



**Figure IV-3 :** (a), (b) Vues optiques des zones analysées des films détachés en utilisant respectivement un substrat contraignant d'acier et de cuivre ; Cartographies des contraintes correspondantes (c), (d) mesurées expérimentalement et (e), (f) simulées dans le silicium.

Pour finir, nous avons étudié dans cette partie l'influence de l'épaisseur et de la nature du substrat contraignant sur les contraintes résiduelles dans les films détachés. Un relativement bon accord entre les mesures expérimentales et celles issues de la simulation FEM a été obtenu. Les contraintes dans les films du silicium après détachement sont d'autant moins importantes que l'épaisseur du substrat contraignant est importante et le coefficient de dilatation thermique et le module de Young sont faibles.

Nous allons à présent nous intéresser à l'état de surface des films du silicium détachés pour différentes conditions, dans le but de déterminer quels sont les mécanismes mis en jeu lors de la fracture. Nous étudierons l'influence de l'épaisseur et de la nature du substrat contraignant

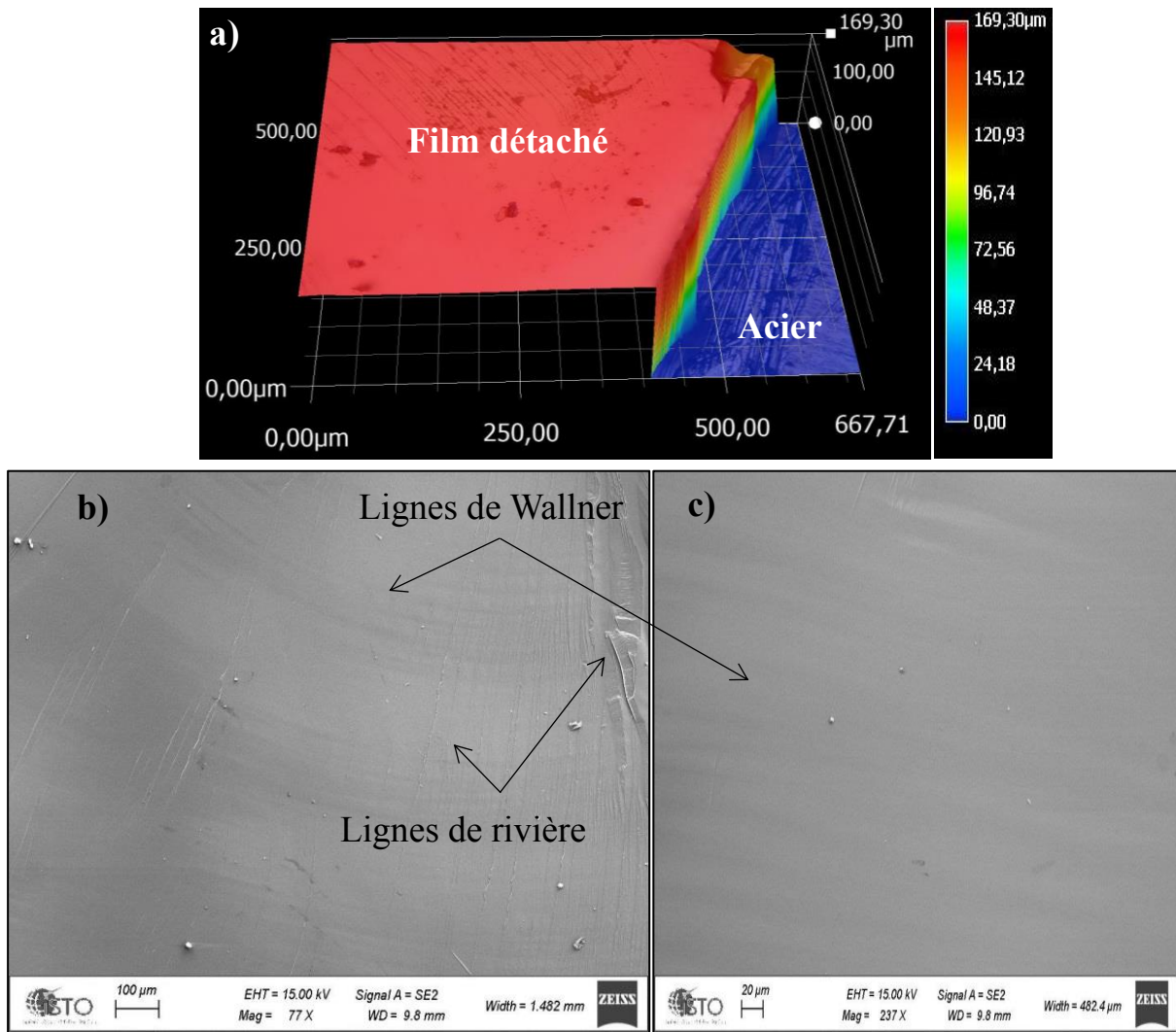
sur la déviation de la fracture, afin de proposer des pistes d'amélioration la rugosité et de la qualité cristalline des films détachés.

## **II. Etat de surface des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling »**

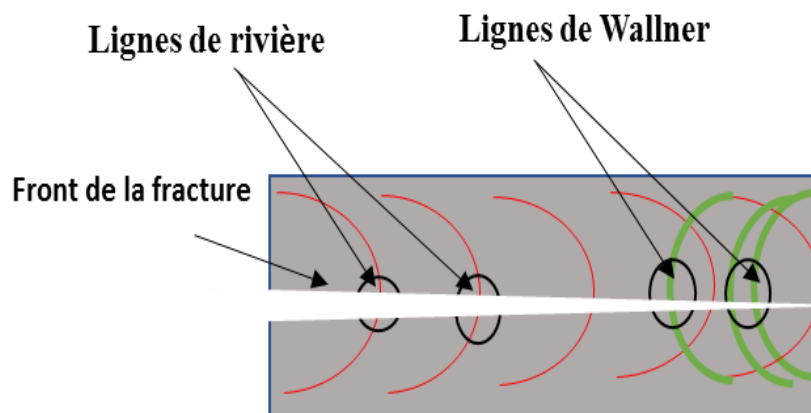
Dans ce paragraphe, nous allons voir quel est l'aspect des films de silicium (111) obtenus après détachement par le procédé « Controlled-Spalling », pour différentes conditions de détachement, à savoir l'épaisseur et la nature du substrat contraignant. Nous verrons notamment quelle est l'influence des contraintes thermiques induites dans le silicium sur la vitesse de la propagation de fracture ainsi que sur la rugosité des films détachés.

### **II.1. Aspect général des surfaces post-fractures**

Les surfaces post-fractures ont été observées par MEB et par microscope optique numérique, comme montré sur la figure IV-4 pour un film détaché en utilisant un substrat contraignant d'acier de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Comme on peut le voir sur la figure IV-4.a, l'épaisseur du film détaché n'est cependant pas très homogène. La surface du film détaché n'est pas non plus homogène et lisse. Des motifs circulaires ainsi que rectilignes sont présents sur la surface du film après la fracture, comme illustré sur les figures IV-4.b et IV-4.c. Cet aspect est similaire à ce qui a déjà été observé auparavant par de nombreuses études [14] [15] [16]. Il a été montré que les motifs circulaires ou lignes de Wallner sont dus à l'interaction entre le front de fracture en mouvement et les ondes acoustiques transversales émises par la fracture et réfléchies par les bords d'échantillon [17]. Ce type de motifs est aussi connu sous le nom de « zone miroir » car il présente une très faible rugosité. Ils ne sont pas visibles à l'oeil nu. En revanche, les motifs rectilignes ou lignes de rivière sont dus à l'interaction entre le champ de contrainte en pointe de fracture et les ondes élastiques transversales émises par la fracture à des vitesses très importantes (voir la figure IV-5) [18]. Par ailleurs, d'autres études ont montré que ce type de motifs semble être propre à la discontinuité de la propagation de la fracture, qui est liée principalement à l'inhomogénéité des contraintes menant à la fracture [18]. Nous allons à présent étudier l'influence de ces motifs sur l'état de la rugosité de la surface des films détachés.



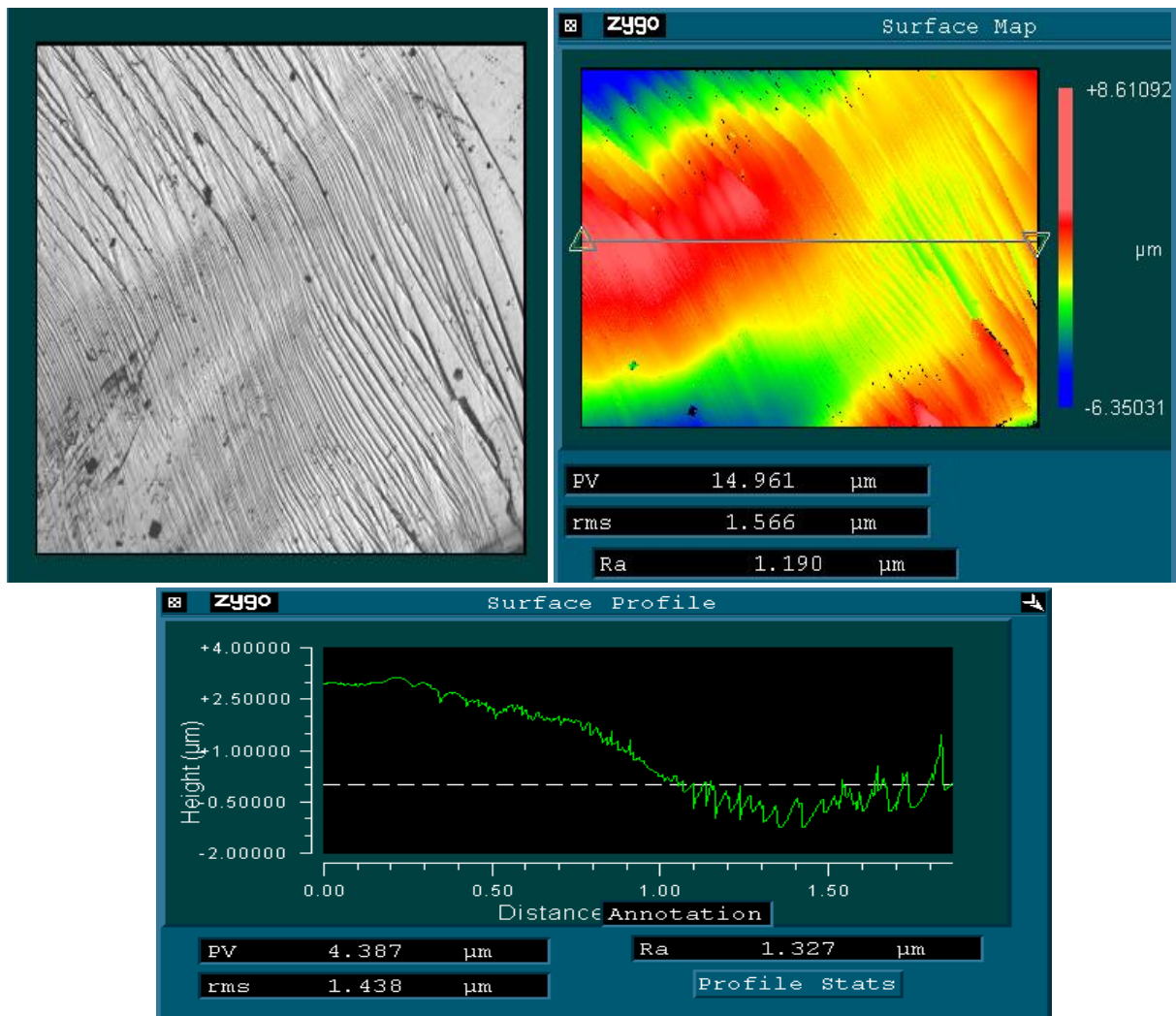
**Figure IV-4 :** Observations de la surface du film de silicium (111) détaché par le procédé « Controlled-Spalling » en utilisant un substrat contraignant d'acier de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur : (a) Vue au microscope optique numérique et (b), (c) Vues MEB.



**Figure IV-5 :** Représentation schématique de la formation des lignes de Wallner et des lignes de rivière.

## II.2. Rugosité des surfaces post-fracture

Afin d'étudier l'état de la rugosité de la surface des films détachés, des mesures par profilomètre optique ont été réalisées. Nous nous sommes intéressés à évaluer en particulier la rugosité des motifs (lignes de rivière) marqués sur la surface des films détachés, comme illustré sur la figure IV-6. Rappelons que le détachement de films de silicium a été réalisé par induction des contraintes thermiques en utilisant un substrat contraignant d'acier de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Sur les images, nous pouvons voir des lignes de rivière laissées par la fracture dont la longueur d'onde est de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$ . Cette longueur d'onde est calculée à partir du profil de mapping de la surface (voir la figure IV-6). Elle correspond à la distance entre deux lignes de rivière. On observe qu'une rugosité RMS de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$  est obtenue. Cette valeur est comparable à celle des films détachés par le même procédé « Controlled-Spalling », mais avec une initiation préalable de la fracture par laser, comme présenté sur le tableau IV-1. Cela montre que nos films sont de qualité comparable à l'état de l'art.



**Figure IV-6 :** Observation au profilomètre optique des lignes de rivière marquées sur un faciès de rupture d'un film détaché.

De plus, dans l'ensemble des résultats des films de silicium détachés par l'induction des contraintes thermiques ou mécaniques, les valeurs de rugosités sont assez élevées, supérieure à 1  $\mu\text{m}$  (voir le tableau IV-1). Ceci est directement attribué à la déviation effectuée par le front de fracture sous l'effet des contraintes appliquées sur le silicium. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le détachement par contraintes induites consiste à appliquer un fort champ de contraintes sur un silicium non fragilisé par un matériau aux propriétés différentes lors d'un chargement thermique. La relaxation de ces contraintes permet la fracture du silicium. Ainsi, en raison de la difficulté à contrôler le front de fracture lors de sa prorogation, il peut s'écarter de sa trajectoire rectiligne et dévier entre les plans de clivage. D'où une rugosité plus élevée.

Procédé	Initiation de la fracture	Rugosité
SLIM Cut [11]	Laser	~ 4 $\mu\text{m}$
Cold Split [19]	Laser	< 4 $\mu\text{m}$
Controlled Spalling [20]	Laser	< 1 $\mu\text{m}$
<b>Notre procédé (Controlled Spalling)</b>	<b>Aucune</b>	<b>~ 1.5 <math>\mu\text{m}</math></b>

**Tableau IV-1 :** Rugosité RMS des films obtenus pour différentes méthodes de détachement du silicium.

Cependant, la rugosité de la surface des films détachés peut devenir limitante pour la production de cellules solaires de bonne qualité. L'objectif de cette partie est donc d'améliorer la rugosité des surfaces de nos films. Pour ce faire, nous allons d'abord chercher à comprendre les mécanismes de propagation de la fracture mis en œuvre. Ensuite, nous verrons quels sont les pistes envisagées pour l'amélioration de la rugosité des films détachés du silicium par le procédé « Controlled-Spalling ».

## II.3. Mécanisme de propagation de la fracture dans le silicium

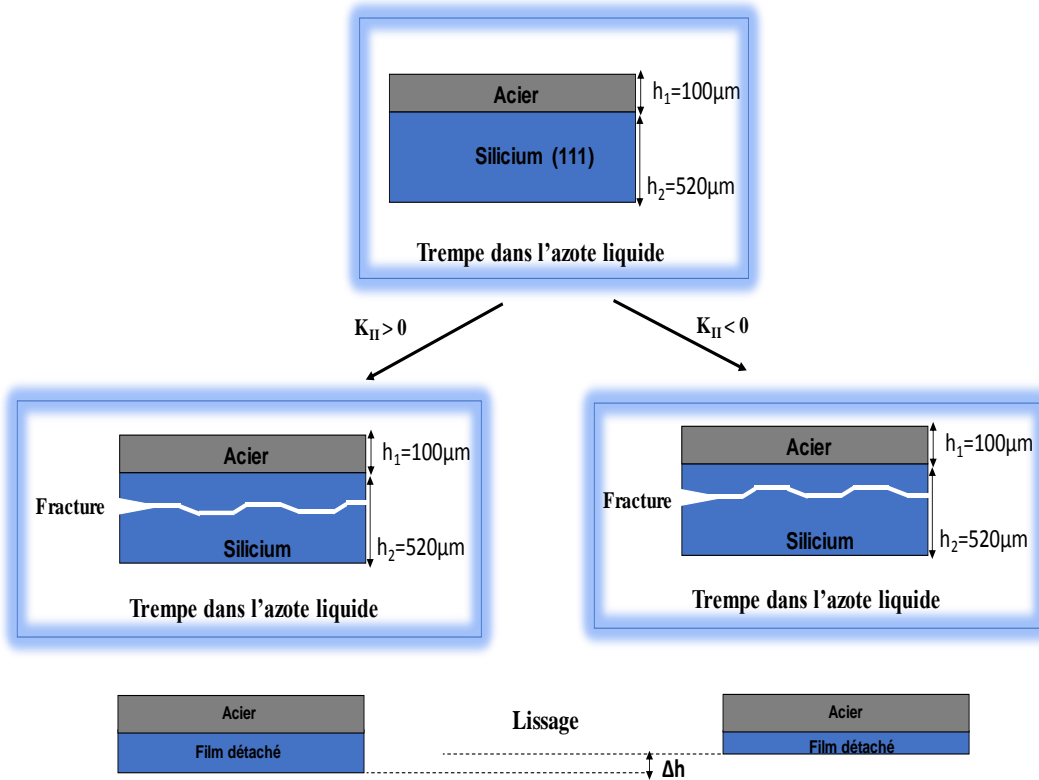
### II.3.1. Mécanisme de formation des motifs

La rugosité de la surface est une indication du processus de la fracture, à savoir la vitesse et le sens de la propagation. En effet, la surface rugueuse est la trace laissée derrière la fracture par des perturbations du front de fracture en mouvement. L'aspect ondulatoire et périodique du motif ainsi que sa forme marquée sur la surface post-fracture nous ont rapidement fait penser à une interaction dynamique entre le front de fracture en mouvement et des ondes mécaniques se



déplaçant dans le silicium. Comme nous l'avons vu au chapitre I, plusieurs études ont montré que la présence de ces ondes acoustiques lors de la propagation de la fracture peut provoquer une modification du chemin de propagation de la fracture [14] [15] [16]. Ainsi, plusieurs hypothèses ont été envisagées afin d'expliquer la présence de ces ondes dans le matériau, notamment l'interaction entre une fracture en mouvement et une discontinuité (e.g. bord d'échantillon, microfissures...) permet de générer des ondes mécaniques transverses (lignes de Wallner ou lignes de rivière) [18]. Une autre origine possible est la libération brutale de l'énergie potentielle élastique emmagasinée dans l'échantillon au moment de l'initiation de la fracture. Enfin, des ondes mécaniques peuvent également être émises dynamiquement pendant la propagation d'une fissure par dissipation d'une partie de l'énergie cinétique.

Dans le cas du procédé Controlled-Spalling, en considérant un silicium (111) avec un comportement élastique, le chemin emprunté par la fracture est déterminé par le champ de contrainte local présent au moment du passage du front de fracture dans le silicium. Si l'on suppose que des ondes mécaniques se déplacent dans le silicium au moment du détachement, celles-ci vont engendrer des modifications locales des champs de contraintes qui pourront favoriser la déviation périodique de la fracture. Ainsi, si le facteur d'intensité des contraintes  $K_{II}$  en mode de rupture par glissement est supérieur à 0, le front de fracture aura tendance à dévier vers le côté le moins rigide (silicium). Si  $K_{II} < 0$ , la fracture va alors dévier vers l'interface entre le silicium et le substrat contraignant [21] (voir la figure IV-7), générant ainsi une variation de la rugosité à grande échelle sur le faciès de rupture. Après lissage, cette rugosité peut se traduire alors par une variation significative de l'épaisseur détachée. Une seconde origine est la propagation de la fracture à une vitesse au-delà d'une vitesse limite, ce qui par conséquent peut changer sa direction de propagation. Il a été montré que la longueur d'onde des motifs marqués sur le faciès de rupture augmente avec la vitesse de la fracture [18]. L'inhomogénéité du gradient des contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement peut également perturber le chemin de la fracture lors du détachement.



**Figure IV-7 :** Mécanisme de formation des motifs sur les faciès de rupture des films détachés par le procédé Controlled-Spalling.

Après avoir expliqué le mécanisme de formation des motifs présents sur la surface des films après détachement, nous allons les utiliser pour estimer la vitesse de propagation de la fracture.

### II.3.2. Vitesse de propagation de la fracture

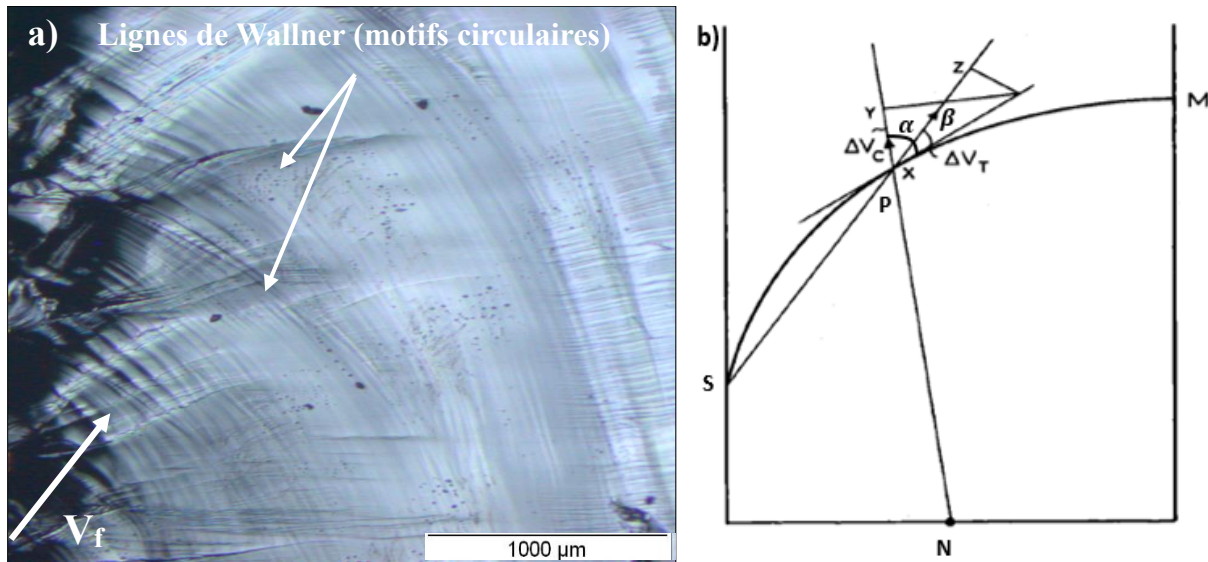
La rugosité de la surface des films détachés peut être une indication de la vitesse de la fracture. Nous avons vu que deux types de motifs sont observés sur les faciès de rupture des films après détachement : motifs circulaires (lignes de Wallner) et motifs rectilignes (lignes de rivière). Comme nous l'avons vu au chapitre I, Wallner [17] a développé une méthode pour déterminer la vitesse de propagation de la fracture en utilisant seulement les lignes de Wallner marquées sur la surface du matériau après la fracture, à condition néanmoins de connaître le point d'initiation de la fracture ainsi que celui de la discontinuité à l'origine de l'émission des ondes (e.g. bord d'échantillon, microfissures...) (cf. chapitre I, § III.2.2.3). La méthode de Wallner est validée expérimentalement par de nombreuses études [18] [22]. Dans cette étude, nous avons utilisé cette méthode afin de déterminer la vitesse de propagation de la fracture dans le silicium lors du refroidissement, comme illustré sur la figure IV-8. Pour cela, nous avons considéré une seule initiation de la fracture, en trempant un seul bord du substrat de silicium dans l'azote liquide. Ici, la fracture va partir du bord où les contraintes thermiques induites dans

le silicium sont fortes pour ensuite se propager de façon catastrophique sur toute la surface, y compris à travers la partie du substrat qui n'est pas refroidie.

Pour calculer la vitesse de la fracture, nous avons utilisé l'équation suivante [17] :

$$\frac{v_f}{v_T} = \frac{XY}{XZ} = \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \quad \text{et} \quad v_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}} \quad (\text{IV.2})$$

Avec  $v_f$  la vitesse de fracture,  $v_T$  la vitesse d'onde transversale ( $v_T = 5339,73 \text{ ms}^{-1}$  dans le silicium),  $\alpha$  l'angle entre la direction de propagation de la fracture et la tangente à la ligne de Wallner,  $\beta$  l'angle entre la direction de la propagation des ondes transverses et la tangente à la ligne de Wallner,  $E=170 \text{ GPa}$  le module d'Young,  $\rho=2329 \text{ Kgm}^{-3}$  la densité volumique du silicium et  $\nu=0,28$  le coefficient de Poisson.



**Figure IV-8 :** (a) Observation au microscope optique des lignes de Wallner apparues sur la surface post-fracture du film du silicium détaché avec une seule initiation de la fracture et (b) Méthode de calcul de la vitesse de fracture à partir d'une ligne Wallner [18]. N représente le point d'initiation de la fracture, S et M sont des bords d'échantillon,  $\Delta V_c$  est la vitesse de fracture et  $\Delta V_T$  est la vitesse d'onde transversale.

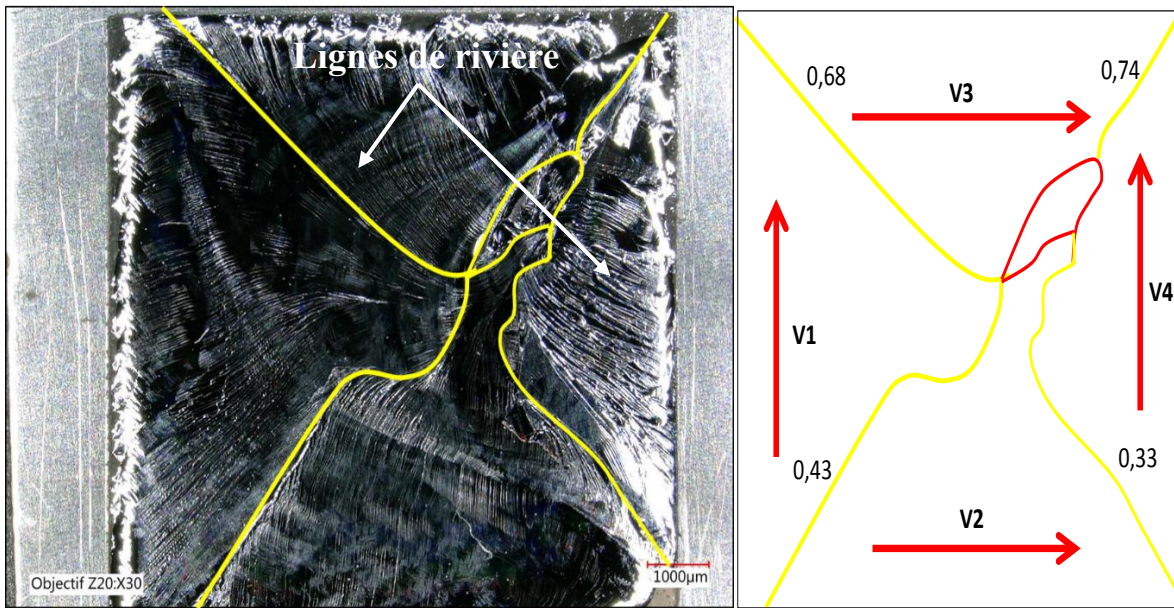
Les vitesses de fracture calculées pour un certains nombres de lignes de Wallner sont données dans le tableau IV-2. Nous observons que la fracture se propage avec une vitesse quasi constante. Des vitesses entre  $1334,93$  et  $2002,4 \text{ ms}^{-1}$  ont été estimées, où une valeur moyenne de  $1567,59 \pm 159,10 \text{ ms}^{-1}$  ( $0.34 v_R$ ). On rappelle que  $v_R$  est la vitesse de Rayleigh, ( $v_R= 4.6 \text{ km.s}^{-1}$  dans le silicium). Dans l'ensemble, les vitesses estimées sont près de 3 fois inférieures à celles reportées dans la littérature. Pour le silicium massif, des vitesses de fracture entre  $0.75$  et  $0.85v_R$  ont été obtenues [23] [24]. Cette différence est probablement liée à la méthode du refroidissement de silicium utilisée ici afin d'avoir une seule initiation. Le temps du refroidissement total de la structure est relativement long, ce qui peut influencer

significativement sur le champ de contraintes menant à la fracture du silicium et donc sur la vitesse de la propagation de fracture.

Lignes de Wallner	$\frac{V_f}{V_T}$	Vitesse $V_f$ (ms <sup>-1</sup> )
L1	0,3	1601,92
L2	0,26	1388,33
L3	0,28	1495,12
L4	0,31	1655,31
L5	0,28	1495,12
L6	0,25	1334,93
L7	0,375	2002,4

**Tableau IV-2 :** Vitesse de propagation de la fracture calculée pour différentes lignes de Wallner (L<sub>1</sub> à L<sub>7</sub>) apparues sur la surface post-fracture du film du silicium détaché avec une seule initiation de la fracture.

D'après D. Hull and P. Beardmore [18], il est également possible d'estimer la vitesse de propagation de la fracture à partir des limites des lignes de rivière en utilisant l'équation IV.2 décrite précédemment, comme indiqué sur la figure IV-9. L'image observée au microscope optique numérique illustre la surface post-fracture du film de silicium détaché par le procédé Controlled-Spalling. On note que le détachement du film est obtenu par une trempe totale du substrat de silicium dans l'azote liquide. Nous observons que la surface du film est majoritairement recouverte de lignes de rivière. Ainsi, l'aspect irrégulier et anguleux des lignes de rivière apparues sur la surface du film après détachement laisse à penser que la fracture s'est initiée en différents bords du substrat du silicium et plusieurs fronts d'onde se propagent simultanément, comme illustré sur la figure IV-9. La trempe totale du substrat de silicium dans l'azote liquide permet de générer des contraintes thermiques dans le silicium, qui sont principalement fortes dans les bords du substrat car le gradient de température est important dans ces zones. La fracture démarre donc dans les endroits où les contraintes thermiques sont importantes. Pour définir les directions de propagation de la fracture pour les quatre initiations, nous avons considéré que le front de fracture et les ondes élastiques émises ici se propagent dans le même sens [18].



**Figure IV-9 :** Observation au microscope optique numérique des lignes de rivière apparues sur la surface post-fracture du film du silicium détaché avec quatre initiations de la fracture.

Les vitesses estimées pour différentes lignes de rivière sont résumées dans le tableau IV-3. On remarque que la propagation des fractures démarrées dans les quatre bords s'est faite à vitesse non constante. Des vitesses entre 1762,11 et 3951.6 ms<sup>-1</sup> ont été estimées. Elles sont plus proches de celles issues de la littérature [23] [24]. D'autre part, il a été montré par D. Hull [18] que la vitesse de la propagation de fracture augmente également avec le champ de contraintes menant à la fracture. Elle augmente de 2135,8 à 3203,83 ms<sup>-1</sup> lorsque les contraintes appliquées sur le matériau augmentent de 105,42 à 333,42 MPa. Néanmoins, D. Hull [18] a observé que l'augmentation de la vitesse de fracture permet d'augmenter la densité des lignes de rivière apparues sur la surface post-fracture. Ceci indique clairement que la rugosité de la surface dépend de la vitesse de fracture et donc des contraintes permettant la fracture.

Lignes de rivière	$\frac{V_f}{V_T}$	Vitesse $V_f$ (ms <sup>-1</sup> )
L1	0,43	2296,08
L2	0,33	1762,11
L3	0,68	3631,02
L4	0,74	3951,4

**Tableau IV-3 :** Vitesse de propagation de la fracture calculée pour différentes lignes de rivière apparues sur la surface post-fracture du film du silicium détaché avec quatre initiations.

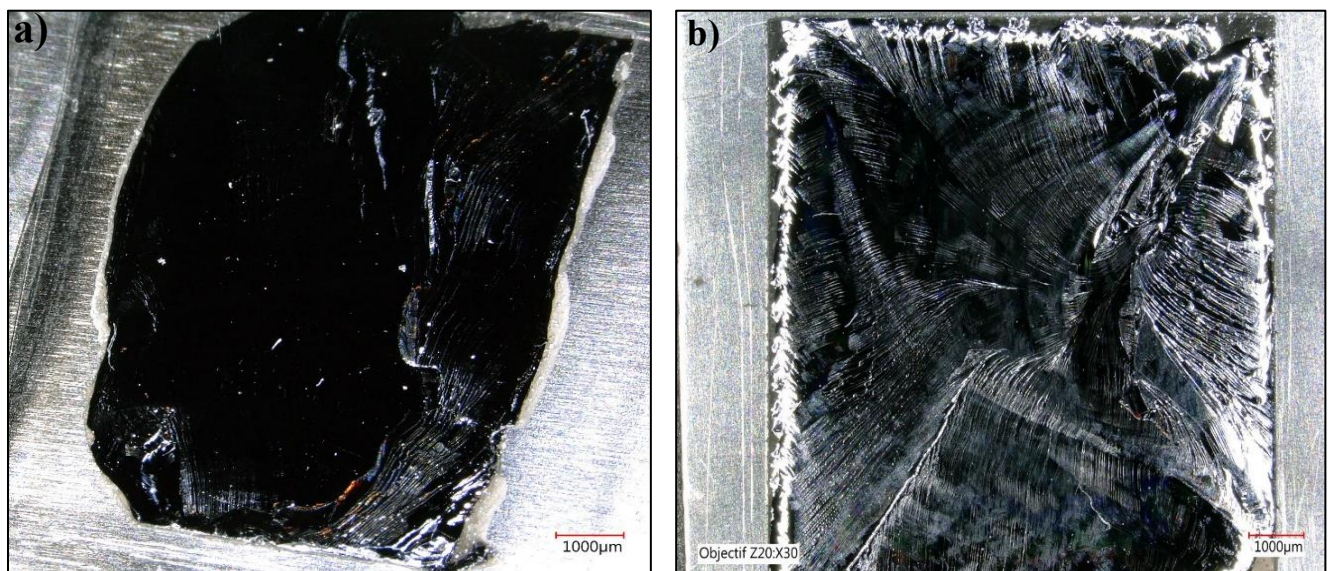
Afin d'améliorer la rugosité et la qualité cristalline des films détachés, nous allons chercher à diminuer la densité des lignes de rivière apparus sur la surface des films en réduisant la vitesse

de la propagation de fracture. Les deux pistes d'améliorations étudiées sont l'effet de l'épaisseur et de la nature du substrat contraignant sur la déviation de la fracture.

## II.4. Etude de la rugosité et de la qualité cristalline des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling »

### II.4.1. Effet de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier sur la rugosité des films détachés

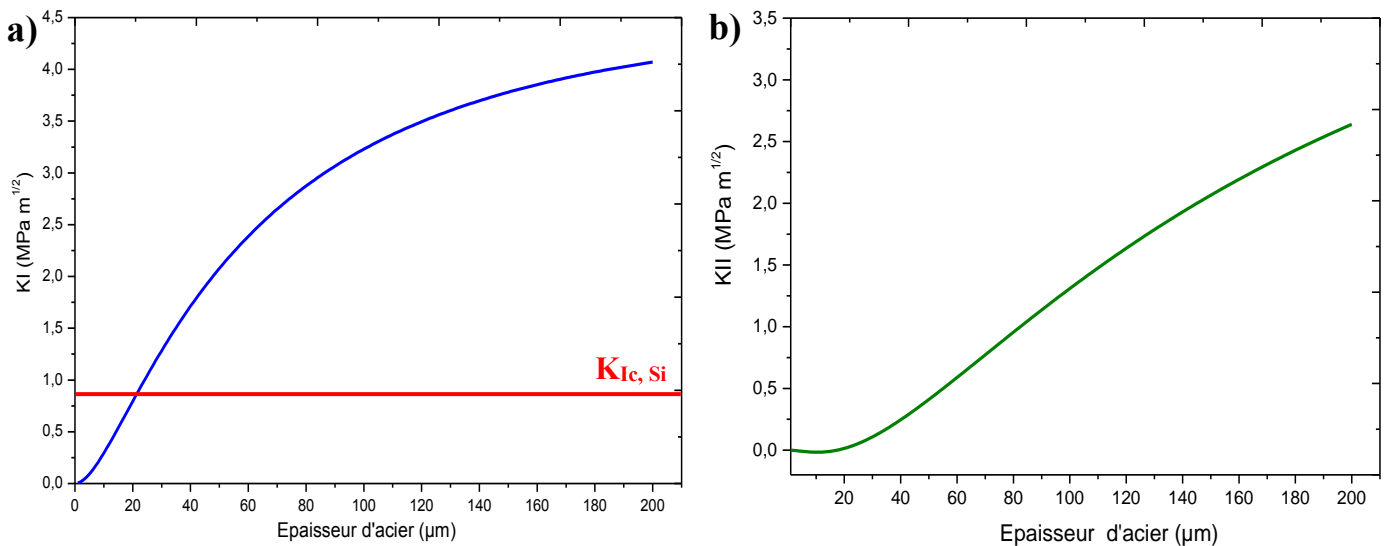
Comme nous l'avons vu au chapitre I, plusieurs études expérimentales ainsi que théoriques ont été faites sur la dynamique de la fracture pour les matériaux fragiles, dont le silicium. Il a été montré que plus la quantité d'énergie disponible en pointe de la fracture est grande, plus la fracture est déviée et plus la rugosité du faciès de rupture est importante [14] [15] [16]. Dans notre étude, nous avons montré dans le chapitre précédent que les contraintes menant à la fracture du silicium dépendent fortement de l'épaisseur du substrat contraignant (cf. chapitre III, §I.3). La question est donc de savoir si une modification de l'épaisseur du substrat contraignant peut ou non avoir une influence sur la rugosité des films détachés. La figure IV-10 illustre les observations sous microscope optique numérique de l'état de la surface des films du silicium (111) détachés pour différentes épaisseurs d'acier. Comme on peut le voir, les lignes de rivière sont nettement plus visibles sur la surface du film détaché en utilisant un substrat d'acier de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ceci indique clairement que la rugosité des films détachés augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du substrat contraignant.



**Figure IV-10 :** Vues au microscope optique numérique des surfaces de films du silicium (111) détachés par le procédé « Controlled-Spalling » en utilisant un substrat contraignant d'acier avec différentes épaisseurs : (a) 50  $\mu\text{m}$  et (b) 100  $\mu\text{m}$ .

Afin d'expliquer ce résultat, nous avons calculé les facteurs d'intensité des contraintes  $K_I$  et  $K_{II}$  en mode de rupture respectivement par ouverture et par glissement en utilisant le modèle de Hutchinson and Suo [21]. Pour ce faire, nous avons considéré une initiation de la fracture à une profondeur de 50  $\mu\text{m}$  de la surface collée du silicium. On rappelle qu'en mécanique élastique de la rupture, pour que la propagation de la fracture soit rectiligne et parallèle à la surface du matériau, deux critères doivent être respectés : (i) le facteur  $K_I$  doit dépasser la résistance à la rupture du matériau  $K_{IC}$  pour permettre l'initiation de la fracture, (ii) le facteur  $K_{II}$  doit être égal à 0 pour assurer une propagation parallèle à la surface. Si  $K_{II}$  est différent de 0, la fracture aura tendance à dévier. On note que pour le silicium (111), la résistance à la rupture est de l'ordre de 0,83  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [25].

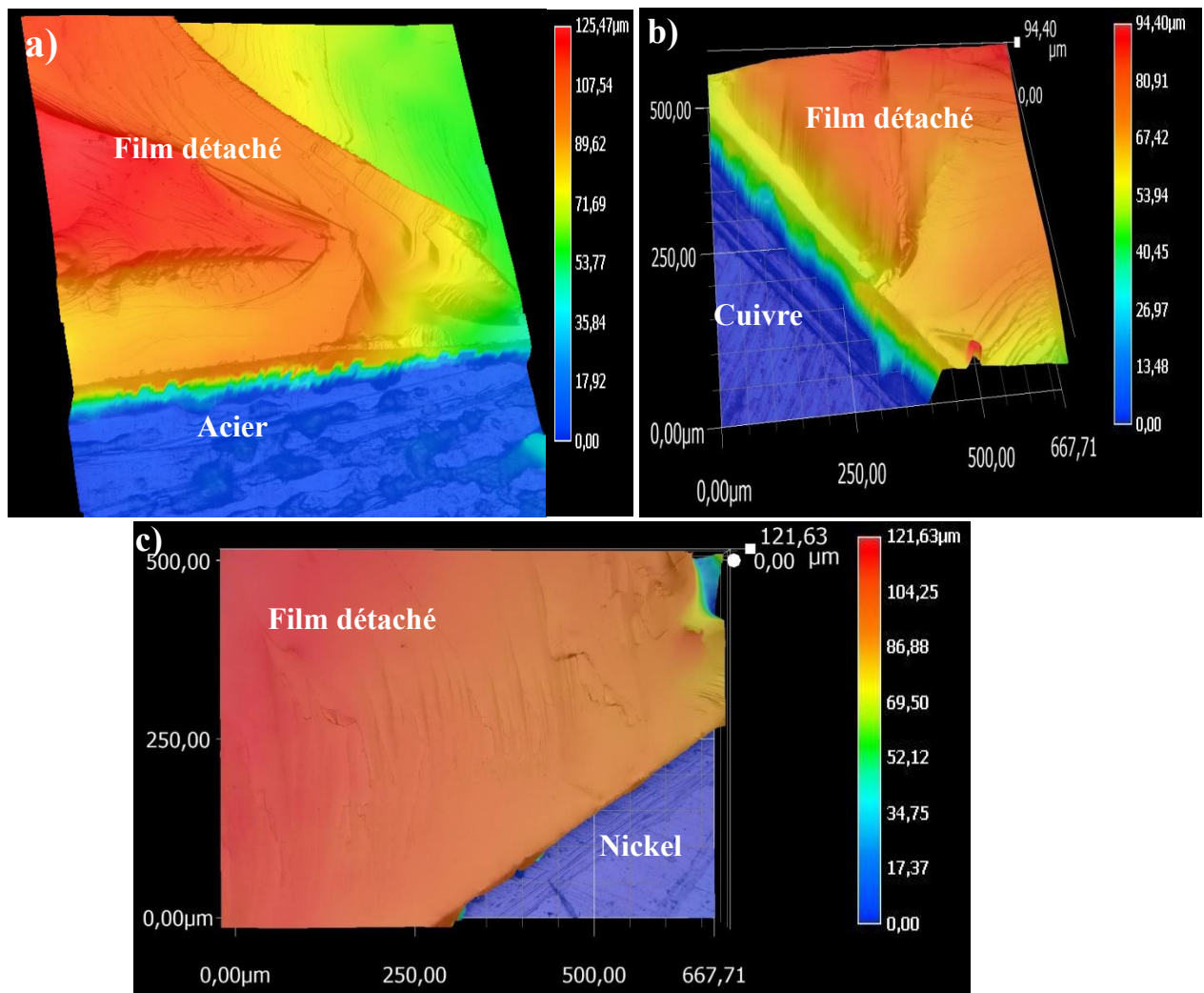
Nous avons tracé sur la figure IV-11 les facteurs d'intensité  $K_I$  et  $K_{II}$  en fonction de l'épaisseur du substrat d'acier. On rappelle que ces calculs ont été faits pour un substrat de silicium de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Nous observons en figure IV-11.a que le facteur  $K_I$  augmente avec l'épaisseur du substrat d'acier, ce qui indique que la fracture accélère avec l'augmentation de l'épaisseur d'acier. De plus, la figure IV-11.b montre que plus le substrat contraignant est épais plus le facteur  $K_{II}$  est grand, ce qui induit une déviation importante de la fracture par augmentation de l'épaisseur du substrat contraignant. Ces déviations expliquent bien l'augmentation de la densité des lignes de rivièrre, apparues sur la surface des films après détachement, avec la plus grande épaisseur de substrat contraignant et donc de la rugosité des films détachés. Ces résultats sont cohérents avec ceux issus de la littérature [18].



**Figure IV-11 :** Variations des facteurs d'intensité des contraintes (a)  $K_I$  et (b)  $K_{II}$  à 50  $\mu\text{m}$  dans le silicium en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant d'acier.

#### II.4.2. Effet de la nature du substrat contraignant sur la rugosité des films détachés

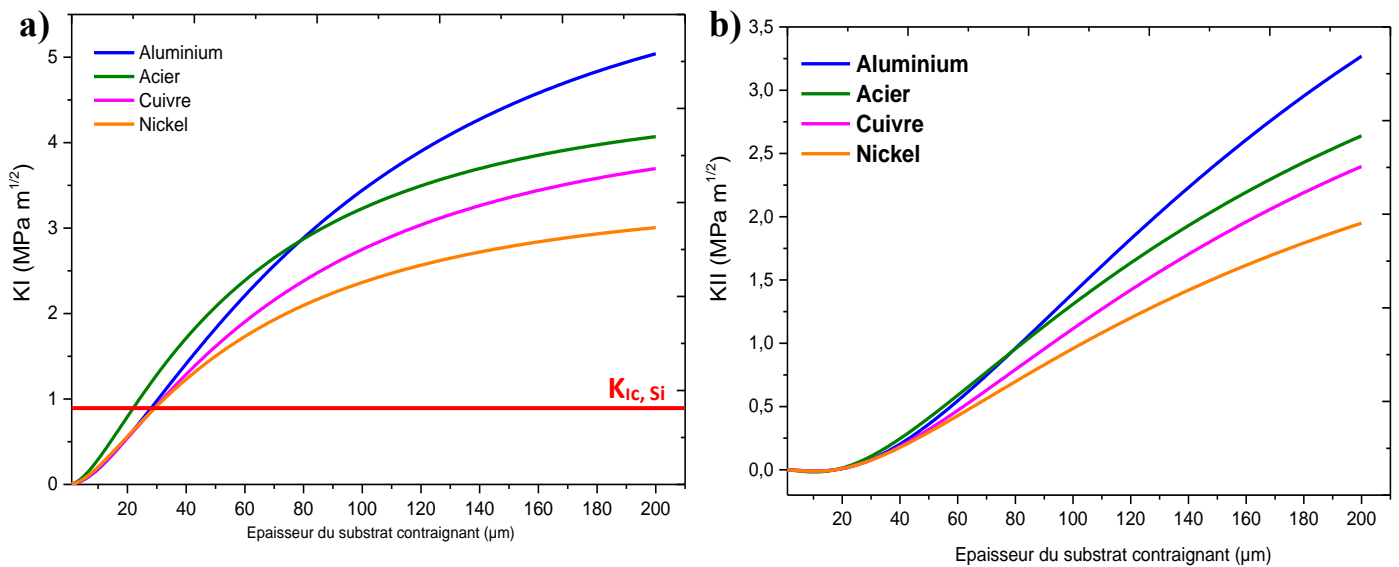
Toujours dans l'objectif d'améliorer la rugosité des films de silicium détachés, nous nous sommes intéressés à l'effet de la nature du substrat contraignant sur la déviation de la fracture. Pour ce faire, différents films de silicium (111) ont été détachés par le procédé « Controlled-Spalling » en utilisant différents substrats ayant différents coefficients de dilatation thermique (CDT) : l'acier ( $\alpha = 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), le cuivre ( $\alpha = 16.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et le nickel ( $\alpha = 13.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). La figure IV-12 illustre les observations sous microscope optique numérique de l'état de la surface des films du silicium (111) détachés par le procédé « Controlled-Spalling » pour différents substrats contraignants. Comme on peut le voir, le niveau de rugosité augmente avec le CDT du substrat contraignant. Dans le chapitre précédent, nous avons montré expérimentalement et par simulations que les contraintes thermiques induites dans le silicium sont d'autant plus importantes que la différence de CDT entre celui-ci et le substrat contraignant est importante (cf. chapitre III, § I.4). Ceci peut influencer la vitesse de propagation de la fracture et donc la rugosité des films détachés.



**Figure IV-12 :** Vues au microscope optique numérique des surfaces de films du silicium (111) détachés par le procédé « Controlled-Spalling » en utilisant différents substrats contraignant de différentes natures : (a) Acier ; (b) Cuivre et (c) Nickel.



Ainsi, pour confirmer ces résultats, nous avons calculé les facteurs d'intensité  $K_I$  et  $K_{II}$  pour différents substrats contraignants. Nous avons tracé sur la figure IV-13 les variations des facteurs d'intensité  $K_I$  et  $K_{II}$  en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant. Nous remarquons que la propagation de la fracture dans le silicium dépend fortement du CDT du substrat contraignant. Plus le CDT est élevée, plus l'énergie est importante et plus la fracture peut dévier de sa ligne de propagation (voir figure IV-13.b). Ces résultats expliquent les observations de l'état de la surface des films détachés. Plus le CDT du substrat contraignant est important, plus la contrainte menant à la fracture du silicium est importante, et plus la rugosité des films après la fracture est élevée. Cela peut aussi influencer significativement l'homogénéité de l'épaisseur des films détachés.



**Figure IV-13 :** Variations des facteurs d'intensité des contraintes (a)  $K_I$  et (b)  $K_{II}$  en fonction de l'épaisseur du substrat contraignant calculées pour différentes natures du substrat contraignant.

Pour finir, dans cette partie nous avons présenté des pistes explorées dans le but d'améliorer la rugosité des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling », c'est-à-dire de diminuer la densité des motifs apparus sur la surface des films après détachement. Les deux pistes d'améliorations étudiées sont l'effet de l'épaisseur et de la nature du substrat contraignant sur la déviation de la fracture. Nous avons vu que l'épaisseur et le coefficient CDT du substrat contraignant sont des facteurs dont il faut tenir compte pour assurer une propagation de la fracture parallèlement à la surface du silicium, et donc d'obtenir des films de bonne qualité. Nous avons ainsi montré que la rugosité des films détachés est d'autant plus faible que l'épaisseur et le CDT du substrat contraignant sont faibles. Des études supplémentaires seraient ainsi nécessaires afin de mieux contrôler la qualité des films détachés et donc d'optimiser le procédé « Controlled-Spalling ».

Après avoir évalué la qualité des films détachés par le procédé « Controlled-Spalling », nous allons à présent valider leur compatibilité avec les applications photovoltaïques.

### **III. Fabrication des cellules solaires à l'aide de substrats ultra-minces détachés**

Nous avons vu précédemment que le procédé « Controlled-Spalling » permet le détachement rapide et sans pertes des films de silicium de différentes épaisseurs, entre quelques dizaines et une centaine de micromètres d'épaisseur. Ces films peuvent être utilisés pour des applications photovoltaïques. Nous allons d'abord présenter la structure des cellules solaires réalisées, le procédé de fabrication, et les performances photovoltaïques obtenues. Les résultats obtenus seront comparés et discutés avec ceux issus de la littérature.

#### **III.1. Procédé de fabrication des cellules solaires**

Dans cette étude, nous avons réalisé des cellules à homojonctions simples, avec une structure de type N/P/P+. Cette structure est très utilisée dans les productions industrielles de cellules solaires à base de silicium cristallin [26] [27] [28], en raison de son faible coût de fabrication comparé aux structures de types HIT (pour Heterojonction with Intrinsic Thin layer) [29] [30] [31] ou PERL (pour Passivated Emitter, Rear Locally-diffused [32] [33] [34]. Les cellules ont été fabriquées au laboratoire iCUBE à Strasbourg.

##### **III.1.1. Echantillons utilisés**

Pour la production des cellules solaires, deux films minces de silicium (111) monocristallin de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur : ~ 41 et 46  $\mu\text{m}$  ont été utilisés. Pour rappel, ces films minces sont détachés par le procédé de contraintes induites en utilisant l'acier comme un substrat contraignant, décrit dans le chapitre II (cf. figure II-7, § II.2.). Les films ont tous été détachés à partir d'un substrat de silicium (111) (référence) de type Czochralski dopé p, de résistivité 5,2  $\Omega\cdot\text{cm}$  et de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur initiale.

##### **III.1.2. Procédé de fabrication**

La structure réalisée pour les cellules est illustrée en figure IV-14.a. Ainsi, les étapes expérimentales successives du procédé utilisé s'enchaînent comme suit :

- Après un nettoyage des substrats par le procédé standard RCA [35], le champ électrique arrière appelé « BSF », pour Back Surface Field en anglais, a été réalisé en face arrière des échantillons par dépôt d'une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'aluminium au moyen d'une pulvérisation cathodique magnétron [36]. Le dépôt a été suivi d'un recuit de 850°C pendant 40 minutes des échantillons dans un four tubulaire carbolite sous atmosphère d'azote, permettant la diffusion de l'aluminium dans le substrat de silicium pour former le BSF. Cela conduit à la création d'une zone sur-dopée (avec une concentration de l'ordre de  $10\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ) et une passivation de la face arrière pour en réduire les recombinaisons de surface, et permet un contact ohmique entre la couche active et l'électrode, facilitant le transfert des charges.

Après le recuit, afin d'enlever la couche d'aluminium restante sur la face arrière des échantillons, ceux-ci ont été nettoyés dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) à 5%, sous ultrason pendant 5 minutes.

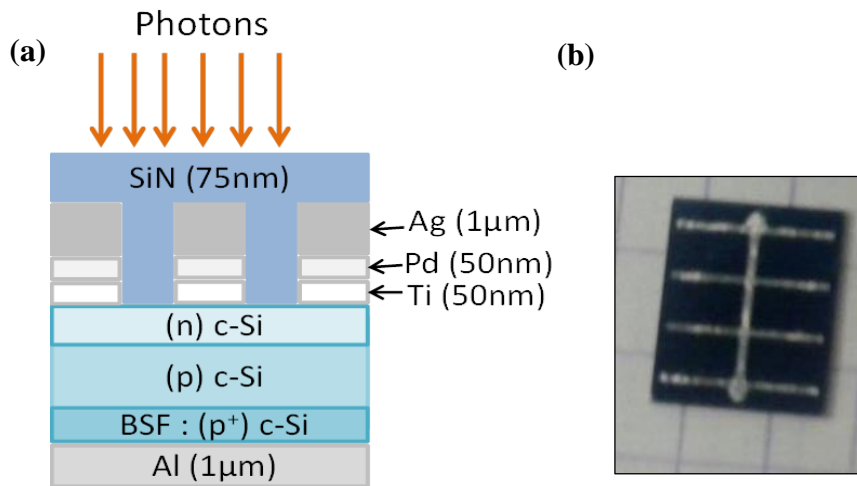
- Après la création du BSF, la jonction NP a ensuite été réalisée sur la face avant des substrats par une étape de diffusion en utilisant une solution dopante de phosphore P509 : une fine couche de solution est déposée de façon homogène sur toute la surface de l'échantillon par spin-coating. Après dépôt, la couche déposée est séchée dans une étuve sous air à une température de 80°C pendant 5 minutes, puis à 210°C pendant 10 minutes. Afin de diffuser le phosphore dans le substrat de silicium après le séchage, un recuit à 850°C pendant 40 minutes est réalisé dans un four tubulaire carbolite sous atmosphère d'azote, conduisant à la formation de l'émetteur avec une concentration de l'ordre de  $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Pour retirer le verre de phosphore restant sur la face avant des substrats, les échantillons ont été soumis à plusieurs nettoyages RCA [35] successifs jusqu'à l'obtention d'une face avant hydrophobe.

- La jonction NP ainsi réalisée, les contacts métalliques faces avant et arrière ont été ensuite réalisées par dépôt à l'aide d'une pulvérisation cathodique magnétron [36]. Pour les contacts face arrière, une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'aluminium est déposée sur les faces arrières des échantillons. Pour les contacts face avant, des masques ont été d'abord collés sur les faces avant des échantillons afin de réaliser des contacts métalliques ne recouvrant pas la surface totale des cellules solaires réalisées. Ainsi, des couches de 50 nm de titane, de 50 nm de palladium et de 1  $\mu\text{m}$  d'argent sont successivement déposées sur les faces avant des échantillons, comme le montre la figure IV-14.a.

- L'étape de réalisation des contacts métalliques a été suivie par l'étape de dépôt d'une couche antireflet SiN de 75 nm d'épaisseur à 400°C sur la face avant des cellules au moyen d'un réacteur PECVD [37]. Le dépôt de la couche antireflets permet d'une part d'augmenter le taux de pénétration de la lumière au sein de la cellule, et d'autre part d'assurer une bonne passivation permettant de réduire les recombinaisons de surface.

- Un recuit de 375°C pendant 30 minutes est ensuite appliqué sur les cellules obtenues dans un four tubulaire Carbolite sous forming gas, contenant de diazote  $\text{N}_2$  (90%) et de dihydrogène  $\text{H}_2$  (10%). Cela conduit ainsi à une amélioration de la passivation, et des contacts entre les métaux et la couche active de silicium.

- Après recuit, les échantillons ont été découpés en cellules de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  pour être prêts pour la caractérisation, comme illustrée sur la figure IV-14.b. Après la découpe, les échantillons ont été nettoyés respectivement dans les solutions de trichloréthylène, d'acétone, de méthanol et d'isopropanol (pendant 10 minutes dans chaque bain).



**Figure IV-14 :** (a) Schéma de la structure des cellules solaires à homojonctions réalisées dans cette étude et (b) Exemple d'une cellule solaire à homojonctions réalisée.

Les cellules solaires obtenues ont ensuite été caractérisées par le simulateur solaire de la marque Oriel qui permet de déterminer la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire.

### III.2. Résultats et discussions

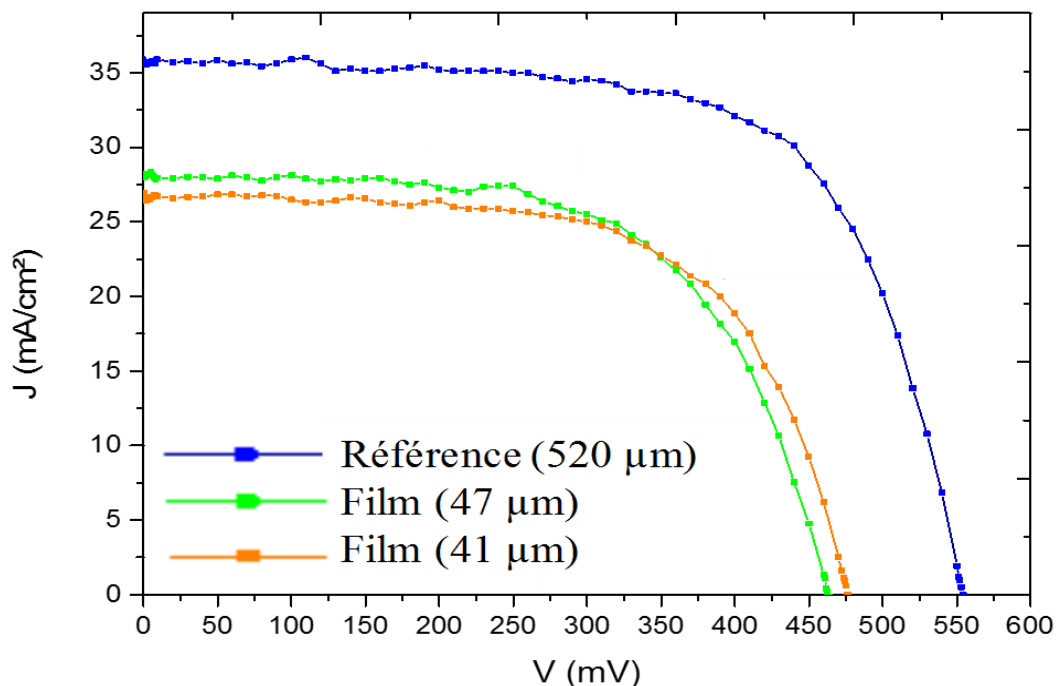
Les courbes courant-tension des cellules réalisées sont présentées dans la figure IV-15. Le tableau IV-4 résume les paramètres photovoltaïques extraits à partir de ces courbes. Rappelons que les films utilisés pour la réalisation de ces cellules n'ont subi aucun traitement de surface après le détachement.

Comparons dans un premier temps les cellules obtenues à l'aide de référence de 520 µm et des films détachés, nous observons que toutes les cellules ont un comportement I(V) cohérent à celui d'une cellule solaire [38]. De plus, nous remarquons qu'une baisse de performances des cellules de l'ordre de 5 % est obtenue lorsqu'on réduit l'épaisseur des films. Le rendement de cellules diminue de 13.24 % à 7.99 % puis à 7.98 % lorsque l'épaisseur du substrat active passe respectivement de 520 µm à 47 µm puis à 41 µm. En effet, plus l'épaisseur de la couche active est faible moins elle absorbe de photons, et plus le courant photogénéré  $J_{cc}$  est faible [39] [40].

Il semble que les résultats des performances des cellules obtenus ici sont relativement faibles comparés aux performances habituellement observées pour des cellules solaires en silicium cristallin [38-39] ou à base de films minces détachés par contraintes induites [41] [42] [43]. Par exemple, Pierre Bellanger et al. [11] ont pu produire des cellules solaires d'efficacité de l'ordre de 13.4% sur des couches minces de silicium monocristallin d'environ 110 -135 µm d'épaisseur détachées par le procédé SLIM-cut. Teng-Yu Wang et al. [44] ont montré qu'un rendement de 14.74% peut être obtenu pour une cellule solaire réalisée sur un film de silicium détaché de 40 µm d'épaisseur.

Ces résultats issus de la littérature suggèrent que les mauvaises performances des cellules réalisées à base de nos films semblent plus liées à la technologie de fabrication de ces cellules

plutôt qu'à la qualité des films. En effet, aucune optimisation de la méthode de fabrication des cellules n'a été réalisée.



**Figure IV-15 :** Courbes courant-tension sous éclairage normal des cellules réalisées à base de substrats ultra-minces épais de 41 µm et 46 µm, détachés par contraintes induites.

Substrat	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Isc (mA)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
Substrat 520 µm (référence)	35,7	24,0	554,1	66,8	<b>13,24</b>
Film 47 µm	28	3,36	464	61,44	<b>7,99</b>
Film 41 µm	26,8	5,36	476,46	62,68	<b>7,98</b>

**Tableau IV-4 :** Paramètres photovoltaïques calculés à partir des caractéristiques courant-tension des cellules présentées sur la figure IV-14.

Les meilleurs rendements obtenus avec nos films minces sont de l'ordre de 8 %. Ces rendements ont été obtenus sur des films de 41 µm et 47 µm détachés par contraintes induites. Ces résultats ont permis de démontrer que ces films ont des propriétés électriques compatibles avec les applications photovoltaïques.

Cependant, des études expérimentales ainsi que numériques pour l'optimisation du procédé de fabrication des cellules sont cruciales et sont en cours actuellement, afin d'améliorer les performances des cellules réalisées sur les substrats ultra-minces.

## Conclusion du chapitre

L'objectif de cette partie a été d'évaluer la qualité de nos films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling ».

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons mesuré par spectroscopie Raman l'état des contraintes résiduelles dans les films détachés en fonction de la nature et de l'épaisseur du substrat contraignant. Les mesures Raman ont montré que des contraintes résiduelles plus ou moins importantes restent dans les films après le détachement. Nous avons ainsi vu que les contraintes dans les films de silicium après détachement sont d'autant moins importantes que le substrat contraignant est épais et la différence de CDT entre le silicium et celui-ci faible. Un relativement bon accord entre les mesures expérimentales et celles issues de la simulation FEM a été obtenu. En revanche, une optimisation du maillage de la structure sera nécessaire afin d'obtenir des résultats plus précis.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation morphologique des films après détachement. Des observations MEB réalisées sur la surface post-fracture des films détachés ont montré que la surface du film détaché est rugueuse et inhomogène, des motifs circulaires (lignes de Wallner) ainsi que rectilignes (lignes de rivière) sont visibles sur la surface du film après le détachement. Cet aspect est reproductible d'un film à l'autre, et similaire à ce qui a déjà été observé par de nombreuses études. Les motifs sont dus à l'interaction entre le front de fracture en mouvement et les ondes transversales émises par la fracture et réfléchies par les bords de l'échantillon. Des mesures de profilométrie optique sur ces motifs ont révélé que les lignes de rivière possèdent une rugosité assez importante de l'ordre de 1.5  $\mu\text{m}$ . Cette rugosité est liée d'une part à la déviation périodique de la fracture dans le silicium dû aux modifications locales des champs de contraintes par les ondes mécaniques émises par la fracture, d'autre part à l'inhomogénéité des contraintes thermiques induites dans le silicium après l'application d'un refroidissement qui peut également perturber le chemin de la fracture lors du détachement.

Nous avons aussi présenté de nouvelles pistes explorées dans l'objectif d'améliorer la rugosité et la qualité cristalline des films détachés par le procédé « Controlled-Spalling », afin de réaliser des cellules solaires de bonne efficacité. Des études sur l'influence de l'épaisseur et de la nature du substrat contraignant sur la déviation de la fracture ont été faites. Nous avons ainsi montré que la déviation de la fracture est d'autant plus faible que l'épaisseur et le CDT du substrat contraignant sont plus faibles. Ceci permet donc de réduire la rugosité des films détachés. Si ces résultats sont encourageants, des études supplémentaires seront néanmoins nécessaires afin de mieux contrôler la qualité des films détachés et donc d'optimiser le procédé « Controlled-Spalling ».

Enfin, nous avons évalué dans ce chapitre les propriétés électriques de nos films de silicium monocristallin détachés par « Controlled-Spalling ». Pour cela, nous avons réalisé des cellules solaires à homojonction sur les films détachés, de structure assez simple (N/P/P+). Les meilleurs rendements obtenus sont de l'ordre de 8 %. Nous avons ainsi montré que les films détachés par contraintes induites peuvent être utilisés de façon efficace pour des applications

photovoltaïques. Cependant, les performances des cellules réalisées sur nos films et la référence restent faibles par rapport à celles issues de la littérature. Une optimisation du procédé de fabrication sera ainsi nécessaire afin d'améliorer les performances des cellules solaires réalisées à l'aide des films minces.

## Références

- [1] Thomas Giroud, «MESURE ET CALCUL DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LES PIECES INJECTEES EN THERMOPLASTIQUES AVEC ET SANS FIBRES DE RENFORT,» *Thèse de doctorat, ECOLE DES MINES de Paris, (2001).*
- [2] Zhongmeng WEN, «Contribution à l'étude des contraintes résiduelles sur le comportement mécanique des composites stratifiés  $\pm\theta$ ,» *Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES,(2015).*
- [3] SOPHIE BAUDOT, «MOSFETS CONTRAINTS SUR SOI : ANALYSE DES DEFORMATIONS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES,» *Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE GRENOBLE, (2010).*
- [4] Camille Deleuze, «Méthodologie d'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X sur diffraction des rayons X sur des pièces d'alliage de titane de nuance Ti-10V-2Fe-3A,» *Thèse de doctorat,Arts et Métiers ParisTech, (2010).*
- [5] Eddy Romain-Latu, «Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-electroniques,» *Thèse de doctorat,Institut National Poly-technique de Grenoble - INPG, (2006).*
- [6] Ager, J. W., & Drory, M. D, « Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition,» *Physical Review B, 48(4), 2601–2607,(1993).*
- [7] Landau, L., Lifchitz, E. , «Theory of Elasticity (Pergamon.,» *New York (1959).*
- [8] Y Gogotsi, C Baek and F Kirscht, «Raman microspectroscopy study of processing-induced phase transformations and residual stress in silicon,» *Semicond. Sci. Technol. 14, 936–944,(1999) .*
- [9] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak, and M. Cardona., «Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon,» *Solid.State Commun., 8 :133–8, (1970).*
- [10] StephenW Bedell, Keith Fogel, Paul Lauro, Davood Shahrjerdi John A Ott and Devendra Sadana, «Layer transfer by controlled spalling,» *J. Phys. D: Appl. Phys. 46,152002 (2013) .*
- [11] Pierre Bellanger, Abdelilah Slaoui, Albert Minj, Roberto Martini, Maarten Debucquoy, and Joao M. Serra, «First Solar Cells on Exfoliated Silicon Foils Obtained at Room Temperature by the SLIM-Cut Technique Using an Epoxy Layer,» *JPHOTOV, 2567070, (2016).*
- [12] Alhomoudi I A, «Comparative analysis of modeling and experiments to study spalling process in Si wafers,» *AIP Advances 7, 035009 (2017).*
- [13] S. W. Bedell, P. Lauro, J. A. Ott, K. Fogel, and D. K. Sadana, «Layer transfer of bulk gallium nitride by controlled spalling,» *Journal of Applied Physics 122, 025103 (2017).*
- [14] Yoffc E, «The moving Griffith crack,» *Phil. Mag., Vol. 42, pp. (1951).*
- [15] Sharon E., Gross S.P., Fineberg J., « Local Crack Branching as a Mechanism for Instability in Dynamic Fracture,» *Phys. Rev. Lett., vol. 74, pp.5096—5099, (1995).*
- [16] Green A.K., Pratt L.P., «Measurement of dynamic fracture roughness of PMMA by high speed photography,» *Eng. Fract. Mech., Vol. 6, p.71, (1974).*
- [17] Rabinovitch A, Frid V and Bahat D, «Wallner lines revisited,» *J. Appl. Phys. 99 1 (2006).*
- [18] Hull D and Beardmore P, «Velocity of propagation of cleavage cracks in Tungsten,» *Inte. J. Fra. Mech. 2 468 (1966).*
- [19] Swoboda M, Beyer C, Rieske R, Drescher W and Richter, « Laser Assisted SiC Wafering Using COLD SPLIT,» *J Mat. Sci. Forum 897 403 (2016).*
- [20] Felix Kaule,Marko Swoboda, Christian Beyer, Ralf Rieske, Anas Ajaj, and Wolfram D. Drescher,Stephan Schoenfelder,Jan Richter, «Laser-assisted spalling of large-area semiconductor and solid state substrates,» *MRS Communications 1 of 5,(2018).*
- [21] Hutchinson JW and Suo Z , « Mixed mode cracking in layered materials,» *Adv. Appl. Mech. 29 63–191, (1992).*



- [22] R.L.Narayan, Parag Tandaiya, R.Narasimhan, U.Ramamurty, «Wallner lines, crack velocity and mechanisms of crack nucleation and growth in a brittle bulk metallic glass,» *Acta Materialia* 80 407–420 (2014) .
- [23] D. Massy, F. Mazen, D. Landru, N. Ben Mohamed, Samuel Tardif, et al., «Crack Front Interaction with Self-Emitted Acoustic Waves,» *Physical Review Letters, American Physical Society*, 121, (2018).
- [24] Alex Masolin, Pierre-Olivier Bouchard, Roberto Martini, Marc Bernacki, «Thermo-mechanical and fracture properties in single-crystal silicon,» *Journal of Materials Science, Springer Verlag*, 48, (2013).
- [25] Bagdahn J, «Festigkeit und Lebensdauer direkt gebondeter Siliziumwafer unter mechanischer Belastung,» *Phd Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, (2000).
- [26] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, , «A new silicon p–n junction photocell for converting solar radiation into electrical power,» *J. Appl. Phys.* 25 676 (1954) .
- [27] Stephen Fonash, «Solar Cell Device Physics,» *2nd Edition Publisher: Academic Press* (2010).
- [28] J.Plá, E.Centurioni C.Summonte, R.Rizzoli, A.Migliori, A. Desalvo, F. Zignani, «Homojunction and heterojunction silicon solar cells deposited by low temperature–high frequency plasma enhanced chemical vapour deposition,» *Thin Solid Films Volume 405, Issues 1–2*, 22 (2002).
- [29] Kunta Yoshikawa, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu & Kenji Yamamoto, «Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%,» *Nature Energy volume 2, Article number: 17032* (2017).
- [30] S. De Wolf, A. Descoedres, C. Holman Zachary, and C. Ballif, «High efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review,» *Green vol. 2, p.7* (2012).
- [31] S. De Wolf, B. Demareux, J. Geissbühler, P. Löper, S. Martin de Nicolas, B. Paviet-Salomon, J. P. Seif, A. Tomasi, and C. Ballif, «Amorphous /Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells: Status and Perspectives,» *IEEE Journal of Photovoltaics* (2014).
- [32] Zhao J, Wang A, Green MA., « 24.5% efficiency PERT silicon solar cells on SEH MCZ substrates and cell performance on other SEH CZ and FZ substrates,» *Solar Energy Materials and Solar Cells* 66:27-36 (2001).
- [33] E. Lohmüller, S. Werner, M. H. Norouzi, S. Mack et al., «BIFACIAL P-TYPE SILICON PERL SOLAR CELLS WITH SCREEN-PRINTED PURE SILVER METALLIZATION AND 89% BIFACIALITY,» *33rd European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam*, (2017).
- [34] Aihua Wang, «HIGH EFFICIENCY PERC AND PERL SILICON SOLAR CELLS,» *Phd thesis, University of New South Wales*, (1992).
- [35] Pauline Sylvia POKAM KUISSEU, «Détachement des substrats ultra-minces des matériaux semi-conducteurs par implantation d'hydrogène à hautes énergies pour les applications photovoltaïques et électroniques,» *Thèse de doctorat, université d'Orléans*, (2016).
- [36] A. Billard and F. Perry, «Pulvérisation cathodique magnétron,» *Tech. Ingénieur Trait. Surf. Métaux Par Voie Sèche En Milieu Fondu, vol. base documentaire : TIB360DUO.*, article : m1654, (2005).
- [37] L. Martinu, O. Zabeida and J.E. Klemberg Sapieha, «Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings,» *Department of Engineering Physics, Ecole Polytechnique de Montréal*.
- [38] Rasu Ramachandran, Veerappan Mani, Shen-Ming Chen et al., «Recent Progress in Electrode Fabrication Materials and Various Insights in Solar cells: Review,» *International journal of electrochemical science · April* (2015).
- [39] D. F. Swinehart, «The Beer-Lambert Law,» *J. Chem. Educ.*, 39 (7), p 333 (1962).
- [40] L Kocsis, P Herman and A Eke, «The modified Beer–Lambert law revisited,» *Phys. Med. Biol.* 51 N91–N98 (2006).
- [41] Raphael Niepelt, Jan Hensen, Verena Steckenreiter, Rolf Brendel, and Sarah Kajari-Schöder, «Kerfless exfoliated thin crystalline Si wafers with Al metallization layers for solar cells,» *J. Mater. Res., Vol. 30, No. 21, Nov 13*, (2015).
- [42] Dross F, Robbelein J, Vandeveld B, Van Kerschaver E, Gordon I, Beaucarne G and Poortmans J, «Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films,» *Appl. Phys. A* 89 149, (2007).

- [43] S. Bedell, D. Shahrjerdi, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, J. Ott, N. Sosa et D. Sadana, «Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III-IV Layers by Controlled Spalling to Enable Low-Cost PV Technologies,» *Journal of Photovoltaics* 2, 2, (2012).
- [44] Teng-Yu Wang et al, «Fabricating 40- $\mu\text{m}$  -thin silicon solar cells with different orientations by using SLIM-cut method,» *J. Micromech. Microeng.* (2017) .

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était l'étude et le développement des procédés innovants de fabrication de couches minces de silicium monocristallin sans perte de matière pour réduire la consommation du silicium, et réduire les coûts de production des cellules photovoltaïques. Pour cela, nous avons étudié deux procédés basés sur les contraintes induites et l'implantation d'hydrogène à basse énergie.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude du procédé de détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling ».

Nous avons développé un modèle analytique décrivant l'état des contraintes générées dans le silicium après la trempe afin de prédire et de contrôler la profondeur maximale de détachement du silicium. Nous avons ainsi exploré différents paramètres du substrat contraignant pouvant permettre l'optimisation et le contrôle de ce procédé lors du processus de détachement des films minces de silicium.

Le premier paramètre étudié a été l'épaisseur du substrat contraignant. Il en ressort principalement que :

1. Des films minces de silicium avec des épaisseurs allant de 52 à 170  $\mu\text{m}$  ont pu être détachés par le procédé « Controlled-Spalling ».
2. Le modèle analytique permet de prédire qualitativement les épaisseurs maximales des films détachés pour différentes épaisseurs du substrat contraignant. La principale faiblesse de ce modèle est la non prise compte de l'épaisseur de la colle.
3. Qu'il existe une fenêtre d'épaisseurs du substrat contraignant optimale (entre  $\sim 50$  et 200  $\mu\text{m}$ ) où le détachement du silicium est possible, tandis que pour des épaisseurs trop faibles ( $< 50 \mu\text{m}$ ) ou trop élevées ( $> 500 \mu\text{m}$ ), aucun détachement n'a été obtenu. Ces résultats ont été attribués aux contraintes thermiques appliquées sur le silicium après la trempe, qui étaient dans ce cas insuffisantes pour provoquer la fracture du silicium.
4. Plus l'épaisseur du substrat contraignant est faible, plus les contraintes appliquées sur le silicium sont importantes et entraînent le détachement de couches très fines de silicium.

Dans la suite, l'effet de la nature du substrat contraignant sur le détachement du silicium a été étudié. Nous avons montré expérimentalement et analytiquement que la nature du matériau contraignant permet également de contrôler le détachement du silicium. En effet, des films de silicium de différentes épaisseurs entre 90 et 120  $\mu\text{m}$  ont été obtenus en utilisant différents substrats contraignants (aluminium, acier, cuivre et nickel). Le détachement du silicium est d'autant plus efficace que la différence du coefficient CDT entre le silicium et le substrat contraignant est importante. En effet, Plus le CDT de ce dernier est important plus les contraintes induites dans le silicium est importante.

En faisant des simulations FEM du procédé « Controlled-Spalling », nous avons constaté que :

- la prise en compte de la colle (ce qui n'était pas le cas dans le modèle analytique) dans les simulations nous a permis d'obtenir des meilleurs résultats par rapport au modèle analytique. Les profondeurs de détachement du silicium obtenues expérimentalement sont en bon accord avec celles prévues par le modèle numérique.

- Nous avons également montré que la colle a un effet sur la qualité de détachement du silicium et sur la profondeur ou l'épaisseur du film détaché. Les meilleurs détachements ont notamment été obtenus en utilisant des épaisseurs de colle très faibles ( $\leq 173 \mu\text{m}$ ). De plus, le détachement du silicium apparaît impossible pour des épaisseurs de la colle supérieures à  $900 \mu\text{m}$ . En augmentant l'épaisseur de la colle, nous avons également constaté que l'épaisseur des films détachés augmente de  $\sim 50$  à  $160 \mu\text{m}$  lorsque l'épaisseur de la colle passe de  $\sim 100$  à  $900 \mu\text{m}$ . En effet, l'augmentation de l'épaisseur de la colle induit une réduction des contraintes générées dans le silicium après la trempe.

Nous avons, par la suite, étudié le procédé de détachement du silicium par contraintes induites en présence d'une zone fragilisée par l'implantation d'hydrogène à basse énergie. Il en ressort principalement que :

- Les défauts induits par l'implantation d'hydrogène ont pu guider la fracture du silicium après l'application d'un recuit contrôlé et conduit au détachement d'une couche ultra-mince du silicium de  $710 \text{ nm}$  d'épaisseur, qui correspond à la profondeur d'implantation.
- Nous avons montré que ce procédé conduit également au détachement des films de silicium à des profondeurs plus importantes par rapport à la zone implantée et fonction de la température du recuit post implantation.

Afin de comprendre et d'expliquer ces résultats, des observations expérimentales sur l'évolution thermique des défauts générés par l'implantation et des simulations FEM décrivant les contraintes thermiques induites dans le silicium fragilisé après la trempe ont été réalisées.

- Nous avons montré qu'en appliquant des recuits thermiques post implantation faibles ( $\leq 450^\circ\text{C}$ ), le degré de fragilisation du silicium implanté était insuffisant pour permettre de localiser la fracture du silicium à la zone endommagée.
- En augmentant la température de recuit à  $550^\circ\text{C}$ , le degré de fragilisation devient important. Cette zone fragilisée peut donc permettre de localiser la fracture du silicium au niveau de la profondeur d'implantation. Ainsi, une couche ultra-mince de silicium d'épaisseur souhaitée et d'excellente qualité a été obtenue.
- Lorsque le recuit est supérieur à la limite de cloquage ( $T_r = 550^\circ\text{C} - 10 \text{ min}$ ), la fragilisation est très importante, le cloquage du substrat du silicium est systématiquement obtenu avant collage. Les couches obtenues après le détachement sont parsemées de trous.

Le dernier chapitre de cette thèse a été consacré à l'étude de l'influence des paramètres de détachement sur l'état de surface des films détachés par le procédé « Controlled-Spalling ». Les mesures par spectroscopie Raman de l'état des contraintes résiduelles dans les films détachés de silicium ont montré :

- La présence des contraintes résiduelles plus ou moins importantes dans les films après le détachement.

- Que ces contraintes résiduelles sont d'autant moins importantes que le substrat contraignant est épais et sa valeur de CDT est faible.

Nous avons ensuite évalué l'état de la surface des films détachés. Des vues MEB ont révélé la présence des motifs circulaires (lignes de Wallner) ainsi que rectilignes (lignes de rivière) sur la surface des films détachés. Nous avons ensuite tenté d'estimer les vitesses de propagation de la fracture dans le silicium lors de la trempe en utilisant ces motifs. Des vitesses entre 1,762 et 3,95  $\text{kms}^{-1}$  ont été obtenues, qui sont proches de celles obtenues dans la littérature.

Des mesures par profilométrie optique ont montré que la surface des films détachés présente une rugosité RMS de l'ordre de 1.5  $\mu\text{m}$ . Cette rugosité est inférieure à celle obtenue par d'autres études en utilisant le même procédé « Controlled-Spalling ».

Nous avons également montré que plus l'épaisseur et le CDT du substrat contraignant sont faibles, plus la rugosité des films détachés est faible.

Enfin, des cellules solaires non optimisées réalisées à l'aide des films de silicium détachés par le procédé « Controlled-Spalling » ont donné des rendements maximums de l'ordre de 8 %. Ces résultats restent encore faibles mais sont très encourageants. Des améliorations restent à faire sur la qualité des substrats.

## Perspectives

A l'issue de notre travail, différents axes d'investigations sont envisageables.

Dans un premier temps, divers aspects du procédé de détachement du silicium par contraintes induites peuvent être davantage optimisés :

- Le modèle analytique utilisé pour déterminer les contraintes thermiques peut être amélioré avec la prise en considération de la colle dans les calculs des contraintes afin d'obtenir une meilleure estimation de la profondeur de détachement du silicium. Ce modèle est générique et devrait permettre, à priori, de contrôler le détachement de tout type de matériau.
- Pour le modèle numérique, une meilleure optimisation du maillage de la structure serait importante afin d'obtenir une meilleure estimation de l'état des contraintes résiduelles présentes dans les films détachés.
- Afin d'améliorer la rugosité des films détachés, il serait important de réaliser des protocoles expérimentaux permettant de contrôler la vitesse de la trempe et l'homogénéité des contraintes thermiques induites dans le silicium lors de la trempe. Ces protocoles permettraient de contrôler la vitesse de la fracture afin que celle-ci puisse se propager de façon rectiligne sans dévier de sa trajectoire et sans créer des stries sur la surface des films après le détachement.

- Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la différence de température  $\Delta T$ , appliquée sur la structure (silicium/colle/métal), sur la vitesse de propagation de la fracture afin d'améliorer la rugosité des films détachés.

Dans un second temps, les mécanismes mis en jeu lors de détachement du silicium par contraintes induites avec guidage par l'implantation d'hydrogène doivent être étudiés de façon plus approfondies afin d'optimiser et de rendre ce procédé utilisable dans des procédés industriels.

Enfin, une optimisation du procédé de fabrication des cellules solaires serait nécessaire afin d'améliorer les performances des cellules réalisées à base des couches ultra-minces de silicium.

# Annexes

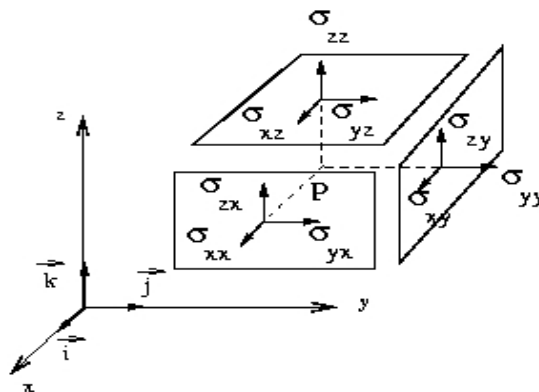
## A. Mécanique des milieux continus

### A.1. Contrainte dans un matériau

Une contrainte se développe dans un matériau quand celui-ci est soumis à une force extérieure [1]. Cette contrainte est définie en première approximation comme le rapport entre la force extérieure et la surface sur laquelle elle s'applique. Les contraintes sont aussi définies par les densités d'efforts de cohésion développées sur chaque surface interne infinitésimale dans un solide soumis à des sollicitations mécaniques. La définition d'une contrainte nécessite donc de spécifier l'amplitude, la direction de la force et aussi la surface sur laquelle elle s'applique.

Considérons un cube de volume infinitésimal, continu et homogène, et soumis à des forces extérieures. Ces forces extérieures peuvent être ponctuelles (e.g. indentation par une pointe), surfaciques (e.g. expression externe), ou volumiques (e.g. forces électromagnétiques, thermiques, de gravitation). Les forces sont appliquées selon les trois directions des vecteurs de base  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  par rapport à chacune des faces du cube.

La figure A-1 représente les neuf composantes de la contrainte dans la base  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  permettant de décrire l'état de contrainte appliquée sur le cube. Le premier indice correspond à la surface concernée par la contrainte, alors que le deuxième indice nous indique la direction de cette force. Il existe donc deux types de contrainte : contraintes normales ou principales et contraintes de cisaillement. Les contraintes normales, où les indices sont répétés, sont des contraintes dont la force appliquée est normale à la surface sur laquelle elles agissent. La contrainte normale est considérée comme positive lorsqu'elle agit en traction (i.e. contrainte en tension), alors qu'elle est négative lorsqu'elle agit en compression (i.e. contrainte compressive). Les contraintes de cisaillement, où les indices sont alternés, sont des contraintes dont la force est appliquée dans une direction appartenant au plan sur lequel elles agissent. Les contraintes étant des forces par unité de surface, elles sont exprimées en dynes.cm<sup>-2</sup> ou en Pascal.



**Figure A-1 :** Définition des composantes du tenseur des contraintes dans la base  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ .

Le tenseur des contraintes étant symétrique, il se réduit à six composantes indépendantes qui s'expriment sous la forme d'une matrice (3x3) ou d'un vecteur colonne (Notation de Voigt) de la façon suivante [1] :

$$\text{Notation matricielle:} \quad \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A. 1})$$

$$\text{Notation de Voigt :} \quad \sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A. 2})$$

## A.2. Déformation dans un matériau

Sous l'action d'une contrainte, les parties élémentaires d'un corps se déplacent les unes par rapport aux autres, ce qui entraîne localement un changement de forme du corps, que l'on appelle déformation. Dans le cas général, le déplacement d'un point P vers un point P' lié à la déformation d'un corps dans un espace tridimensionnel peut s'exprimer par rapport aux dimensions de ce corps lorsqu'il n'est pas déformé. L'état de déformation de ce corps peut être donc déterminé à tout instant si on peut déterminer le vecteur de déplacement U ( $u_x, u_y, u_z$ ) de chaque point ce corps. On distingue, pour chaque élément du tenseur des déformations, une composante volumique (expansion ou contraction sans changement de forme), et une composante angulaire correspondant à un changement de forme à volume constant. La déformation s'exprime sans unité et en pourcentage.

Il existe neuf composantes de la déformation correspondant aux dérivées premières des composantes du déplacement. Dans le cas d'un cube déformé de dimensions infinitésimales, le tenseur des déformations s'écrit de la façon suivante [2]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A. 3})$$

Pour certaines directions, les composantes de la déformation peuvent s'exprimer sous une forme particulière. C'est le cas pour  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  et  $\varepsilon_{zz}$  qui sont définies comme les composantes de déformation normale. La forme générale de ces composantes se réduit à :

$$\varepsilon_{ii} = \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A. 4})$$

Les autres composantes de la déformation sont des termes croisés, qui correspondent aux déformations de cisaillement, lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée.



Comme pour les contraintes, le tenseur des déformations étant symétrique. Il n'existe donc que trois composantes de cisaillement indépendantes [2]:

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (\text{A. 5})$$

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \quad (\text{A. 6})$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \quad (\text{A. 7})$$

Le tenseur des déformations est donc composé de six termes indépendants, qui s'expriment sous forme matricielle ou d'un vecteur colonne de la façon suivante :

Notation matricielle: 
$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 2\varepsilon_{xy} & 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} & 2\varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} & \gamma_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A. 8})$$

Avec : 
$$\gamma_{ij} = \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) = 2\varepsilon_{ij} \quad (\text{A. 9})$$

Notation de Voigt: 
$$\varepsilon_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A. 10})$$

### A.3. Relations d'élasticité dans un matériau homogène

Un grand nombre de matériaux suivent les lois de l'élasticité. Ce comportement se traduit par une relation linéaire entre la déformation du matériau et la contrainte qui lui est appliquée. L'élasticité est la propriété d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte puis à retrouver sa forme initiale une fois cette contrainte supprimée. C'est donc une déformation réversible du volume d'un matériau, au contraire à la déformation plastique où le matériau est déformé de façon irréversible. La limite élastique est la contrainte limite qui sépare la déformation élastique de la déformation plastique. Il existe deux relations d'élasticité, une est linéaire et concerne les faibles déformations, et une autre est non linéaire qui concerne les déformations les plus élevées.

Cependant, dans le cadre de nos travaux, les déformations étudiées sont faibles et nous resterons donc dans le régime linéaire de l'élasticité.

Dans l'approximation linéaire, pour les matériaux anisotropes, les constantes élastiques s'écrivent en utilisant la loi de Hooke [3] :

$$[\sigma] = [C][\varepsilon] \quad (\text{A. 11})$$

où  $[C]$  est le tenseur d'élasticité (voir la référence [3] pour plus de détails).  $[\varepsilon]$  et  $[\sigma]$  sont respectivement les tenseurs de déformations et de contraintes.

Dans le cas des matériaux isotropes où leurs propriétés mécaniques sont identiques dans toutes les directions de l'espace. L'approximation isotrope simplifie la relation contraintes-déformations, et dans un cas unidimensionnel, les tenseurs de contraintes et de déformations deviennent des scalaires. Leur relation s'appelle la loi de Hooke et s'écrit :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{A. 12})$$

où  $E$  correspond au Module d'Young du matériau.

Pour le silicium, il est intrinsèquement anisotrope, mais il est parfois préférable pour généraliser des calculs mécaniques de le considérer également comme isotrope. Le module de Young du silicium est compris entre 130 et 190 GPa [4].

## B. Le Smart Cut™

Au début des années 1990, Michel Bruel ingénieur au CEA-LETI a inventé un procédé de fabrication des substrats SOI en combinant à la fois l'implantation d'ions légers (hydrogène ou hélium) et le collage direct moléculaire [5] [6]. Ce procédé est exploité par l'entreprise SOITEC sous le nom de Smart Cut™, fournit plus de 80% des SOI sur le marché mondial [7]. Le Smart Cut™ permet de transférer un film cristallin de silicium mince, de quelques centaines de nanomètres, depuis un substrat donneur vers un substrat accepteur. La figure B-1 montre les différentes étapes technologiques du procédé Smart Cut™, qui s'enchaînent comme suit :

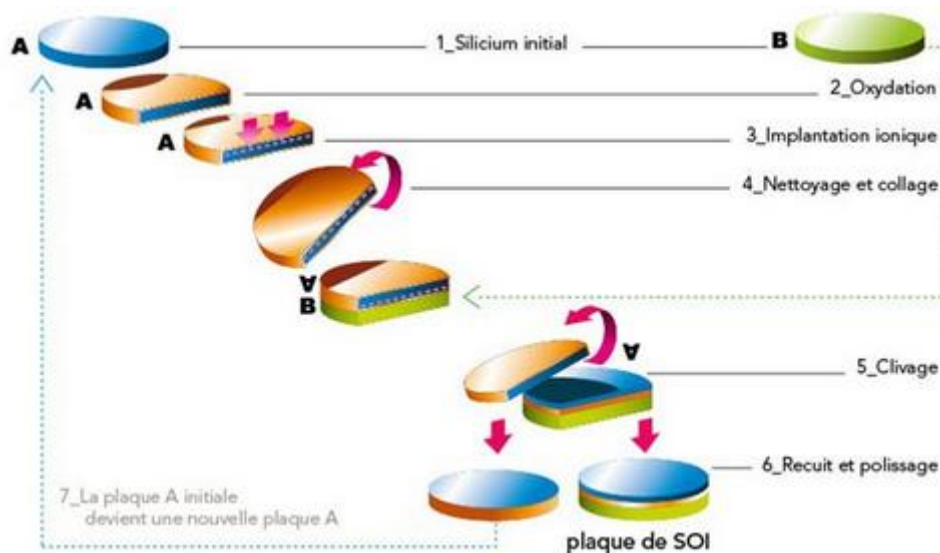
- **Oxydation et implantation** : Une couche d'oxyde ayant entre 50 nm et 1,5 µm d'épaisseur est déposée sur toute la surface d'un wafer de silicium (wafer A). La couche d'oxyde ainsi formée correspond à la couche d'oxyde dans la structure SOI. Des ions légers d'hydrogène et/ou d'hélium sont ensuite implantés dans le wafer A à une énergie comprise entre 20 keV et 250 keV, formant ainsi une zone saturée en hydrogène à une certaine profondeur fixée par l'énergie d'implantation. Cette profondeur correspond à l'épaisseur du film qui sera ainsi transféré.

- **Collage** : Un second wafer intact de silicium (wafer B) est collé par (collage moléculaire) sur la surface implantée du wafer A à température ambiante. Le principe du collage par adhérence moléculaire est basé sur la mise en contact directe de deux surfaces, c'est-à-dire sans l'utilisation d'un matériau spécifique (e.g. colle, cire, métal à basse température de fusion...). Pour ce faire, les deux surfaces à coller sont parfaitement nettoyées, afin d'avoir des surfaces suffisamment lisses et exemptes de particules ou de contamination (en particulier par des hydrocarbures). Les deux surfaces sont ainsi suffisamment rapprochées pour permettre d'initier un contact, typiquement à une distance inférieure à quelques nanomètres, et des liaisons chimiques s'établissent alors entre les deux surfaces.

- **Recuit et transfert** : Un traitement thermique entre 300°C et 700°C est ensuite appliqué sur les wafers collés, permettant ainsi simultanément de renforcer l'adhésion entre les deux wafers et de provoquer la croissance des fissures enterrées jusqu'au transfert du wafer A le long de la zone implantée en hydrogène.

Le mécanisme simplifié menant à la fracture du silicium est le suivant : Le recuit thermique permet de diffuser les ions d'hydrogène implantés dans la matrice et de les précipiter sous forme gazeuse, entraînant ainsi le développement de microcavités dans la zone implantée. Pendant le recuit, la pression interne dans ces cavités alimentées en hydrogène augmente, ce qui mène à leur croissance en défauts planaires appelés « platelets ». Le second wafer B collé agissant comme un raidisseur mécanique, ce qui empêche la déformation du film implanté dans la direction perpendiculaire à la surface, les platelets vont donc croître latéralement dans le substrat pour former des microfissures. Lorsqu'un temps de recuit suffisamment long est appliqué, la croissance des microfissures se termine par une fracture pleine plaque d'un film mince de silicium et d'une couche d'oxyde sur la surface du wafer B. L'ensemble forme un substrat de type SOI. Le résidu du substrat A sur lequel a été détaché le film mince peut par la suite être recyclé pour de nouveaux transferts.

- **Recuit et polissage** : un dernier recuit thermique à haute température (environ 1100 °C) est appliqué sur le SOI obtenu pour permettre la bonne adhésion de l'interface de collage. Le SOI et le substrat réutilisable sont ensuite polis mécaniquement afin de diminuer la rugosité de surface du film de silicium transféré et éventuellement d'ajuster son épaisseur. La rugosité typique d'un film SOI détaché par Smart-Cut est de l'ordre de 1,5 et 2 nm en RMS [8].



**Figure B-1** : Schéma descriptif des étapes du procédé Smart Cut™ [7].

Le procédé Smart Cut™ permet de transférer des films de silicium de très bonne qualité. De plus, ce procédé est générique, il peut ainsi servir à reporter d'autres matériaux que le silicium : le germanium (Ge) [9], le carbure de silicium (SiC) [10], le nitrure de gallium (GaN) [11] et le phosphore d'indium InP [12].

## B.1. Endommagement du silicium par implantation d'hydrogène

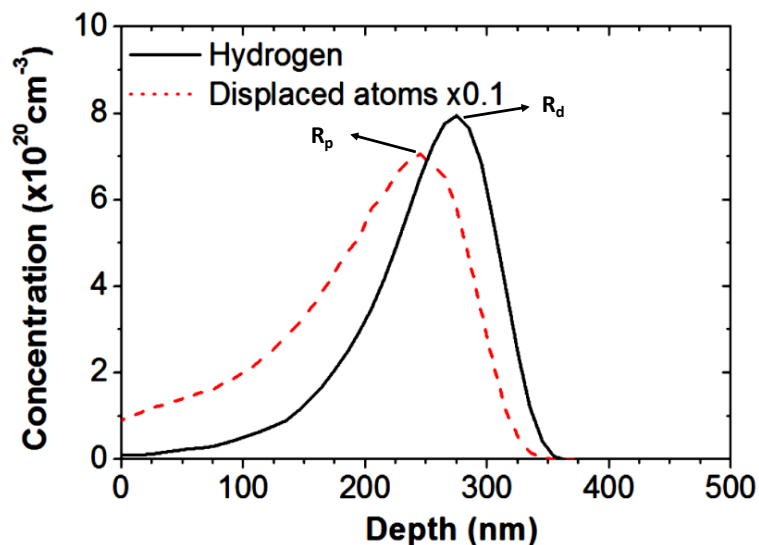
### B.1.1. L'implantation d'hydrogène dans le silicium

L'implantation ionique est un procédé inventé à la fin des années 1940 par William Shockley [13]. Cette technique consiste à modifier les propriétés d'un matériau par l'insertion des ions dans son volume, à une profondeur donnée. Initialement développée pour doper les semi-conducteurs, c'est au cours des années 1970 que l'implantation ionique a été détournée de son utilisation initiale pour améliorer les propriétés des métaux et des polymères. Il existe principalement deux processus d'implantation ionique : l'implantation par faisceaux d'ions et l'implantation par immersion plasma.

L'implantation ionique consiste à implanter un substrat par des ions accélérés possédant des énergies variant de quelques keV à plusieurs MeV. Cette énergie d'implantation va déterminer la profondeur d'implantation dans le matériau cible, autour de laquelle les ions seront répartis.

### B.1.2. Configuration de l'hydrogène dans le silicium

Lors de l'implantation, les ions incidents d'hydrogène pénètrent dans le matériau et perdent leur énergie par collisions successives avec les atomes du substrat pour finalement s'immobiliser dans la matrice. L'implantation permet ainsi d'introduire des atomes d'hydrogène, à une profondeur définie par l'énergie d'implantation et la nature des ions implantés et de la cible. Le profil d'implantation final peut être décrit comme une distribution de Gauss ou de Pearson, dont le maximum de concentration se trouve au niveau de la profondeur moyenne de pénétration notée  $R_p$  (Projected Range). Ce profil peut être obtenu par des simulations de type Monte Carlo, parmi lesquels le programme SRIM/TRIM (Stopping and Range of Ions in Matter/ Transport of Ions in Matter) [14]. Le processus d'implantation conduit également à la formation de défauts multiples dans la matrice (paires de Frenkel, déplacements en cascades, etc.), que nous allons présenter dans la partie suivante. La distribution de ces défauts est également sous la forme d'un profil gaussien de maximum  $R_d$ , situé en amont de  $R_p$ . Ce profil des défauts peut également être simulé par SRIM. Un exemple de simulation par SRIM est présenté en figure B-2. Il montre les profils d'implantation et de défauts lacunaires en fonction de la profondeur dans un substrat de silicium implanté avec de l'hydrogène à une énergie de 32 MeV et une fluence de  $1 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>.



**Figure B-2 :** Profils d'implantation d'hydrogène et de défauts modélisés par SRIM pour une implantation à 32 KeV avec une fluence de  $1 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> [4].

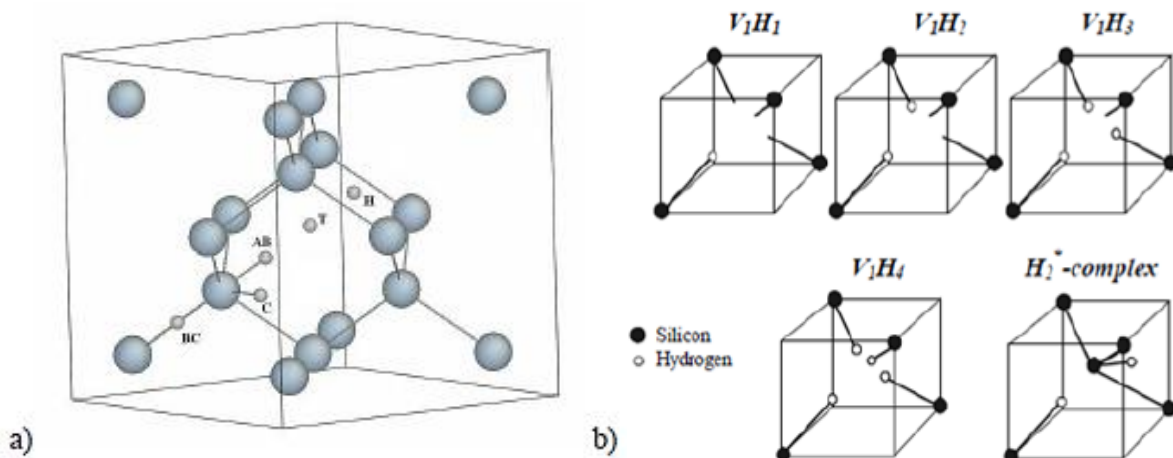
#### Interstitiels et complexes hydrogénés :

Lors d'une implantation d'hydrogène, l'ion incident transfère une partie de son énergie cinétique à un atome du matériau cible. Lorsque cette énergie dépasse l'énergie seuil de déplacement  $E_d$  (e.g. 12-15 eV dans le silicium), cet atome est éjecté de son site cristallin et mis en position interstitielle, laissant derrière lui un site vacant appelé lacune. Ce couple de défauts composé d'un interstitiel et d'une lacune est appelé (paire de Frenkel). Si cet atome « de recul » reçoit suffisamment d'énergie, il peut à son tour générer d'autres paires de Frenkel et ainsi

développer une cascade de déplacement. À température ambiante, une partie de ces interstitiels et de ces lacunes peut se recombinaison et s'annihiler pendant ou immédiatement après l'implantation. Une autre partie peut s'associer et former des complexes multi-lacunaires ( $V_n$ ), multi-interstitiels ( $I_n$ ), à base d'hydrogène ( $H_m$ ), mais aussi des complexes  $V_nH_m$  et  $I_nH_m$  [15] [16] [17].

La figure B-3.a illustre les différentes configurations atomiques que les atomes d'hydrogène peuvent s'adopter dans une maille cristalline du silicium [16]. Ils peuvent se placer en site BC (Bond Centered) sur une liaison Si-Si, en site AB (Anti-Bonding) le point miroir de BC, dans un site tétraédrique (T), hexagonal (H), en site C ou en site M. Ainsi, l'hydrogène se placera préférentiellement en configuration BC et AB qui sont les configurations les plus stables (faible énergie de formation), ainsi que deux configurations moléculaires, à savoir le complexe  $H_2^*$  (couplage de deux atomes d'hydrogène en site BC et AB) et la molécule d'hydrogène  $H_2$  en site tétraédrique (T).

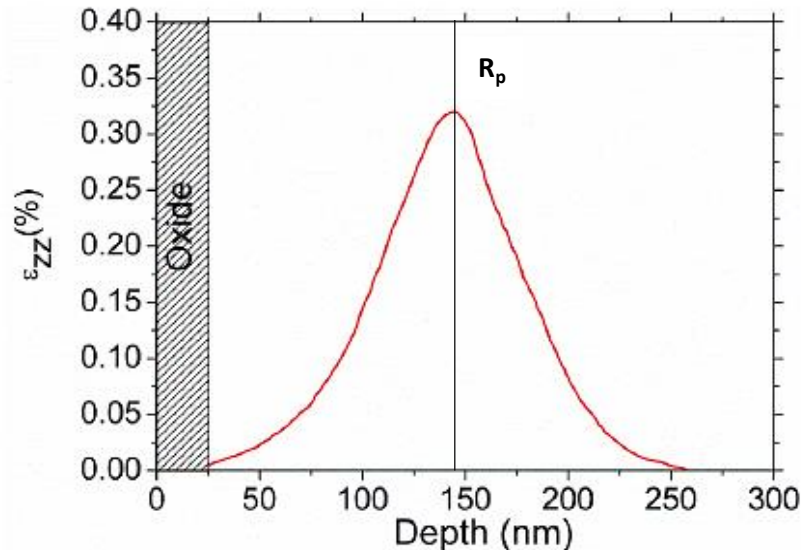
En plus de ces configurations interstitielles, l'interaction entre l'hydrogène et les défauts cristallins peut créer des complexes de types interstitiel-hydrogène ( $I_nH_m$ ) et lacune-hydrogène ( $V_nH_m$ ). Les complexes  $V_nH_m$  sont généralement favorisés du fait de la forte réactivité de l'hydrogène avec les lacunes. Ces complexes sont de natures mono-lacunaires ( $VH$ ,  $VH_2$ ,  $VH_3$  et  $VH_4$ ) comme illustré sur la figure B-3.b et multi-lacunaires ( $V_2H$ ,  $V_2H_2$ ,  $V_2H_6$ ).



**Figure B-3 :** a) Différents sites interstitiels des atomes d'hydrogène dans la maille cristalline du silicium [16] ; b) Représentations schématiques de plusieurs complexes mono-lacunaires  $V_nH_m$  dans la maille de silicium.

Ces différents défauts hydrogénés peuvent être caractérisés par spectroscopie infrarouge ou Raman [18] [19] [20]. Ces techniques permettent de détecter leurs modes de vibration spécifique. La figure B-4 représente un spectre FTIR-MIR d'un silicium implanté à basse énergie ( $37 \text{ keV}$ ,  $5,75 \cdot 10^{16} \text{ H/cm}^2$ ) sur lequel les différentes bandes d'absorption de chaque configuration de l'hydrogène sont référencées [21]. Nous pouvons voir que d'autres bandes





**Figure B-5 :** Profil de déformation  $\varepsilon_{zz}$  après implantation d'hydrogène à 10 keV pour une fluence de  $7.10^{15}\text{cm}^{-2}$  [22].

Plusieurs études ont été faites sur la réaction mécanique du silicium à la suite de l'implantation d'hydrogène, notamment celles rapportées par Reboh et al. [25], Darras et al. [4] ainsi que Daghbouj et al. [22].

Darras par exemple, a étudié l'effet de la concentration d'hydrogène sur la déformation  $\varepsilon_{zz}$  générée dans le silicium après implantation dans la gamme des basses énergies. Il a montré que la déformation  $\varepsilon_{zz}$  augmente de 0.1 à 0.9% pour des implantations à une même énergie 37 keV avec des fluences allant respectivement de  $0,5 \times 10^{16}$  à  $2,9 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>. Cependant, cette augmentation est caractérisée par deux régimes en fonction de la concentration d'hydrogène : un régime linéaire jusqu'à une concentration  $C_H = 1,3 \cdot 10^{21}$  H/cm<sup>3</sup> et un régime supra-linéaire au-delà. Selon Darras, ceci peut s'expliquer, au-delà de cette concentration critique, par la combinaison de l'augmentation du volume de la maille en présence d'hydrogène et la variation du coefficient de Poisson. L'étude, menée par Reboh et al. [25], consiste à évaluer la contrainte moyenne résultant de l'implantation d'hydrogène dans le silicium en fonction de la fluence implantée, à partir des mesures de courbure du substrat implanté. Pour cela, ils ont utilisé la formule de Stoney décrite précédemment [26], en considérant la couche implantée comme une couche homogène. Ils ont montré que la contrainte moyenne en compression  $\langle \sigma_{//} \rangle$  résultant de l'implantation augmente de façon linéaire pour des faibles fluences d'hydrogène, et moins rapidement pour des fluences élevées. Néanmoins, cette description est peu satisfaisante car elle ne tient pas compte de la distribution en profondeur de la contrainte dans la couche implantée qui varie avec la dose et l'énergie d'implantation.

Cette étude a été reprise plus récemment par Darras et al. [4] qui ont proposé un modèle pour calculer analytiquement la contrainte en fonction de la concentration d'hydrogène. La contrainte compressive réelle  $\sigma_{//}(\text{réelle})(z)$  dans le plan du substrat peut être décomposée en deux termes en fonction de la concentration d'hydrogène. Le premier terme correspond à un régime linéaire  $\sigma_{//}(\text{linéaire})(z)$  de faibles concentrations (équation (B.1)) et le second à un régime sous-



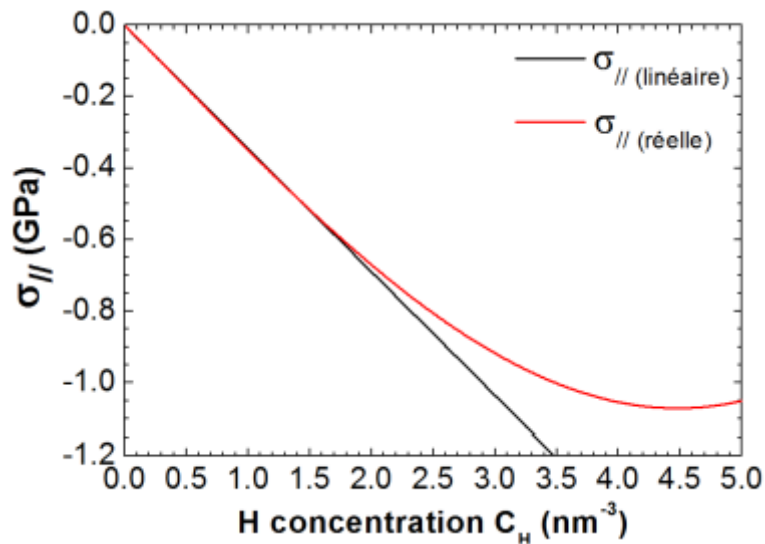
linéaire pour des concentrations d'hydrogène supérieures à  $C_0$  (de l'ordre de  $1.3 \text{ nm}^{-3}$ ) (équation (B.1)).

$$\sigma_{//(\text{réelle})}(z)[\text{GPa}] = \sigma_{//(\text{linéaire})}(z) = \alpha C_H(z) \quad \text{si } C_H(z) < C_0 \quad (\text{B. 1})$$

$$\sigma_{//(\text{réelle})}(z)[\text{GPa}] = f(C_H(z))\sigma_{//(\text{linéaire})}(z) \quad \text{si } C_H(z) > C_0 \quad (\text{B. 2})$$

$$f(C_H(z)) = 1 - \beta (C_H(z) - C_0)^\gamma \quad (\text{B. 3})$$

où  $\alpha$  est négatif,  $f(C_H(z))$  est une fonction égale à 1 pour une concentration d'hydrogène égale à  $C_0$  et décroissante au-delà,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des constantes positives. Ainsi, en utilisant les valeurs permettant d'ajuster la contrainte  $\sigma_{//(\text{réelle})}$  qui sont  $\alpha = -0.34$ ,  $\beta = 0.06$  et  $\gamma = 1.5$ , la figure B-6 présente les variations obtenues de la contrainte réelle  $\sigma_{//(\text{réelle})}$  (en rouge) ainsi que les variations de la contrainte linéaire  $\sigma_{//(\text{linéaire})}$  (en noir) en fonction de la concentration d'hydrogène. On remarque que la contrainte réelle en compression dans le plan augmente (en valeur absolue) avec la concentration d'hydrogène. De plus, cette contrainte atteindrait une valeur maximale de l'ordre de 1.1 GPa pour une concentration  $C_H = 4.5 \text{ nm}^{-3}$ , puis diminuerait. Darras a expliqué ce comportement de la contrainte par la modification des constantes élastiques du silicium. En effet, l'effort à fournir pour adapter la maille de l'alliage « SiH » à la maille de silicium sans défauts est de plus en plus faible quand la concentration d'hydrogène implantée augmente. Le modèle proposé par Darras a été testé pour différentes énergies d'implantation plus élevées que 37 keV. Il semble bien s'accorder avec les valeurs expérimentales.



**Figure B-6 :** Evolution de la contrainte compressive générée dans le plan par implantation en fonction de la concentration d'hydrogène [4].

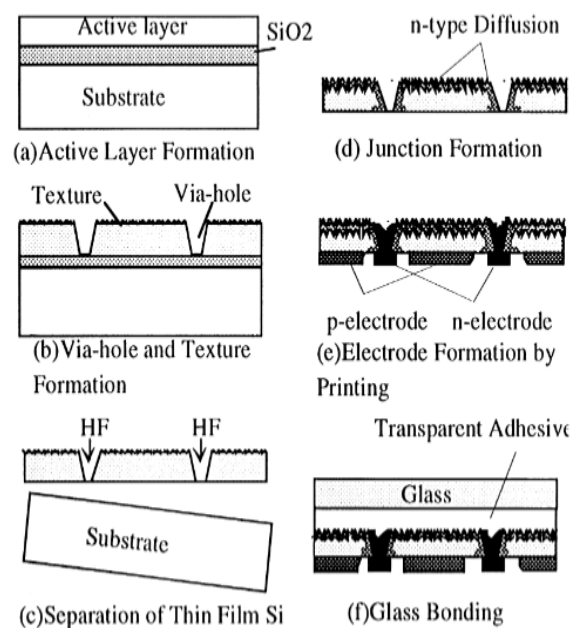
## C. Méthodes de fabrication des substrats ultra-minces de silicium par croissance sur une couche sacrificielle

### C.1. Procédés de croissance par gravure sélective d'une couche d'oxyde

#### C.1.1. Procédé VEST

Le procédé VEST (Via-hole Etching for the Separation of Thin-films) [27], a été développé par Mitsubishi Electric Corporation, repose sur la gravure sélective de la couche d'oxyde d'un substrat SOI. La première étape consiste à obtenir des substrats SOI, comme indiqué sur la figure C-1. Pour cela, un oxyde  $\text{SiO}_2$  est déposé sur un substrat cristallin. Un film de silicium avec une orientation majoritairement (100) est ensuite déposé sur l'oxyde et recristallisé par ZMR (Zone Melting Recrystallization). Après le traitement ZMR, une couche active de silicium de  $80 \mu\text{m}$  d'épaisseur est déposée par CVD (Chemical Vapor Deposition) sur ce film et texturée aléatoirement par une attaque KOH. Des vias, ou trous, sont ensuite formés par lithographie et gravure anisotrope dans cette couche active avec une profondeur suffisante pour atteindre la couche d'oxyde enterrée. Le substrat est alors immergé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF), qui va attaquer sélectivement la couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  enterrée au travers des trous, permettant ainsi la séparation de la couche active autoportée d'une épaisseur d'environ  $80 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Le substrat support peut être recyclé pour un nouveau cycle.

Un rendement de 16% a été obtenu pour une cellule de  $96\text{cm}^2$  réalisée à partir d'un film mince de  $77 \mu\text{m}$  d'épaisseur détaché par le procédé VEST [28]. De plus, un module de  $924,2 \text{cm}^2$  de surface avec un rendement de 13,1% a été réalisé sur des substrat détachés par ce procédé.

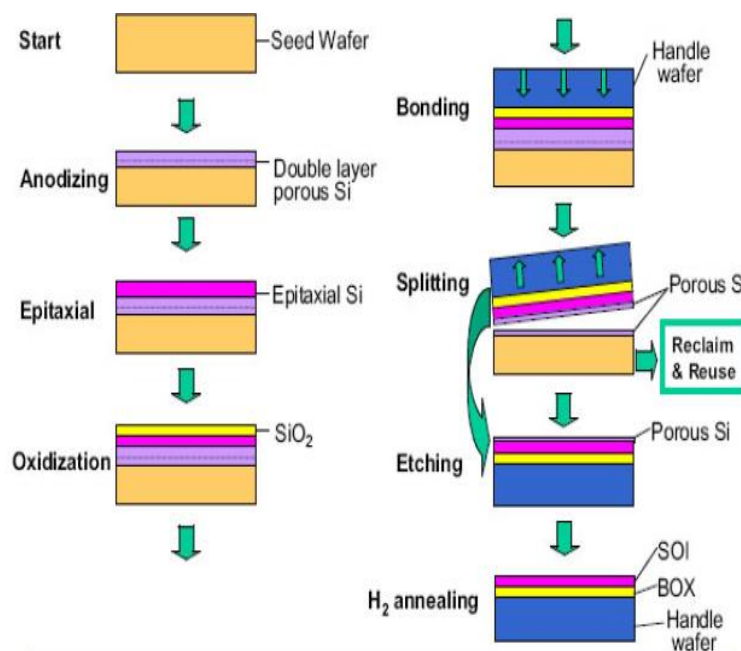


**Figure C-1** : Schéma des étapes de fabrication de couches minces de silicium par le procédé VEST.

## C.2. Procédés de croissance sur silicium poreux

### C.2.1. Procédé ELTRAN développé par Canon

Les procédés de croissance sur silicium poreux font généralement appel à une couche sacrificielle de silicium poreux obtenue par anodisation électrochimique d'un substrat de silicium. Le premier procédé utilisant le silicium poreux pour le transfert des couches minces de silicium a été développé par Yonehara et al. [29]. L'approche de Canon, appelée ELTRAN (Epitaxial Layer TRANSfer), a été utilisée pour la fabrication de substrats SOI (Silicon-On-Insulator). La figure C-2 illustre les principales étapes du procédé ELTRAN. Il est principalement décomposé en trois étapes : la première consiste à former une couche de silicium poreux de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur toute la surface d'un substrat de silicium, la deuxième étape consiste à la stabilisation de la structure poreuse par une oxydation suivie d'un recuit à haute température de 1000  $^{\circ}\text{C}$ , permettant la fermeture des pores en surface puis la croissance par épitaxie, et enfin la troisième consiste à coller un autre substrat de silicium par collage anodique sur le film épitaxié et oxydé. Le transfert de la couche poreuse est effectué par érosion mécanique à l'aide d'un jet d'eau haute pression.



**Figure C-2 :** Schéma illustratif du procédé ELTRAN.

Le procédé ELTRAN est ensuite adapté pour produire des couches minces de silicium pour des applications photovoltaïques, sous le nom SCLIPS (Solar Cells by Liquid Phase Epitaxy over porous Si) [30]. Ce procédé a permis d'obtenir un rendement de conversion de l'ordre de 9,3 % sur une cellule de 0.2  $\text{cm}^2$  et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [31].

### **C.2.2. Procédé SPS développé par Sony**

Le procédé SPS (Sintered Porous Silicon) [32] a été inventé par Sony. La structure poreuse est composée de trois couches de porosité différente ayant une épaisseur totale de 9  $\mu\text{m}$ . Un recuit thermique à haute température (1100°C) a été appliqué sur la structure, afin de fragiliser la couche poreuse et permettre la fermeture des pores en surface. Une croissance par épitaxie de la couche active est alors réalisée par CVD à partir de trichlorosilane. Contrairement au procédé ELTRAN, il n'y a pas de stabilisation de la structure par une oxydation préalable.

Le transfert de la couche active est ainsi obtenu après le collage de la couche épitaxiée sur un film plastique, et l'application d'une contrainte mécanique. De plus, ce transfert peut se faire après la réalisation de la cellule photovoltaïque. Le procédé SPS a permis d'obtenir un rendement de conversion de 12,50% [52] pour des cellules photovoltaïques de 4  $\text{cm}^2$  de surface et avec du silicium de 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur

### **C.2.3. Procédé FMS développé par IMEC**

Le procédé FMS (Freestanding Monocrystalline Silicon) mis au point par Solanski et al. [33] à l'IMEC, consiste à détacher la couche poreuse du substrat de silicium avant l'étape d'épitaxie. Le procédé repose sur la formation d'une couche poreuse sur un substrat de silicium par anodisation électrochimique dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique HF. Une fois la couche poreuse obtenue, il est possible de la détacher par électropolissage suivant deux façons différentes : soit par appauvrissement progressif de la teneur en HF de l'électrolyte, soit par une augmentation importante et brutale de la densité de courant. Après détachement, un traitement thermique à haute température sous atmosphère d'hydrogène est effectué pour refermer les pores en surface, conduisant à la formation d'une couche quasi-monocristalline. Cette couche autoportée est utilisée comme un germe pour la croissance de la couche active par CVD. L'épaisseur de la couche épitaxiée est typiquement comprise entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ .

Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque obtenu par ce procédé est de 12,6%, pour une couche de silicium de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [34].

Dans la littérature, il existe d'autres procédés de détachement utilisant le silicium poreux, développés de façon indépendante par différentes équipes. Ces différents procédés sont récapitulés dans le tableau C-1.

Procédés	Structure poreuse	Méthode de croissance	Séparation	Epaisseur détachée ( $\mu\text{m}$ )	Surface active ( $\text{cm}^2$ )	Rendement (%)
SCLIPS/ELTRAN [30]	Multicouche 10 $\mu\text{m}$	Oxydation +LPE	Jet d'eau après épitaxie	50	0.2	9.3
FMS [34]	Monocouche 20-50 $\mu\text{m}$	CVD	Electropolissage avant épitaxie	25	0.98	12.6
SPS [32]	Tricouche 10 $\mu\text{m}$	CVD	Contraintes mécaniques	12	4	12.5
PSI [35]	Bicouche 1 $\mu\text{m}$	CVD	Partielle après épitaxie	25.5	3.88	15.4
QMS [36]	Bicouche > 25 $\mu\text{m}$	-	Recuit haut températures + contraintes mécaniques	44.5	4	16.6

**Tableau C-1** : Récapitulatif des procédés de détachement de couches minces de silicium utilisant le silicium poreux comme couche sacrificielle.

Les procédés présentés ici ont permis de montrer la possibilité de produire des films minces du silicium sans perte de matière première, en utilisant une couche sacrificielle de silicium poreux ou encore la croissance par gravure sélective d'une couche d'oxyde. Cependant, ces procédés nécessitent des étapes de croissance par épitaxie et de lithographie des couches de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseurs. Ces étapes sont trop coûteuses, ce qui n'est pas compatible avec l'objectif de réduction des coûts de production des cellules photovoltaïques.

## Références

- [1] S. TIMOSHENKO et J.N. GOODIER, « Theory of Elasticity,,» *3rd Ed., McGraw-Hill Ed.,(1970).*
- [2] THOMAS HOFFMANN, «MODÉLISATION ET SIMULATION MULTIDIMENSIONNELLE DES CONTRAINTES MÉCANIQUES EN TECHNOLOGIES SILICIUM AVANCÉE,» *Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I, (2000).*
- [3] Landau, L., Lifchitz, E. , «Theory of Elasticity (Pergamon.,» *New York (1959).*
- [4] Darras, F-X, «Precipitation et contrainte dans le silicium implante par hydrogene,» *Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2015).*
- [5] M. Bruel, «Silicon on insulator material technology,» *Electron. Lett. 31, 14, (1995).*
- [6] M. Bruel, B. Aspar, A.-J. Auberton-Hervé, «Smart-cut: A new silicon on insulator material technology based on hydrogen implantation and wafer bonding,» *Jpn. J. App. Phys, 36, 1636-1641, (1997).*
- [7] «Site internet de Soitec,» *[En ligne] Available: [http:// www.soitec.com](http://www.soitec.com).*
- [8] Romain Feilleux, «Mécanismes de collage direct de films de silicium polycristallin,» *Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).*
- [9] C. Deguet, L. Sanchez, T. Akatsu, F. Allibert, J. Dechamp, F. Madeira, F. Mazen, A. Tauzin, V. Loup, C. Richtarch, D. Mercier, T. Signamarcheix, F. Letertre, B. Depuydt, N. Kernevez, «Fabrication and characterisation of 200 mm germanium-on-insulator (GeOI) substrates made from bulk germanium,» *Electron. Lett. 42, 7, 415-417, (2006).*
- [10] L. Di Cioccio, Y. Le Tiec, F. Letertre, C. Jaussaud, M. Bruel, «Silicon carbide on insulator formation using the Smart Cut process,» *Electron. Lett. 32 (12), pp. 1144-1145, (1996).*
- [11] T. Akatsu, M. Rabarot, J. Dechamp, M. Zussy, H. Moriceau, J.-F. Michaud, A.-M. Charvet, L. DiCioccio, F. Fournel, J. Garrione, B. Faure, F. Letertre, N. Kernevez, «Transfers of 2-inch GaN films onto sapphire substrates using Smart Cut™ technology,» , *Electron. Lett. 41, 11, pp. 668-670, (2005).*
- [12] E. Jalaguier, B. Aspar, S. Pocas, J.-F. Michaud, A.-M. Papon, M. Bruel, «Transfer of thin InP films onto silicon substrate by proton implantation process,» *Proceedings de International Conference on Indium Phosphide and Related Materials , pp. 26-27, (1999).*
- [13] Shockley William, «Forming semiconductive devices by ionic bombardment,» *[En ligne] Available: <https://patents.google.com/patent/US2787564A/en>.*
- [14] J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, «SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010),» *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 268, 1818–1823, (2010).*
- [15] C. G. Van de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, «Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon,» *Physical Review B 39, 10791 (1989).*
- [16] L. Bileanu, M. Posselt, and J. P. Crosombette, «Hydrogen diffusion in silicon – An abinitio study of hydrogen kinetic properties in silicon,» *[En ligne]. Available: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1111/1111.6455.pdf>.*
- [17] K. J. Chang and D. J. Chadi, « Hydrogen bonding and diffusion in crystalline silicon,» *Phys. Rev. B 40, 11644 (1989).*
- [18] Y.J. Chabal, M.K. Weldon, Y. Caudano, B.B. Stefanov, K. Raghavachari, «Spectroscopic studies of H-decorated interstitials and vacancies in thin-film silicon exfoliation,» *Phys.B.273–274 152, (1999).*
- [19] O. Moutanabbir, B. Terreault, M. Chicoine, F. Schiettekatte, «The fluence effect in hydrogen-ion cleaving of silicon at the sub-100-nm scale,» *Appl. Phys. A 80 1455,(2005).*
- [20] S.G.KochE.V.LavrovJ.Weber, «Raman investigation of ro-vibrational modes of interstitial H2 in Si,» *Volume 407, Issue 15, 2978-2980,(2012).*
- [21] S. Personnic, A. Tauzin, K. K. Bourdelle, F. Letertre, N. Kernevez, F. Laugier, N. Cherkashin, A.Claverie and R. Fortunier, «Time Dependence Study Of Hydrogen-Induced Defects In Silicon During Thermal Anneals,» *CP866, Ion Implantation Technology, 65-68, (2006).*

- [22] Nabil Daghbouj, «Ion implantation of hydrogen and helium at low energy in monocrystalline silicon,» *Thèse de doctorat, université de Toulouse (2016)*.
- [23] S. Reboh, A. A. de Mattos, J. F. Barbot, A. Declémy, M. F. Beaufort, R. M. Papaléo, C. P. Bergmann, and P. F.P. Fichtner, «Localized exfoliation versus delamination in H and He coimplanted (001) Si,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 105, 093528, (2009).
- [24] Nicolas Sousbie, Luciana Capello, Joël Eymery, François Rieutord, and Chrystelle Lagahe, «X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon,» *Journal of Applied Physics* 99, 103509 (2006).
- [25] Shay Reboh, «Defect engineering in H and He implanted Si,» *Phd thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil, Université de Poitiers - France (2008)*.
- [26] G. Stoney, «The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis,» *Proc. R.London Ser. A*(82), p.172, (1909).
- [27] Deguchi M., Kamama Y., Matsuno Y. et al., «Prospect of the high efficiency for the VEST (via hole etching for the separation of thin films) cell,» *Proc. 1st World Conf. On Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, USA, (1994)*.
- [28] H. Morikawa, Y. Nishimoto, H. Naomoto, Y. Kawama, A. Takami, S. Arimoto, T. Ishihara, and K. Namba, «16.0% efficiency of large area (10 cm×10 cm) thin film polycrystalline silicon solar cell,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, no. 1-2, pp. 23 – 28, (1998).
- [29] Yonehara T., Sakaguchi K., Sato N., «Epitaxial layer transfer by bond and etch back of porous Si,» *Appl. Phys. Lett.*, vol.64, 11016, pp. 2108-2110, (1994).
- [30] T. Yonehara, «Eltran SOI-Epi and SCLIPS by epitaxial layer transfer from porous Si, 2nd International Conf. Porous Semiconductors-Science and technology,» ed. by V. Parthulic and L.Canham, p. 14, (Technical Univ. Valencia), (2000).
- [31] S. Amtablian, «Du transfert de films minces de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique,» *Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2008)*.
- [32] H. Tayanaka, K. Yamauchi, and T. Matsushita, «Thin-film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer,» in *proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, (1998)*.
- [33] Solanki C. S., Bilyalov R. R., Poortmans J. et al., «Free standing thin-film monocrystalline silicon (FMS) solar cells,» *18th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2002), Rome, Italy.*
- [34] H. Kim, V. Depauw, G. Agostinelli, G. Beaucarne, and J. Poortmans, «Progress in thin film free-standing monocrystalline silicon solar cells,» *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 411– 414, (2006).
- [35] R. Brendel, «Thin-film crystalline silicon mini-modules using porous Si for layer transfer,» *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 969 – 982, (2004).
- [36] C. Berge, R. Bergmann, T. Rinke, and J. Werner, «Monocrystalline silicon thin-film solar cells by layer transfer,» in *proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2001)*.

**Najoua ZAYYOUN**

## **Optimisation et modélisation du détachement de couches minces de silicium par contrainte thermique avec ou sans guidage de la fracture : application au photovoltaïque**

Résumé :

La réduction des coûts de production des cellules photovoltaïques et l'augmentation de leur rendement de conversion présentent aujourd'hui un fort intérêt technologique et écologique pour répondre aux problèmes de changement climatique engendrés par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel). La motivation de cette thèse est l'étude des procédés innovants de production de couches ultra-minces de silicium monocristallin de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur, basés sur les contraintes thermiques et l'implantation d'hydrogène à basse énergie. Le détachement des couches ultra-minces de silicium se fait sans perte de matière première, permettant ainsi de réduire la consommation du silicium afin de produire des cellules photovoltaïques à bas-coûts.

Dans ce travail, nous avons tout d'abord déterminé par modélisation analytique et numérique les contraintes permettant le détachement du silicium par contraintes induites « Controlled-Spalling » et prédit l'épaisseur détachée des couches minces de silicium. Les modèles proposés dépendent des paramètres thermiques et élastiques des matériaux utilisés et de chargement thermique appliqué. Un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux a été obtenu. Nous avons ensuite étudié les paramètres optimaux conduisant au détachement des films de silicium, à savoir l'épaisseur et la nature du substrat contraignant ainsi que l'épaisseur de la colle. Par la suite, des essais de détachement du silicium par contraintes induites guidé par l'implantation d'hydrogène ont été réalisés. Des caractérisations expérimentales et des simulations FEM des contraintes thermiques induites dans le silicium implanté à différents stades de recuits ont été faites permettant de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du détachement du silicium fragilisé. Ensuite, des mesures par différentes techniques (Spectroscopie Raman, Profilomètre optique, MEB, Microscope optique numérique) des contraintes résiduelles et de la rugosité des films détachés par le procédé « Controlled-Spalling » ont été réalisées pour explorer les pistes conduisant à l'amélioration de la qualité de ces films.

Mots clés : Silicium, couches minces, contraintes thermiques, implantation ionique, hydrogène, détachement, matériaux contraignants, cellules solaires bas-coûts

## **Optimization and modeling of thin silicon layer transfer by thermal stress with or without the guiding of the crack: photovoltaics application**

Summary :

The reduction of photovoltaic cells cost and the increase of their efficiency is probably one of the best solution to tackle the climate change issues. The mean of this thesis is to study the innovative processes to produce ultra-thin monocrystalline silicon layers without loss of raw material (with thicknesses ranging from several hundred nanometers to several micrometers), by using thermal stress and low energy hydrogen implantation. The use of such kerf-free processes leads to a significant reduction of the silicon consumption, in order to produce low-cost photovoltaic solar cells.

In this work, by using analytical and numerical modeling, we first determined the thermal stresses needed for the detachment of silicon by stress-induced spalling (SIS) process and predicts the detached thickness of silicon foils. These models depend on thermals and elastics parameters of the metal used as well as on the applied thermal loading. A good agreement between the theoretical and experimental results was obtained. Furthermore, different optimal parameters leading to the detachment of silicon foils with desired thicknesses using SIS process were investigated such as the thickness of the stressor layer, the nature of stressor layer and the thickness of glue. In a second part, thin silicon layers were transferred after thermal annealing using the stress-induced spalling process guided by hydrogen implantation-induced defects. Then, using experimental characterizations and FEM simulations of the thermal stresses induced in implanted silicon, we could explain the mechanisms involved when combining the two processes. Characterization of silicon foils was performed by various technique in order to validate and optimize the process.

Keywords: Silicon, thin layers, thermal stress, ion implantation, hydrogen, detachment, stressor materials, low cost solar cells



**CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :  
Haute Température et Irradiation  
3A Rue de la Férollerie 45071 Orléans, France**

