

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES À FINALITÉ APPROFONDIE

Développement d'un goniomètre à six axes pour l'étude par canalisation de la diffusion du germanium implanté à haute température dans du silicium cristallin

CLAUSSE, Mathilde

Award date:
2022

Awarding institution:
Universite de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Faculté des Sciences

Département de Physique

**DÉVELOPPEMENT D'UN GONIOMÈTRE À SIX AXES POUR L'ÉTUDE
PAR CANALISATION DE LA DIFFUSION DU GERMANIUM IMPLANTÉ À
HAUTE TEMPÉRATURE DANS DU SILICIUM CRISTALLIN**

Mémoire présenté en vue de l'obtention

du grade académique de Master en Sciences Physiques-Finalité Approfondie

Mathilde CLAUSSE

Juin 2022

UNIVERSITÉ DE NAMUR

FACULTÉ DES SCIENCES

Enseignement du Département de Physique

Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR

Téléphone : + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax : + 32(0)81.72.44.64

E-mail: enseignement.physique@unamur.be - <http://www.unamur.be>

Développement d'un goniomètre à six axes pour l'étude par canalisation de la diffusion du germanium implanté à haute température dans du silicium cristallin

CLAUSSE Mathilde

Résumé

Les cellules photovoltaïques à multijonctions et à boîtes quantiques font partie des technologies les plus prometteuses en termes de rendement. Parvenir à former un gradient de nanocristaux semi-conducteurs de taille appropriée au sein d'une matrice cristalline peu coûteuse, telle que le silicium, semble une configuration idéale pour optimiser l'efficacité d'absorption des photons et la collection des porteurs de charges photo-induits. Pour ce faire, des échantillons de silicium cristallin (c-Si) sont chauffés à 600°C tout en étant implantés en ions de $^{74}\text{Ge}^+$ d'énergie 350 keV. Cette température est en principe suffisante pour induire la réparation du réseau de silicium amorphisé par le passage des ions énergétiques. Le Si et le Ge sont parfaitement miscibles et un alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est dès lors formé. Si la concentration en Ge est assez élevée, un faible déplacement des atomes de Ge grâce à un recuit à 800°C devrait suffire pour qu'ils s'agglomèrent en nanocristaux. Suite à l'implantation ionique, les échantillons sont caractérisés par des mesures RBS et RBS/C ($\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$) pour étudier le profil en profondeur de germanium et la cristallinité de la couche formée. Un nouveau goniomètre à 6 axes a été développé pour étudier avec précision la direction de canalisation $\langle 110 \rangle$ nécessaire pour le calcul de la contrainte tétragonale. L'étude d'un échantillon de silicium cristallin vierge a permis de vérifier la fiabilité et la reproductibilité du goniomètre.

Mémoire de Master en Sciences Physiques

Finalité Approfondie

Juin 2022

Promoteur : G. Terwagne

UNIVERSITÉ DE NAMUR

FACULTÉ DES SCIENCES

Enseignement du Département de Physique

Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR

Téléphone : + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax : + 32(0)81.72.44.64

E-mail : enseignement.physique@unamur.be - <http://www.unamur.be>

Development of a six-axis goniometer for the study by channeling of diffusion of germanium implanted at high temperature in crystalline silicon

CLAUSSE Mathilde

Abstract

Multijunction photovoltaic cells and quantum dots cells are among the most promising technologies in terms of efficiency. Successfully forming a gradient of semiconductor nanocrystals of appropriate size within a cheap crystalline matrix, such as silicon, seems the ideal configuration to optimise photon absorption efficiency and photocarrier collection. For this purpose, samples of crystalline silicon (c-si) are heated at 600°C while being implanted with $^{74}\text{Ge}^+$ ions of 350 keV energy. This temperature is in theory sufficient to begin to repair the lattice of the silicon amorphised by the passage of energetic ions. Si and Ge are perfectly miscible so that a $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy is formed. If the Ge concentration is high enough, a small movement of Ge atoms induced by a thermal treatment at 800°C should be enough to bring them together. After ion implantation, the samples are characterised by RBS and RBS/C measurement ($\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$) to study the depth profile of the germanium and the crystallinity of the formed layer. A new six-axis goniometer has been developed to accurately investigate the $\langle 110 \rangle$ channelling direction required to calculate the tetragonal strain. The study of a virgin sample of crystalline silicon made it possible to check the reliability and the reproducibility of the goniometer.

Master thesis Physical Sciences

June 2022

Supervisor: G. Terwagne

Remerciements

Je souhaiterais remercier en premier lieu mon promoteur, le professeur Guy Terwagne, qui m'a encadré tout au long de ce mémoire. Sa grande expérience dans les techniques IBA, mais aussi sa passion pour la recherche est une source d'inspiration.

Je tiens également à remercier Adrien Nélis qui m'a encadré durant la première année de master et avec qui j'ai découvert l'accélérateur et le travail de recherche en laboratoire.

Un grand merci à tous les membres du LARN de faire de ce labo un lieu de travail où bonne ambiance et entraide sont les mots d'ordre. En particulier, je remercie Tijani qui répond toujours présent pour résoudre le moindre problème sur l'accélérateur, ou pour détendre l'atmosphère par une de ses fameuses blagues.

Je remercie Lucas pour toutes ses superbes années passées sur les bancs des amphi et salles de cours. Ces six années d'étude ont été semées de doutes, d'échecs puis enfin de réussite et je pense que nous avons su nous soutenir et nous tirer vers le haut. Merci également pour ta relecture de mes travaux.

Enfin, je remercie également le Laboratoire de Faisceaux d'Ions de l'Université de Montréal, et en particulier Martin Chicoine qui a réalisé les implantations ioniques et la très grande majorité des mesures de canalisation présentées dans ce mémoire. Je souhaite également les remercier pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé à Montréal.

Table des matières

1	INTRODUCTION.....	1
2	ÉTAT DE L'ART.....	3
2.1	LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....	3
2.1.1	<i>Cellules au Si.....</i>	3
2.1.2	<i>Cellules à multijonctions.....</i>	4
2.1.3	<i>Cellules à boîtes quantiques.....</i>	4
2.2	FORMATION DES NANOCRISTAUX DE GERMANIUM.....	6
2.2.1	<i>Alliage $Si_{1-x}Ge_x$.....</i>	7
2.2.2	<i>Étude antérieure des paramètres de fabrication.....</i>	9
2.2.3	<i>Projet de recherche de master.....</i>	11
3	RAPPELS THEORIQUES.....	12
3.1	IMPLANTATION IONIQUE.....	12
3.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	13
3.2.1	<i>Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).....</i>	13
3.2.2	<i>Canalisation (RBS/C).....</i>	15
4	FABRICATION DES ECHANTILLONS.....	19
5	TEST DU GONIOMETRE 6 AXES.....	20
6	VERIFICATION DE LA FLUENCE IMPLANTEE.....	23
7	RESULTATS ET DISCUSSION.....	26
7.1	CARACTERISATION AVANT RECUIT.....	26
7.1.1	<i>Mesures RBS.....</i>	26
7.1.2	<i>Mesures RBS/C.....</i>	27
7.3	CARACTERISATION APRES RECUIT.....	32
7.3.1	<i>Mesures RBS.....</i>	32
7.3.2	<i>Mesures RBS/C.....</i>	33
8	CONCLUSION.....	38
9	PERSPECTIVES.....	40
10	BIBLIOGRAPHIE.....	41

1 Introduction

La transition écologique est un sujet d'actualité pour lequel la recherche scientifique joue un rôle primordial. Parmi les solutions proposées pour changer la façon de produire de l'électricité, les panneaux photovoltaïques sont de plus en plus démocratisés. Cependant, la production d'électricité solaire annuelle en 2021 en Belgique ne s'élève qu'à 5,59% [1]. Pour que la part de l'électricité photovoltaïque dans le mix énergétique devienne dominante, il est nécessaire que l'efficacité des panneaux solaires soit améliorée.

Les panneaux au silicium ont l'avantage d'être plutôt bon marché. Toutefois leur efficacité n'atteint actuellement qu'une vingtaine de pour cent [2] et ne pourra jamais dépasser les 33% prédits par Shockley et Queisser [3]. D'autres types de cellules novatrices telles que les cellules à multijonctions ou à boîtes quantiques permettraient quant à elles d'atteindre de meilleurs rendements. Ces deux types de cellules peuvent être combinés en une seule cellule à partir de la formation de nanocristaux semi-conducteurs de taille variable. Une telle architecture devrait améliorer la conversion d'énergie solaire en énergie électrique.

Ce type de structure a déjà fait l'objet de plusieurs travaux à l'UNamur, dont les thèses de J. Demarche [4] et A. Nélis [5]. Le premier a commencé sa recherche sur l'étude de la formation de nanocristaux de silicium dans une couche mince de SiO_2 déposée sur un substrat de silicium cristallin (c-Si) [6]. Le processus de fabrication consiste à implanter des ions de Si à l'aide d'un accélérateur de particules, puis à recuire les échantillons à haute température pour mobiliser le Si implanté et favoriser la formation des nanocristaux. Des mesures par microscopie électronique à transmission ont montré que des nanocristaux de taille comprise entre 2 et 4 nm ont été formés par ce procédé. J. Demarche s'est ensuite intéressé à la formation de nanocristaux de Ge au sein du SiO_2/Si [7]. Le germanium présente l'avantage d'une plage d'absorption plus étendue que celle du Si, mais également d'un coefficient de diffusion plus élevé. Les différentes mesures effectuées sur ces échantillons montrent que la taille des nanocristaux de Ge formés est d'autant plus grande que la concentration locale en Ge est élevée et que le temps de recuit est long. L'apparition de nanocavités sphériques (20nm) a été observée lorsque la température du traitement thermique dépasse la température de fusion du Ge (937°C). Celles-ci sont en fait issues de la désorption du Ge dans les plus gros nanocristaux de Ge préalablement formés durant les premières minutes de recuit.

Le travail de thèse d'A. Nélis s'inscrit dans la continuité de celui de J. Demarche. Il a notamment montré la pertinence de la co-implantation du Si avec le Ge pour contrôler la taille des nanocristaux [8]. Dans le cas où le silicium est co-implanté en trop grande quantité, sa présence bloque complètement la diffusion de Ge au sein de la matrice de SiO_2 et limite la formation des nanocristaux [9]. Si la matrice diélectrique de SiO_2 est un avantage pour le confinement des porteurs de charge, elle peut également jouer le rôle de barrière entre les nanocristaux et le substrat de c-Si. Les porteurs peuvent se déplacer dans la couche par effet

tunnel entre les nanocristaux, mais cela nécessite que ces derniers soient suffisamment proches, ce qui limite la probabilité qu'ils rejoignent le substrat, puis la jonction p-n. A. Nélis a donc décidé d'enrober les nanocristaux directement dans du silicium pour contourner ce problème. Des échantillons de c-Si ont donc été implantés en Ge à température ambiante, puis recuits sous atmosphère contrôlée. Le Si et le Ge étant toutefois parfaitement miscibles, il est très compliqué de mobiliser le Ge à l'intérieur d'une couche de Si pure. Afin de limiter l'amorphisation du Si induite par le passage des ions de Ge et la formation de liaisons pendantes, un échantillon a été implanté tout en étant porté à haute température (600°C). La caractérisation par microscopie électronique à transmission a révélé la présence de petites structures sphériques pouvant être associées à la fois à des défauts dans le réseau ou à des nanocristaux. La position de ces derniers semble en accord avec la position des dislocations ce qui signifierait que la présence de défauts favorise l'accumulation du Ge à proximité de ceux-ci.

C'est dans le but de poursuivre le travail de A. Nélis et J. Demarche qu'a été entrepris ce mémoire. Trois échantillons de c-Si sont implantés en ^{74}Ge (1×10^{17} , 2×10^{17} et 3×10^{17} at./cm²) à haute température (600°C) à l'aide d'un accélérateur de particules. La température élevée durant l'implantation devrait permettre de limiter l'amorphisation du réseau de silicium induite par le passage des ions de germanium. La forte affinité du Si avec le Ge conduit à la formation d'un alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, mais si la concentration en Ge est suffisamment élevée, les atomes de Ge devraient être assez proches pour qu'un recuit à haute température permette de les rapprocher et former des nanocristaux au sein de l'alliage.

Afin d'étudier la structure cristalline de l'alliage formé, les échantillons sont caractérisés par des mesures de canalisation en spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS/C). Ces mesures nécessitent le développement d'un nouveau goniomètre à six axes permettant de trouver la direction de canalisation selon l'axe $\langle 110 \rangle$ avec précision. La contrainte tétragonale de la couche formée est également calculée à partir de ces mesures de canalisation. Afin de s'assurer de la fiabilité du nouveau goniomètre à six axes, des mesures RBS/C sont également réalisées selon plusieurs axes principaux du réseau d'un échantillon de silicium cristallin non implanté.

2 État de l'art

2.1 Les cellules photovoltaïques

2.1.1 Cellules au Si

Les panneaux photovoltaïques commercialisés à grande échelle sont composés de cellules au silicium. Ce matériau abondant et bon marché est un semi-conducteur dont la largeur de la bande interdite vaut 1,2 eV. Son fonctionnement repose sur la transformation d'énergie solaire en énergie électrique au moyen d'une jonction p-n. Lorsqu'un photon solaire traverse la cellule photovoltaïque, deux possibilités s'offrent à lui en fonction de son énergie. Si cette dernière est supérieure ou égale à l'énergie de gap, son énergie est absorbée par le semi-conducteur et un électron du haut de la bande de valence (BV) est promu jusqu'à la bande de conduction (BC). Cet électron peut alors être collecté à l'aide d'une jonction p-n et de l'électricité est produite. Il est également possible que la paire électron-trou produite, appelée exciton, se recombine avant d'être collectés et l'énergie solaire captée est perdue. L'énergie excédentaire du photon est quant à elle perdue sous la forme de chaleur, on parle de thermalisation. Lorsque l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie de gap, l'énergie du photon n'est pas suffisante pour promouvoir l'électron de la BV jusqu'à la BC et le photon traverse alors simplement la cellule sans transmettre son énergie.

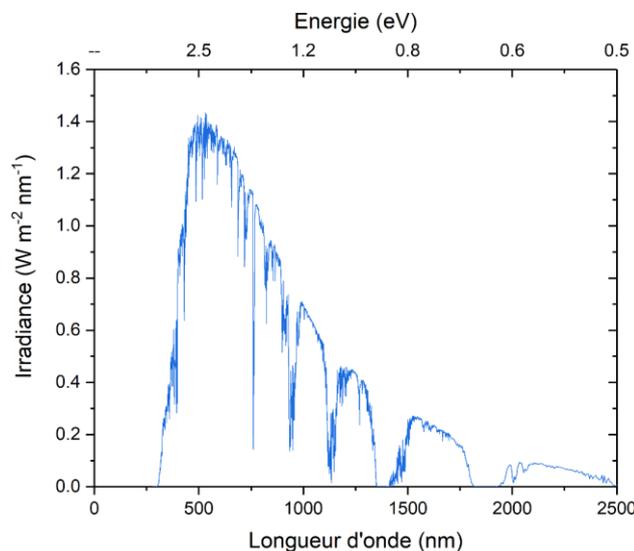


Figure 1 Spectre solaire à la surface de la Terre pour une masse d'air de 1,5 (AM1,5). [2]

Le silicium est un semi-conducteur à bande interdite *indirecte* ce qui signifie que le minimum de sa BC ne correspond pas au même vecteur d'onde que le maximum de sa BV. La promotion d'un électron de la BV à la BC doit par conséquent être assistée par les phonons. Une transition directe (sans l'intervention des phonons) requiert une énergie minimale de 3,4

eV. La Figure 1 présente le graphe de l'irradiance solaire au niveau du sol sur Terre en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie des photons. On peut voir par conséquent que ce ne sont pas les photons de longueur d'onde inférieure à 1000 nm qui sont, à eux seuls, capables de produire une paire électron-trou, mais bien les photons d'énergie inférieure à 350 nm. Seule une faible partie du spectre solaire est en réalité couverte par le silicium.

Tous ces processus de perte évoqués précédemment limitent l'efficacité que peut atteindre une cellule au Si à simple jonction. La valeur maximale théorique de cette dernière a été calculée par Shockley et Queisser et s'élève à 33% [3]. Afin de dépasser cette limite d'efficacité, d'autres types de cellules ont été développées. Dans le cadre de ce mémoire, l'intérêt se porte sur les cellules à multijonctions et à boîtes quantiques (ou *quantum dot*, QD).

2.1.2 Cellules à multijonctions

Les cellules à multijonctions sont composées d'un empilement de plusieurs matériaux semi-conducteurs. Ces derniers sont choisis en fonction de leur énergie de gap pour couvrir la plus grande partie possible du spectre solaire [10]. Les différentes couches sont empilées de sorte que l'énergie de gap décroît avec la profondeur (Figure 2). Les photons les plus énergétiques sont alors absorbés en surface alors que les photons d'énergie plus faible (donc de longueur d'onde plus élevée) pénètrent plus profondément dans la cellule pour être absorbés. L'absorption des photons au travers des différentes couches est alors optimisée. À l'heure actuelle, ce type de cellule photovoltaïque fait partie des cellules ayant la meilleure efficacité (45% [2]). Il ne règle cependant pas le problème de thermalisation des photons très énergétiques.

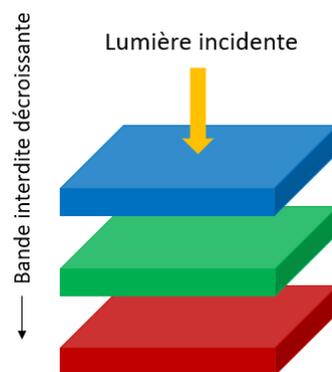


Figure 2 Représentation schématique de la structure en multicouches d'énergies de gap différentes pour une cellule à multijonctions

2.1.3 Cellules à boîtes quantiques

C'est dans l'espoir de trouver une solution pour ce dernier point que les cellules à boîtes quantiques ont vu le jour. Les QDs sont des nanoparticules dont les dimensions sont

inférieures à la distance séparant un électron et un trou d'une même paire, appelée le rayon excitonique de Bohr (4,5 nm pour le Si et 24 nm pour le Ge [11]). Ces faibles dimensions induisent un confinement quantique des porteurs de charge au sein des nanocristaux [12]. La paire électron-trou liée est alors appelée *exciton*. Une seconde conséquence de leur taille est que la densité d'état d'une telle structure se rapproche fortement de celle d'un atome isolé, et non d'un matériau de volume, puisque ses niveaux d'énergies sont discrets [13]. L'énergie séparant ces niveaux dépasse de plusieurs ordres de grandeur l'énergie des phonons. La thermalisation nécessiterait alors l'excitation simultanée de plusieurs phonons, ce qui est très peu probable.

Une propriété très particulière attendue de ces QDs est la génération d'excitons multiples grâce aux photons très énergétiques, responsables de la thermalisation. En effet, les photons d'énergie deux fois supérieure à celle du gap du semi-conducteur dont sont formés les QDs devraient être capables de générer plus d'un exciton par photon incident [12], [14]. Ce processus s'explique par un phénomène dit d'*ionisation par impact* (Figure 3). Le photon très énergétique transfère son énergie à un électron du haut de la bande de valence qui se retrouve alors promu dans la bande de conduction sur un niveau énergétique élevé ; on parle alors d'électron chaud. Cet électron chaud peut se désexciter jusqu'au bas de la bande de conduction en transférant une partie de son énergie à un nouvel électron de la bande de valence. Si l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de gap, ce deuxième électron se trouve à son tour promu dans la bande de conduction. Il y a donc 2 excitons produits à partir d'un seul photon incident. Ce processus est en théorie également possible pour des matériaux de volume, mais il est beaucoup plus probable pour les QDs. En effet, la discrétisation des niveaux d'énergie et le confinement quantique des QDs impliquent un temps de vie des électrons chauds produits plus élevé, rendant le processus plus probable.

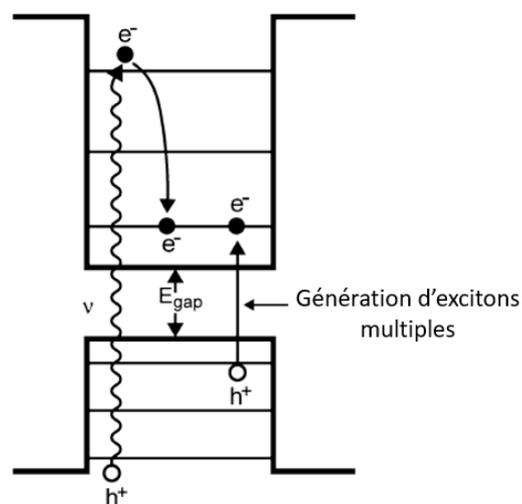


Figure 3 Schéma de niveau illustrant le processus de génération d'excitons multiples résultant d'une ionisation par impact. [12]

Une autre propriété de ces QDs est que la largeur de leur bande interdite peut être modulée par la taille des nanocristaux [13], [15]. En effet, l'énergie de gap est inversement proportionnelle à la taille du nanocristal (Figure 4). De façon similaire aux cellules à multijonctions, la combinaison de différentes énergies de gap permettrait d'optimiser l'absorption des photons solaires. Pour ce faire, il faut parvenir à contrôler la taille des nanocristaux en fonction de la profondeur dans la cellule afin de créer un gradient de gap analogue à celui des cellules à multijonctions.

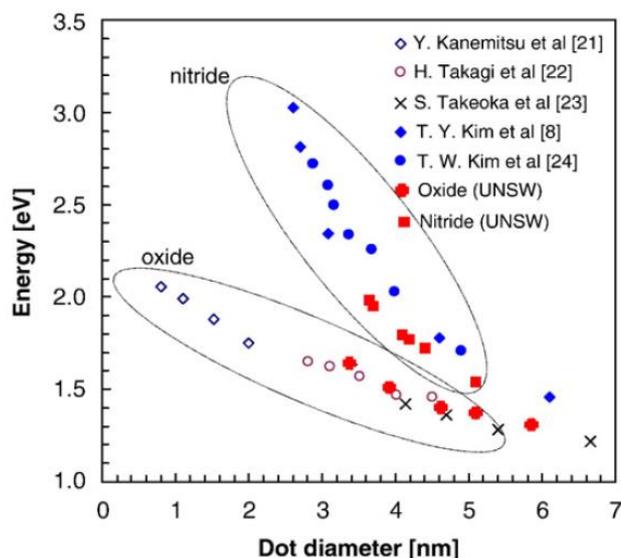


Figure 4 Graphe de l'énergie de gap en fonction du diamètre des QDs de Si dans une matrice de SiN_x et de SiO_2 calculée par différents auteurs. [15]

2.2 Formation des nanocristaux de germanium

L'énergie de gap du germanium est de 0,66 eV (0,8 eV pour une transition directe) ce qui est adapté à l'absorption des photons solaires de longueur d'onde supérieure à 1500 nm (Figure 1). Ce matériau est donc un très bon candidat pour augmenter la gamme spectrale couverte par les cellules photovoltaïques. Cependant, son coût plutôt élevé nécessiterait une utilisation modérée, idéale en nanocristaux dans une matrice bon marché. C'est dans cette optique que la formation de nanocristaux de Ge au sein d'une matrice à base de Si fait l'objet de travaux de recherche, dont la thèse de A. Nélis [5].

Durant cette dernière, les premiers essais de formation de nanocristaux de Ge sont réalisés dans un film mince de SiO_2 déposé sur un substrat de Si. Lorsque des nanostructures semi-conductrices sont enrobées au sein d'un diélectrique, un alignement de bandes de type I (Figure 5a) s'opère et induit le confinement des porteurs de charge dans les nanocristaux [16]. Si les nanocristaux sont suffisamment proches les uns des autres, les fonctions d'onde de ces

états confinés se recouvrent et l'on observe l'apparition d'une pseudobande interdite [4]. Les porteurs peuvent alors passer de nanocristal en nanocristal par effet tunnel et l'ensemble de la structure se comporte comme un semi-conducteur à part entière dont la largeur de la pseudobande interdite est modulée par la taille des nanocristaux. Au vu de cette condition sur la proximité des nanocristaux, la collection des porteurs par effet tunnel jusqu'au substrat de Si puis jusqu'à la jonction p-n est en fait peu probable. Nous verrons plus tard que la situation est totalement différente dans le cas où le germanium est en contact avec du silicium puisqu'un alignement de type II s'opère dans ce cas (Figure 5b).

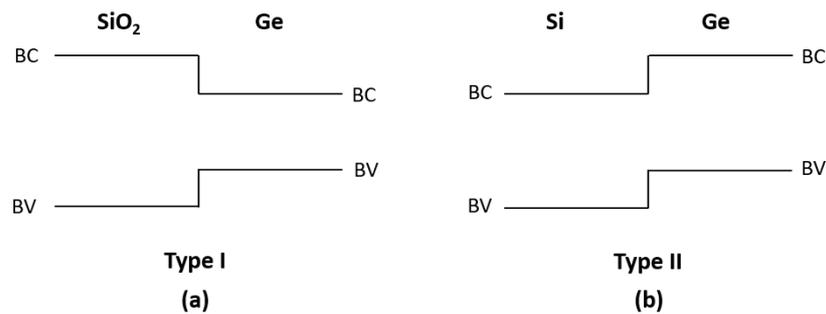


Figure 5 (a) Représentation schématique d'un alignement de bandes de type I pour des nanocristaux de Ge enrobés de SiO_2 . (b) Représentation schématique d'un alignement de bandes de type II pour des nanocristaux de Ge enrobés de Si.

Une solution permettant de faciliter la collection de ces porteurs serait de former les nanocristaux directement dans une matrice semi-conductrice, matériau doté d'une meilleure conductivité qu'un diélectrique. Pour ce faire, des échantillons de silicium cristallin (c-Si) ont été implantés en ^{74}Ge à l'aide d'un accélérateur de particules. Ces derniers subissent ensuite un recuit sous une atmosphère contrôlée (N_2) pour mobiliser les atomes de Ge au sein de la matrice afin qu'ils s'assemblent en nanocristaux et pour réparer le réseau de l'amorphisation induite par l'implantation ionique. Durant sa thèse, A. Nélis a étudié l'effet de la co-implantation du Si et du Ge dans du SiO_2/Si . Par cette étude, il a montré que la quantité de Si co-implanté permet de contrôler la taille des nanocristaux de Ge formés dans le substrat [8], mais également que lorsque la quantité de Si co-implanté est importante, celui-ci joue le rôle de barrière et le Ge ne diffuse plus dans la couche [9]. Par ces résultats, on comprend que la diffusion du Ge au sein d'une matrice de Si pure risque d'être très difficile puisque ces deux éléments sont parfaitement miscibles.

2.2.1 Alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Le Si et le Ge ayant une grande affinité, ils ont tendance à s'assembler pour former un alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Cet alliage présente une structure en diamant dont le paramètre de maille est régi par la loi de Vegard [17]

$$a_{Si_{1-x}Ge_x}(x) = a_{Si} + x(a_{Ge} - a_{Si}) \quad (1)$$

Où a_{Si} et a_{Ge} sont respectivement les paramètres de maille du Si (0,357 nm) et du Ge (0,356 nm), et x est la fraction de Ge présente dans l'alliage. Dans le cadre de ce travail, l'alliage est formé en implantant des ions de Ge sur quelques centaines de nanomètres de profondeur dans un échantillon de c-Si. Comme le montre l'équation (1), les réseaux du substrat (c-Si) et de l'alliage ont un paramètre de maille plus ou moins différent en fonction de la quantité de Ge. Par conséquent, les deux réseaux s'adaptent plus ou moins au niveau de l'interface. Si la quantité de Ge est faible, le réseau de l'alliage n'est pas trop déformé par la présence du Ge et il se contraint pour s'adapter parfaitement au substrat de Si à l'interface. Au plus l'épaisseur de la couche augmente, au plus il est plus difficile de contraindre son réseau pour qu'il corresponde à celui du c-Si. À partir d'une épaisseur critique, la couche $Si_{1-x}Ge_x$ est totalement relaxée et certains atomes au niveau de l'interface ne sont pas liés à cette couche (ce sont les dislocations). Ces deux situations sont représentées à la Figure 6.

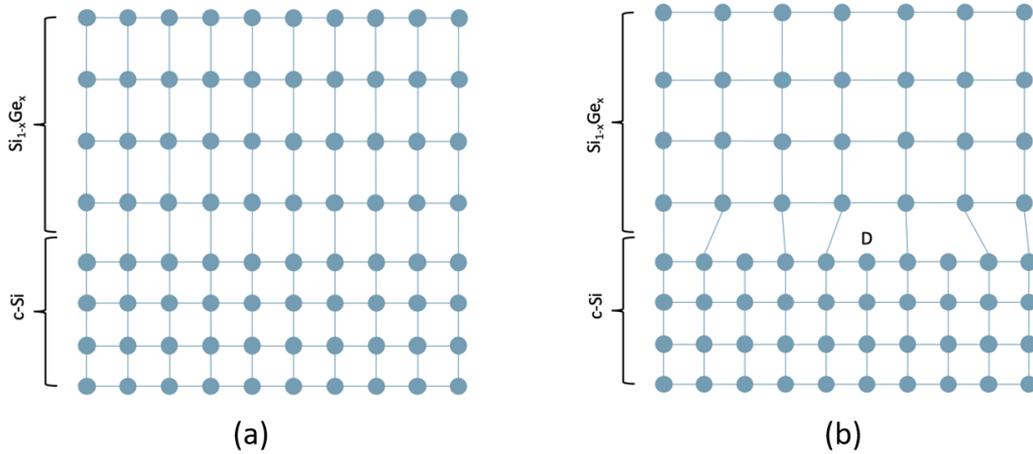


Figure 6 Représentation schématique d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ formé sur un substrat de c-Si pour (a) un réseau contraint, (b) un réseau relaxé avec des dislocations (D).

L'épaisseur critique à partir de laquelle le réseau devient relaxé a été estimée selon deux modèles. Celui de *Matthews et Blakeslee* [18] se base sur la présence de *threading dislocation* préexistants dans le substrat et qui, sous l'effet de la contrainte, « glissent » dans le réseau jusqu'à devenir une dislocation lorsqu'ils atteignent l'interface alliage/substrat. Celui de *People et Bean* [19] ne présume pas la préexistence de défauts, mais suppose que des dislocations apparaissent lorsque l'énergie d'équilibre n'est plus assurée et que l'énergie de contrainte dépasse l'énergie nécessaire à la formation d'une dislocation. Ces deux modèles sont représentés sur le graphe de la Figure 7. Les alliages se situant au-dessus de la courbe *People-Bean* sont considérés comme totalement relaxés alors que ceux situés sous la courbe *Matthews-Blakeslee* sont considérés comme totalement contraints. Pour une application photovoltaïque, la présence de dislocations est toujours indésirable car celles-ci jouent le rôle de centre de recombinaison, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité des cellules.

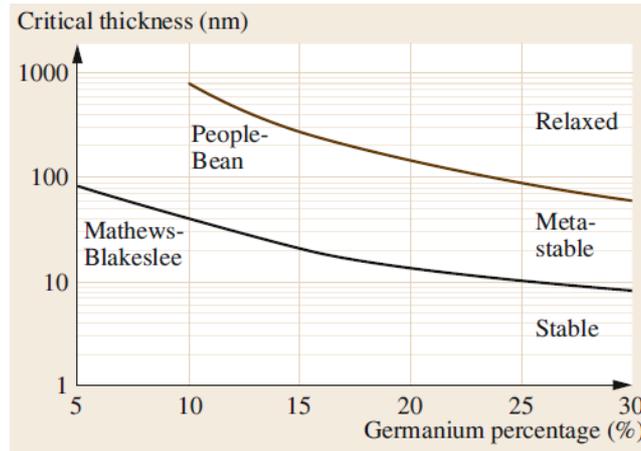


Figure 7 Épaisseur critique d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de la concentration en germanium. [17]

Comme expliqué précédemment, la formation de nanocristaux de Ge dans une matrice de Si pur est peu probable. Cependant, la formation d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ cristallin n'est pas dénuée d'intérêt pour une application photovoltaïque. En effet, lorsque le Si et le Ge sont en contact, un alignement de type II (Figure 5b) de leurs bandes de valence et de conduction s'opère [16]. Le maximum de la BV se situe dans le Ge alors que le minimum de la BC se situe dans le Si. Les électrons et les trous sont alors respectivement confinés dans le Si et le Ge. La séparation permanente des électrons et des trous limite fortement leur recombinaison. De plus, la largeur de la bande interdite de l'alliage est modulée par la concentration en Ge, le paramètre de maille et l'état de contrainte du réseau [17]. L'énergie de gap respecte les relations suivantes

$$E_g^{contraint}(x) = \begin{cases} 1,17 - 0,47x + 0,24x^2, & x < 0,85 \\ 5,88 - 9,58x + 4,43x^2, & x > 0,85 \end{cases}$$

$$E_g^{relaxé}(x) = 1,17 - 0,94x + 0,34x^2, \quad 0 < x < 1$$

Où x est la fraction de germanium dans l'alliage.

2.2.2 Étude antérieure des paramètres de fabrication

L'influence de différents paramètres tels que la concentration de Ge, la température et le temps du recuit, et la température d'implantation ont été étudiés par A. Nélis [5]. En raison de la faible mobilité du Ge au sein du Si, tous les échantillons ont été implantés à basse énergie (36 keV) afin de former un film mince avec une concentration en Ge élevée. Comme les atomes de Ge sont proches, la probabilité qu'un petit déplacement lors du recuit suffise à former des nanocristaux augmente.

Pour étudier l'influence de la concentration en Ge, différents échantillons ont été implantés avec des fluences comprises entre 5×10^{15} et $1,5 \times 10^{17}$ at./cm². Des mesures RBS ont

montré qu'une saturation est atteinte rapidement à partir d'une fluence de 8×10^{16} at./cm². Ces échantillons ont ensuite été recuits à 800°C et de nouvelles mesures RBS ont mis en évidence que le Ge n'est pas mobilisé durant cette étape. Les mesures de canalisation (RBS/C) ont révélé qu'au plus la quantité de Ge implantée est élevée, au plus le réseau du substrat est détruit par le phénomène d'amorphisation. On comprend également à partir de ces dernières que le Ge se positionne en substitution dans le réseau. L'analyse après recuit par des mesures de spectroscopie Raman semble indiquer la présence de liaisons Ge-Ge et Si-Ge au sein de l'alliage. Le signal lié à ce premier type de liaison est cependant uniquement mesurable pour les échantillons implantés avec une dose supérieure à 5×10^{16} at./cm². L'hypothèse émise pour expliquer cette observation est que seules les fluences élevées induisent une proximité suffisante entre les atomes de Ge pour que leur faible mobilité permette de les rapprocher pour former une liaison. La combinaison de mesures DRX et de canalisation a indiqué que le réseau de l'alliage est peu contraint, en particulier dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. De plus, la quantité de Ge déterminée par DRX et RBS est similaire ce qui implique que tous les atomes de Ge implantés (ou presque) sont utilisés dans l'alliage, et qu'il y en a par conséquent très peu disponibles pour former des nanocristaux. Enfin, les mesures TEM ont montré la présence de petits points au niveau de l'interface qui pourraient être associés à des nanocristaux ou à des défauts.

La température du recuit influence fortement la structure de la couche Si_{1-x}Ge_x. Quatre échantillons implantés dans les mêmes conditions ont été recuits jusqu'à une température de 1000°C. Sous 500°C, seul du Ge amorphe a été observé. Ce n'est qu'à partir d'une température de 800°C que la couche commence à retrouver une structure cristalline. Au plus la température du recuit est élevée, au mieux est incorporé le Ge dans le Si et au plus le réseau retrouve une structure cristalline. Le temps de recuit optimal dépend de la température de recuit utilisée. Par exemple, l'intensité des pics Raman propres aux liaisons Si-Ge et Ge-Ge lors d'un recuit de 800°C est optimale pour une durée de recuit comprise entre 60 et 120 minutes.

Comme ces premiers résultats ont montré que la grande majorité des atomes de Ge participe à la formation de l'alliage Si_{1-x}Ge_x, A. Nélis a décidé d'implanter un échantillon (1×10^{17} at./cm² à 36 keV) tout en le chauffant à une température de 600°C. Cette température est suffisante pour déclencher le processus de recristallisation du Si [20] et annihiler son amorphisation. Par conséquent, la formation d'un alliage sans défauts lors du recuit devrait être facilitée puisque le nombre de liaisons pendantes créées dans le Si, et donc de liaisons Si-Ge, devrait être réduit. Ces dernières sont responsables de la faible mobilité du Ge durant le recuit.

La comparaison entre les mesures de canalisation pour cet échantillon et un échantillon produit dans les mêmes conditions à température ambiante a montré que le profil de Ge est plus étalé dans le cas de l'échantillon chauffé. Cela signifie que le Ge diffuse en profondeur dans l'échantillon durant l'implantation à haute température. Ce phénomène permet de limiter la saturation qui était rapidement atteinte pour les implantations à température

ambiante. Ces spectres RBS/C, ainsi que des mesures DRX, ont révélé la présence de nombreux atomes interstitiels constituant des défauts dans le réseau. Les mesures Raman ont confirmé ce résultat puisqu'un décalage du pic propre aux liaisons Ge-Ge, indiquant une moins bonne incorporation du Ge dans le réseau du Si, a été observé. Des images TEM ont également montré une grande densité de dislocation sur la totalité de la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Des points sphériques pourraient être associés à des nanostructures. Il semblerait que leur position corresponde à celle des dislocations, ce qui pourrait signifier que la présence de défauts dans la structure favorise l'accumulation du Ge à proximité de ces derniers.

Malgré ce résultat prometteur, seul un échantillon de ce type a été produit. L'analyse d'échantillons supplémentaires permettrait de confirmer les résultats observés par A. Nélis. C'est dans cette optique qu'a été entrepris ce mémoire.

2.2.3 Projet de recherche de master

Lors du projet de recherche de master, cinq échantillons ont été réalisés et analysés au Laboratoire d'Analyse par Réaction Nucléaire (LARN). Ceux-ci ont été implantés avec une énergie de 350 keV, à différentes fluences (8×10^{16} , 1×10^{17} , $1,5 \times 10^{17}$, 2×10^{17} et $2,5 \times 10^{17}$ at./cm²) et à température ambiante. Ils ont ensuite subi un recuit de 60 minutes à 800°C dans une atmosphère contrôlée (600 mBar, N₂). Comme ces premiers échantillons n'ont pas été chauffés durant l'implantation, une énergie d'implantation élevée a dû être choisie pour éviter la saturation en Ge. Ceci est indispensable pour que les atomes de Ge soient suffisamment proches les uns des autres et qu'ils puissent former des liaisons Ge-Ge durant le recuit.

L'analyse par RBS/C a montré que le recuit des échantillons entraîne bien la recristallisation de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. La cristallisation semblait meilleure en surface, mais de nombreux défauts restaient tout de même présents, en particulier lorsque la concentration en Ge est élevée. Le calcul de la contrainte tétragonale a montré que le film est comprimé dans la direction perpendiculaire à la surface, ce qui est inhabituel. En effet, l'alliage s'adapte généralement avec le substrat dans la direction parallèle à la surface.

3 Rappels théoriques

3.1 Implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé couramment utilisé pour modifier la composition et la structure d'un matériau. Le principe consiste à produire un faisceau d'ions à l'aide d'un accélérateur de particules puis de le diriger sur l'échantillon que l'on souhaite modifier. Lorsqu'ils pénètrent l'échantillon, les ions interagissent avec les atomes et perdent leur énergie par des interactions électromagnétiques. Ce n'est que lorsqu'un ion a perdu la totalité de son énergie que l'on parle d'ion implanté. Le nombre d'interactions électroniques et nucléaires que subissent les ions sur leur chemin est sujet à des fluctuations statistiques. La profondeur à laquelle s'arrêtent les ions n'est donc pas parfaitement constante et le profil en profondeur a l'allure d'une gaussienne.

La variation de la quantité d'énergie perdue par unité de longueur est caractérisée par le pouvoir d'arrêt $S(E)$ qui dépend directement du carré du numéro atomique z de l'ion implanté [21]. Au plus le z est important, au plus il faut fournir une énergie initiale élevée à l'ion pour pénétrer en profondeur dans l'échantillon. Un autre paramètre important à connaître pour choisir les conditions d'implantation est le parcours projeté R . Ce dernier est la distance *moyenne* à laquelle un ion d'une énergie donnée aura perdu la totalité de son énergie. Le pouvoir d'arrêt et le parcours projeté du ^{74}Ge de 350 keV dans une couche de Si sont simulés à l'aide du programme SRIM [22] et valent respectivement 1,267 keV/nm et 240,3 nm.

Lorsque l'énergie transmise à un atome de l'échantillon dépasse son énergie de déplacement, ce dernier est éjecté de sa position initiale [23]. L'énergie cinétique de celui-ci étant non nulle, il peut à son tour entrer en collision avec un autre atome et c'est de cette façon que débute une cascade de collisions. Cette dernière peut également entraîner l'expulsion d'un atome de surface si l'énergie qui lui est transmise est supérieure à son énergie de liaison. Par conséquent, l'implantation ionique dans un échantillon cristallin s'accompagne toujours d'une amorphisation (partielle ou totale) de la zone implantée et d'une érosion de la surface.

L'implantation ionique permet d'introduire un nombre précis d'atomes par centimètre au carré, appelé la dose ou la fluence. En effet, chaque ion implanté est dans un état de charge bien défini ($^{74}\text{Ge}^+$ pour ce travail) et l'incorporation de ces derniers dans l'échantillon entraîne une accumulation de charge. Il suffit donc de mesurer la charge intégrée sur la zone implantée pour connaître le nombre exact d'ions implantés et arrêter l'implantation au moment opportun.

3.2 Techniques de caractérisation

3.2.1 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford est une technique d'analyse par faisceau d'ions permettant d'identifier et de quantifier les éléments présents dans un échantillon. Un faisceau d'ions légers de haute énergie (1-2 MeV), généralement des particules $^4\text{He}^+$, est utilisé pour sonder un échantillon dans lequel se trouvent des éléments lourds. La masse du projectile étant bien inférieure à la masse de la cible, les noyaux incidents subissent une diffusion vers l'arrière suite à l'interaction coulombienne avec les noyaux cibles (Figure 8). Une quantité de leur énergie est alors transférée aux noyaux cibles et les projectiles sont rétrodiffusés avec une énergie inférieure à leur énergie incidente ($E_1 < E_0$). Lorsque l'énergie des projectiles est suffisamment élevée, ces derniers pénètrent dans l'échantillon avant d'être rétrodiffusés et perdent une partie supplémentaire de leur énergie.

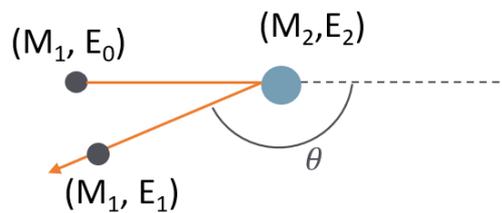


Figure 8 Schéma d'un processus de rétrodiffusion Rutherford d'un projectile de masse M_1 et d'énergie initiale E_0 sur un noyau de masse M_2 .

L'identification des éléments est possible grâce au facteur cinématique K . Ce dernier s'exprime de la façon suivante dans le système laboratoire [21]

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (2)$$

Où E_0 et E_1 sont respectivement l'énergie de la particule incidente avant et après diffusion, M_1 et M_2 la masse des particules incidente et cible, et θ l'angle de rétrodiffusion. La seule inconnue est la masse de la particule cible M_2 , toutes les autres variables sont soit connues (E_0, M_1), mesurées (E_1), ou tabulées (K).

Un exemple de spectre RBS se trouve à la Figure 9 pour une couche de TiO_2 de $1,47 \mu\text{m}$ déposée sur un substrat de C. Une fine couche d'au de 20 nm recouvre la couche d'oxyde de titane. L'équation (2) montre que le facteur cinématique K est d'autant plus grand que la masse du noyau cible est élevée. Les éléments les plus lourds se situent dès lors aux énergies élevées sur le spectre car le projectile perd une faible partie de son énergie. Ils sont donc rétrodiffusés avec une énergie proche de leur énergie d'incidence. Lorsque la particule incidente pénètre dans le matériau avant d'être rétrodiffusée, elle perd une quantité

d'énergie totale $2\Delta E$ tout au long de son parcours. Le pic s'étale donc entre les énergies $(KE_0 - 2\Delta E)$ et (KE_0) . Au plus la collision a lieu en profondeur dans le matériau, au plus la perte d'énergie ΔE est grande et le pic est étalé sur le spectre. On peut voir sur l'exemple de la Figure 9 que la couche de TiO_2 est plus épaisse que la couche d'au.

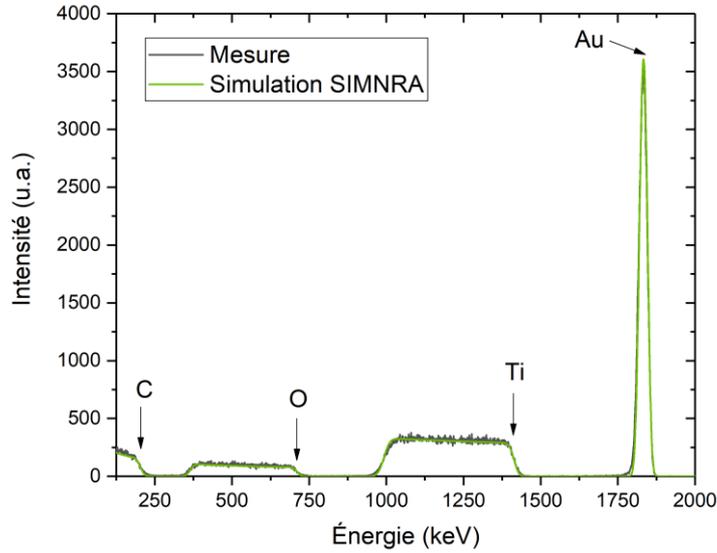


Figure 9 Exemple d'un spectre RBS sur un standard composé d'or, d'oxyde de titane et de carbone.

Les mesures RBS permettent également de quantifier les éléments présents dans l'échantillon. En effet, l'intensité des pics dans un spectre RBS est directement proportionnelle au taux de comptage du détecteur. Or le nombre de particules rétrodiffusées dépend de la probabilité de rétrodiffusion du noyau incident sur le noyau cible. Cette quantité est définie comme la section efficace différentielle de Rutherford et est régie par la relation suivante dans le système laboratoire

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta \right)^2} + \cos\theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta \right)^2}} \quad (3)$$

Où Z_1 et Z_2 sont respectivement le numéro atomique du noyau incident et cible, E est l'énergie du projectile avant diffusion et θ est l'angle de rétrodiffusion [21]. À partir de la mesure du taux de comptage, le nombre d'atomes par unité de surface peut être connu. En effet, l'intensité du signal RBS Y_i est donné par la relation

$$Y_i = N_i t Q \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \frac{1}{\cos \alpha}$$

Où $N_i t$ est la densité atomique de surface pour l'élément i , Q est le nombre d'ions incidents, Ω est l'angle solide de détection des particules rétrodiffusées et α est l'angle d'incidence du faisceau [21]. Cette quantité Y_i est simulée à l'aide des programmes SIMNRA [24] et SIMTarget [25] et ajustée aux mesures. La concentration atomique pour chaque élément peut donc être connue à partir de cette courbe simulée.

3.2.2 Canalisation (RBS/C)

Les mesures de canalisation sont en fait des mesures RBS pour lesquelles une attention particulière est portée sur la direction d'incidence du faisceau de particules légères. Cette technique est utilisée pour étudier la structure cristallographique d'un réseau et pour déterminer si les nouveaux atomes introduits par implantation ionique sont en position de substitution ou interstitielle dans un réseau cristallin.

Un réseau parfaitement cristallin présente une structure atomique parfaitement organisée. Selon certaines directions, les atomes du réseau sont alignés et forment des couloirs au travers desquels une particule énergétique oscille entre les plans atomiques sans que sa trajectoire soit modifiée (Figure 10a). Trouver cette direction, appelée *direction de canalisation*, est l'objectif recherché lors d'une mesure RBS/C. Lorsque le faisceau de particules légères est dirigé sur un réseau cristallin dans la direction de canalisation, celles-ci interagissent très peu avec les noyaux cibles et le nombre de particules rétrodiffusées est très faible. Dès lors que la direction d'incidence change de quelques dixièmes de degré, le projectile ne voit plus des couloirs, mais plutôt un amas désorganisé d'atomes. La probabilité de rencontrer un atome sur son passage est alors augmentée, tout comme le nombre de particules rétrodiffusées.

Dans le cas où le réseau n'est pas parfaitement cristallin, c'est-à-dire s'il y a des défauts (Figure 10c) et/ou des atomes en position interstitielle (Figure 10b), la probabilité d'interaction avec les noyaux et le taux de comptage des particules rétrodiffusées augmentent. Au moins la structure est cristalline, au plus l'intensité du spectre RBS/C est élevée.

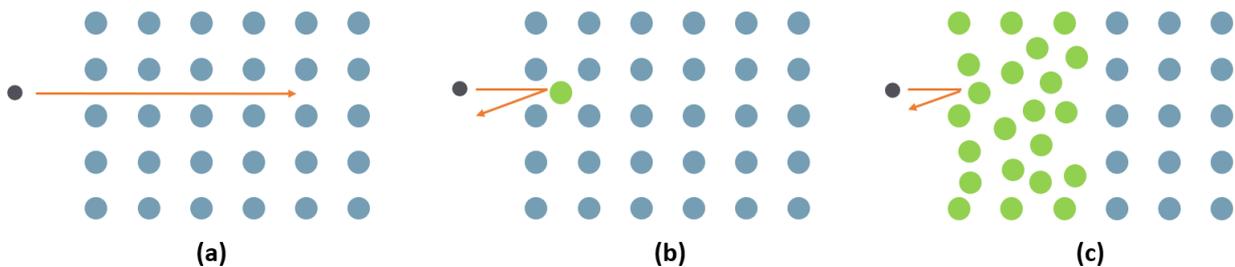


Figure 10 Représentation de la trajectoire d'un projectile énergétique au travers d'un réseau cristallin (gauche), d'un réseau cristallin avec des atomes interstitiels (centre) et d'un réseau amorphe (droite).

Afin de trouver la direction de canalisation, un balayage angulaire est réalisé à l'aide d'un goniomètre à six axes. Sa position peut varier dans les trois directions de l'espace x , y et z et l'angle d'incidence du faisceau sur le porte-échantillon peut être modifié selon les trois rotations θ , ϕ et ω (Figure 11). La particule incidente est canalisée lorsque son angle d'incidence est inférieur à l'angle critique ψ_c , proportionnel aux grandeurs suivantes

$$\psi_c \propto \sqrt{\frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed}} \quad (4)$$

Avec Z_1 et Z_2 les numéros atomiques de la particule incidente et cible, E l'énergie du projectile avant interaction et d la distance interatomique [21], [26].

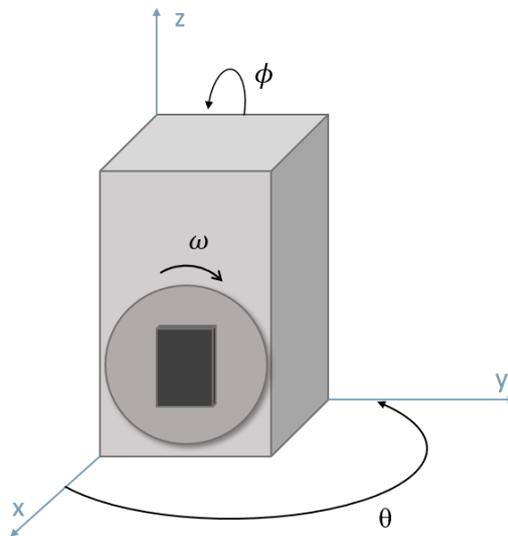


Figure 11 Représentation du goniomètre utilisé pour les mesures RBS/C. L'angle d'incidence du faisceau est modifié en jouant sur les trois rotations θ , ϕ et ω .

Pour la caractérisation du réseau du silicium cristallin implanté en germanium, ce sont les axes principaux $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ qui sont étudiés (Figure 12). Le premier est identique pour le substrat de c-Si et l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, que le réseau soit contraint ou relaxé, alors que le second est différent lorsque le réseau est contraint.

L'angle d'incidence de canalisation θ est lié aux dimensions du réseau par la formule suivante

$$\tan \theta = \frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}$$

Où a_{\parallel} et a_{\perp} sont respectivement les dimensions dans la direction parallèle et perpendiculaire à l'interface entre les deux couches (Figure 12). Le décalage entre les angles d'incidence du film et du substrat dans la direction $\langle 110 \rangle$ s'exprime par

$$\Delta\theta = \theta_{film} - \theta_{substrat}$$

Et permet de déterminer la contrainte tétragonale [27]–[29]

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta\theta}{\sin(\theta_{substrat}) \cos(\theta_{substrat})}$$

Une contrainte tétragonale négative (positive) indique une compression dans la direction parallèle (perpendiculaire) à l'interface et une tension dans la direction perpendiculaire (parallèle).

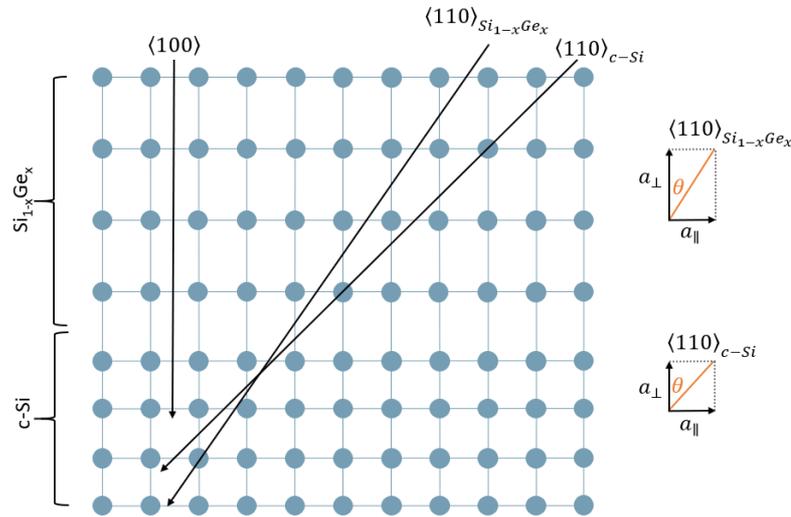


Figure 12 Représentation des directions de canalisation selon les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ du silicium cristallin et d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$.

Pour chercher la direction de canalisation selon l'axe $\langle 100 \rangle$, la rotation selon ω n'a pas d'importance. Le balayage angulaire est donc réalisé sur les angles de *tilt* θ et d'azimut ϕ autour de 0° . Dans le cas de la direction de canalisation selon l'axe $\langle 110 \rangle$, l'angle de *twist* ω doit être orienté de façon à placer l'échantillon à un angle de 45° par rapport à l'axe z et l'angle d'incidence θ doit être de 45° . Le balayage est cette fois réalisée sur les angles θ et ω alors l'angle ϕ reste identique à celui trouvé lors de la recherche de la direction de canalisation selon l'axe $\langle 100 \rangle$. Le développement du nouveau goniomètre à 6 axes est donc primordial pour pouvoir réaliser des mesures de précision dans la direction de canalisation $\langle 110 \rangle$.

Pour chaque spectre mesuré lors du balayage angulaire, le taux de comptage est intégré sur une région d'intérêt (ROI) du spectre pour laquelle on s'attend à observer de la canalisation. Cette valeur est ensuite normalisée par le taux de comptage issu de la même

ROI, mais dans une direction incidente aléatoire. La valeur obtenue (χ) est ensuite portée sur un graphe en fonction l'angle d'incidence ; la courbe est appelée un *dip*. Un minimum χ_{min} apparait sur le graphe pour l'angle de canalisation. Dans le cas d'un réseau parfaitement cristallin le χ_{min} doit être inférieur à 0,05 (un exemple de *dip* se trouve à la Figure 13). Au plus la valeur du χ_{min} est élevée, au moins l'échantillon est cristallin.

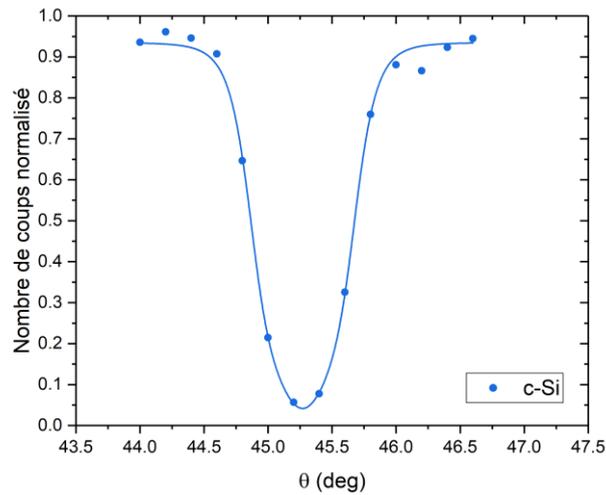


Figure 13 Exemple d'un dip pour un échantillon de silicium cristallin dans la direction de canalisation $\langle 110 \rangle$.

4 Fabrication des échantillons

Les échantillons ont été réalisés sur l'accélérateur tandétron 1,7 MV du Laboratoire de Faisceaux d'Ions de l'Université de Montréal au Canada. Les échantillons de c-Si sont placés sur un porte-échantillon chauffé (Figure 14) à une température de 600°C. Le faisceau d'ions $^{74}\text{Ge}^+$ est produit à partir de la source SNICs (*Source of Negative Ions by Cs sputtering*) de l'accélérateur tandétron du laboratoire. Trois échantillons ont été implantés avec une énergie de 350 keV et différentes doses (1×10^{17} , 2×10^{17} et 3×10^{17} at./cm²).

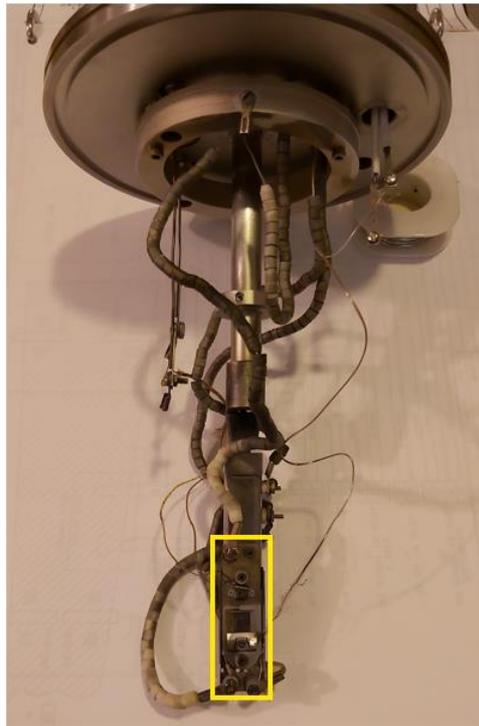


Figure 14 Photo du porte-échantillon chauffant (jaune) utilisé sur l'accélérateur tandétron 1,7 MV du Laboratoire de Faisceaux d'Ions de l'Université de Montréal. La partie chauffante est entourée en jaune.

Le diamètre typique d'un faisceau d'ions est de l'ordre de quelques millimètres. Il est généralement préférable d'implanter une surface suffisamment grande ($> 0,7 \text{ cm}^2$) pour faciliter la caractérisation ultérieure des échantillons. Le faisceau est alors balayé verticalement et horizontalement pour couvrir une grande zone et la surface d'implantation est délimitée à l'aide d'un cache ou de fentes placées devant le substrat.

Dans le cas d'une implantation dans un échantillon cristallin, il faut également porter une attention particulière sur la direction d'incidence du faisceau. En effet, si celle-ci est orientée selon un des axes principaux du cristal, les ions seront canalisés dans le réseau. Pour l'implantation ionique du Ge dans le c-Si, il faut que le faisceau ait une incidence de quelques degrés (7°) pour éviter la canalisation.

5 Test du goniomètre 6 axes

La table et le goniomètre à 5 axes a été fournie par la société SmartAct. Le porte-échantillon est généralement un porte-échantillon plan avec cinq axes : deux des trois dimensions de l'espace y et z , l'angle de *tilt* θ permettant de changer la direction d'incidence du faisceau, l'angle d'azimut ϕ permettant d'incliner l'échantillon par rapport au plan yz et l'angle de *twist* ω permettant la rotation de l'échantillon sur lui-même. Le porte-échantillon dont dispose le LARN est particulier puisqu'il se présente sous la forme d'un parallélépipède rectangle. Le déplacement du porte-échantillon selon les trois directions de l'espace x, y et z est dès lors nécessaire puisque des échantillons peuvent être fixés sur les quatre faces. Les deux autres axes déjà opérationnels sont les axes θ et ϕ . Le développement du sixième axe ω est nécessaire pour la recherche des directions de canalisation nécessitant la rotation de l'échantillon sur lui-même ($\langle 110 \rangle$ du c-Si par exemple).

Afin de trouver la direction de canalisation du silicium cristallin selon l'axe $\langle 110 \rangle$, il faut réaliser un balayage angulaire autour de 45° selon la rotation ω . Cette manipulation de l'échantillon n'était pas possible sur l'ancien porte-échantillon (Figure 15a) et une technique plus rudimentaire consistant à fixer l'échantillon avec une inclinaison de 45° puis de réaliser un balayage angulaire selon θ et ϕ était utilisée. Un nouveau porte-échantillon a donc été développé avec une partie tournante (Figure 15b).

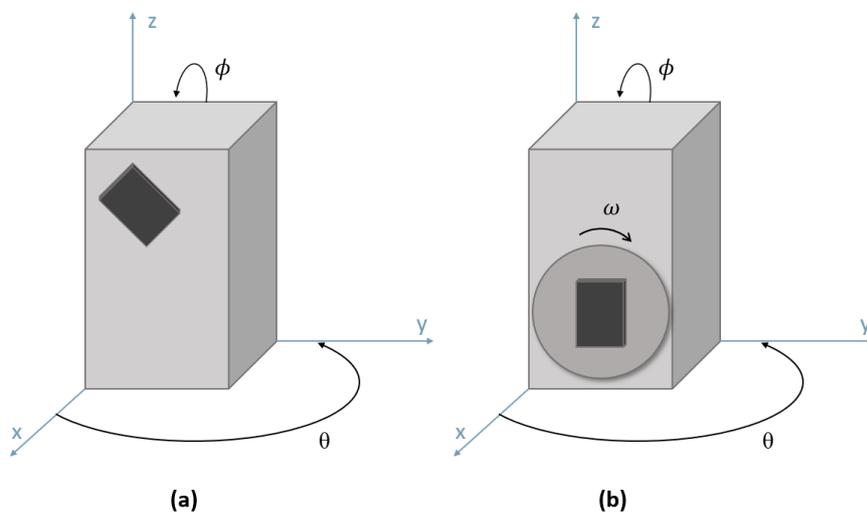


Figure 15 Comparaison entre (a) l'ancien goniomètre à cinq axes et (b) le nouveau goniomètre à six axes.

La gestion du nouvel axe de rotation a dû être implémentée dans l'interface de contrôle OMDAQ. Avant de faire des mesures, il est important de vérifier la fiabilité du nouveau goniomètre en faisant des mesures de canalisation sur un morceau de silicium cristallin vierge. En travaillant sur un tel échantillon, on s'assure que la cristallinité du réseau est proche de la perfection.

Différentes mesures sont d'abord réalisées pour trouver la direction de canalisation selon l'axe $\langle 100 \rangle$ à partir d'un balayage autour de 0° selon les angles θ et ϕ . Une fois que l'orientation du goniomètre correspondant au minimum du nombre de coups normalisé est déterminée pour la direction $\langle 100 \rangle$, il suffit d'effectuer une rotation de 45° avec l'axe θ et d'orienter l'échantillon à 45° selon le nouvel angle ω pour trouver la direction de canalisation selon l'axe $\langle 110 \rangle$. Le spectre résultant des mesures est présenté à la Figure 16. On peut voir sur cette figure que le nombre de coups des deux courbes canalisées (orange et verte) se situe bien en dessous de celui de la courbe dans la direction aléatoire (bleue). Les atomes de Si dans le c-Si forment donc bien des couloirs presque parfaits.

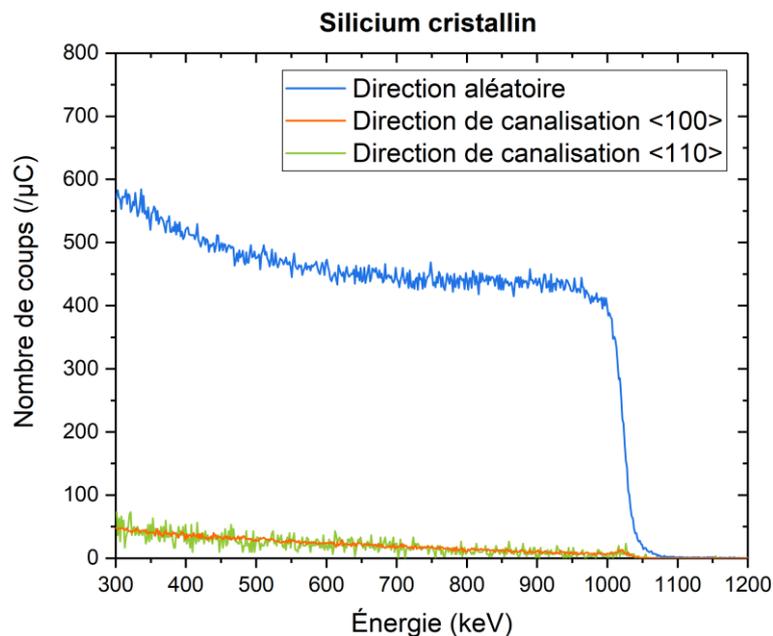


Figure 16 Spectre RBS/C mesuré à l'aide du nouveau goniomètre 6 axes pour un échantillon de c-Si selon les directions de canalisation $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ ($^4\text{He}^+$ de 1,8 MeV).

Suite à ce premier résultat positif, il est important de vérifier la reproductibilité des mesures. Pour cela, il faut faire varier les coordonnées du goniomètre entre deux positions identiques et y faire deux acquisitions. Un exemple du résultat obtenu par ce genre de mesure se trouve à la Figure 17. On peut voir que le nombre de coups enregistré est très différent pour les deux mesures malgré les coordonnées identiques du goniomètre.

Si les mesures ne sont pas reproductibles, cela signifie que la position du goniomètre n'est pas fiable. La rotation selon l'angle ϕ en particulier semble varier de façon incontrôlée puisqu'il est arrivé à plusieurs reprises que la position demandée par la commande dans l'interface OMDAQ ne corresponde pas à la position réelle du porte-échantillon. Un exemple est présenté à la Figure 18 où l'on peut voir qu'il est demandé une inclinaison de 4° selon l'angle ϕ , alors que l'inclinaison mesurée vaut $8,4^\circ$. Par conséquent, l'ensemble des mesures RBS/C

pour les trois échantillons produits ont été réalisées par le Laboratoire de Faisceaux d'Ions (UdeM – Canada).

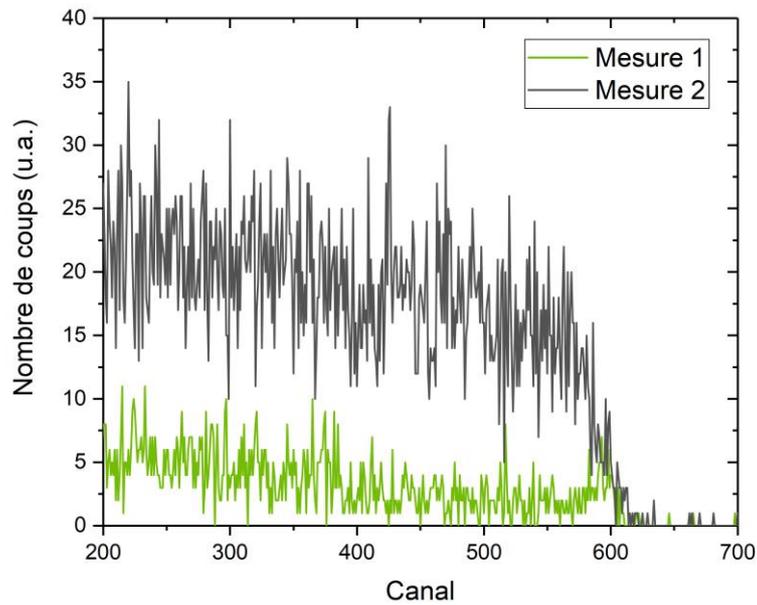


Figure 17 Spectres RBS/C d'un échantillon de c-Si lors de la recherche de la direction de canalisation selon l'axe $\langle 100 \rangle$ ($^4\text{He}^+$ de 1,8 MeV, $0,3\mu\text{C}$). La position du goniomètre a été modifiée entre les deux mesures avant d'être replacée exactement aux mêmes coordonnées.

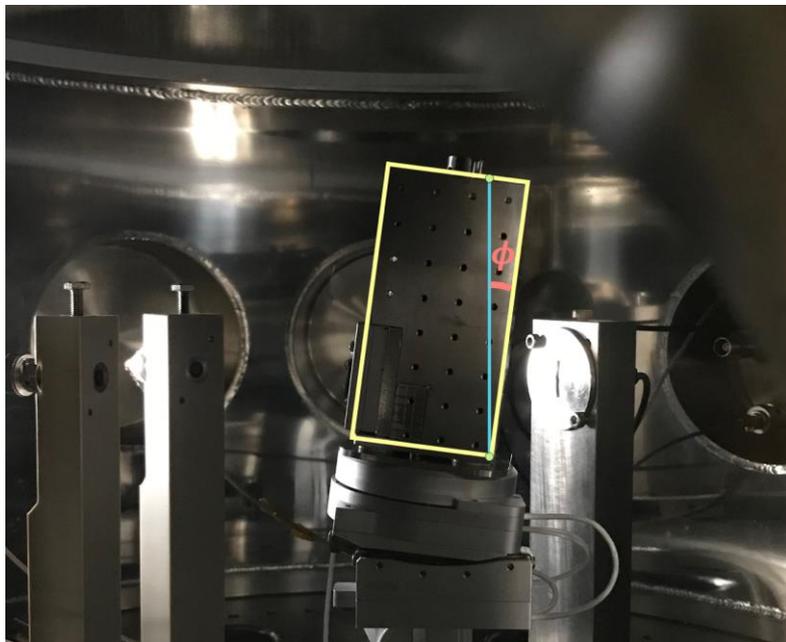


Figure 18 Photo du goniomètre pour lequel la position selon ϕ demandée dans le programme OMDAQ est de 4° alors que l'angle mesuré vaut $8,4^\circ$. Le goniomètre est entouré en jaune et la ligne bleue représente la position verticale ($\phi = 0$).

6 Vérification de la fluence implantée

Durant la première année de master, la dose de Ge mesurée par RBS dans les cinq échantillons produits était systématiquement supérieure à la dose théorique souhaitée. Le balayage du faisceau sur les fentes délimitant l'aire d'implantation pourrait être à l'origine de cette surimplantation. En effet, une partie des ions de Ge frappent les fentes devant l'échantillon ce qui pourrait entraîner la production d'électrons secondaires. Ces électrons étant produits à proximité de l'échantillon, ils pourraient annihiler une partie de l'accumulation de charge induite par les ions $^{74}\text{Ge}^+$ sur l'échantillon. Comme expliqué à la section 3.1, l'implantation s'arrête automatiquement lorsque la charge intégrée sur l'échantillon correspond à la charge que devrait apporter la dose théorique choisie d'ions $^{74}\text{Ge}^+$. Cependant, si une partie de la charge accumulée est neutralisée par des électrons secondaires, la charge intégrée n'est plus simplement induite par les ions de germanium mais comprend aussi une contribution des électrons secondaires, ce qui fausse la mesure.

Lorsque la surface d'implantation est faible, le rapport entre le périmètre et la surface est élevé. Pour un carré, ce rapport est en fait inversement proportionnel au côté L ($\frac{P}{S} = \frac{4L}{L^2} = \frac{4}{L}$). Le périmètre a donc plus d'importance dans le cas d'une faible aire d'implantation. Or le périmètre est délimité par les fentes, lesquelles sont frappées par le faisceau en raison du balayage de ce dernier. Dès lors, les électrons secondaires produits ont plus d'influence sur la dose implantée dans une petite surface. Afin de vérifier cet effet, des échantillons de c-Si sont implantés en $^{74}\text{Ge}^+$ à température ambiante avec différentes surfaces d'implantation. Une tension positive de 200 V est appliquée sur les fentes pour certaines implantations afin d'attirer les électrons secondaires produits par le faisceau pour limiter la neutralisation des charges sur l'échantillon. La dose de Ge retenue dans l'échantillon est ensuite mesurée par RBS. Les différentes conditions d'implantation et les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau 1.

P (mm)	S (mm²)	P/S (mm⁻¹)	Dose implantée (10¹⁵ at./cm²)	Dose mesurée (10¹⁵ at./cm²)	Différence relative (%)	Tension (V)
20	25	0,80	10	16	60	+200
20	25	0,80	10	18	80	0
28	49	0,57	100	130	30	0
34	72	0,47	10	14	40	+200

Tableau 1 Conditions expérimentales utilisées pour l'implantation ionique d'échantillon afin de vérifier l'hypothèse de la production d'électrons secondaires par le faisceau sur les fentes. Les mesures de doses sont réalisées à partir de l'ajustement des spectres RBS par SIMNRA et SIMTarget (${}^4\text{He}^+$ de 2 MeV, angle d'incidence de 7° , $4\mu\text{C}$).

Comme attendu, la dose de germanium mesurée par RBS dépasse la dose d'implantation théorique. On peut voir que la différence relative est plus élevée pour la plus faible surface d'implantation. Les résultats montrent également que l'application d'une tension positive sur les fentes de W semble diminuer la quantité de Ge implantée en excès, mais ne permet pas de l'annuler. L'application de la tension sur les fentes a été compliquée car ces dernières étaient court-circuitées. Les mesures réalisées avec la tension sont donc à considérer avec réserve.

La tension de +200 V appliquée a été choisie de façon arbitraire mais un simple calcul permet de vérifier que cette tension devrait normalement être suffisante pour retenir les électrons secondaires produits. En effet, l'énergie maximale qui peut être cédée à un électron suit la relation suivante

$$E_{max} = 4 \frac{m_0 M}{(m_0 + M)^2} E_0 \quad (5)$$

Où m_0 est la masse au repos de l'électron, M et E_0 sont respectivement la masse et l'énergie de la particule incidente. La masse au repos de l'électron est négligeable par rapport à la masse du ${}^{74}\text{Ge}$ et l'équation (5) s'approxime par

$$E_{max} \approx 4 \frac{m_0}{M} E_0 \quad (6)$$

Pour des ions de ${}^{74}\text{Ge}^+$ de 350 keV, l'énergie maximale transférée à un électron vaut 10,4 eV. Une tension de +200 V devrait donc retenir ces électrons secondaires.

Après vérification des plans des fentes (Figure 20), il s'avère qu'elles sont fixées sur des plaques en Ta supportées par des petits cylindres (Ta). Ces derniers dépassent légèrement sous la plaque de W et ce sont donc eux qui délimitent le périmètre de la surface implantée et qui, par conséquent, produisent les électrons secondaires. Le problème est qu'ils sont totalement isolés électriquement des fentes en W et les électrons secondaires, qui sont émis vers l'avant, ne ressentent donc pas la différence de potentiel appliquée sur les fentes. Il faudrait dès lors trouver une autre solution pour arrêter les électrons secondaires produits avant qu'ils n'atteignent l'échantillon. On pourrait, par exemple, placer des petits aimants autour du faisceau afin de dévier et piéger les électrons émis par les fentes. La position des aimants sur le dispositif expérimental est représentée à la Figure 19.

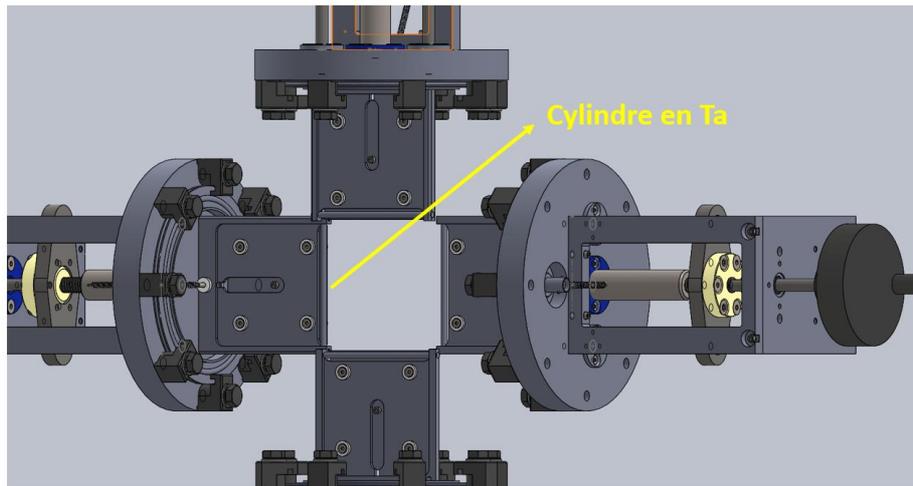


Figure 19 Plan des fentes du point de vue opposé à celui du faisceau. Le cylindre en Ta de la fente gauche est désigné à l'aide d'une flèche.

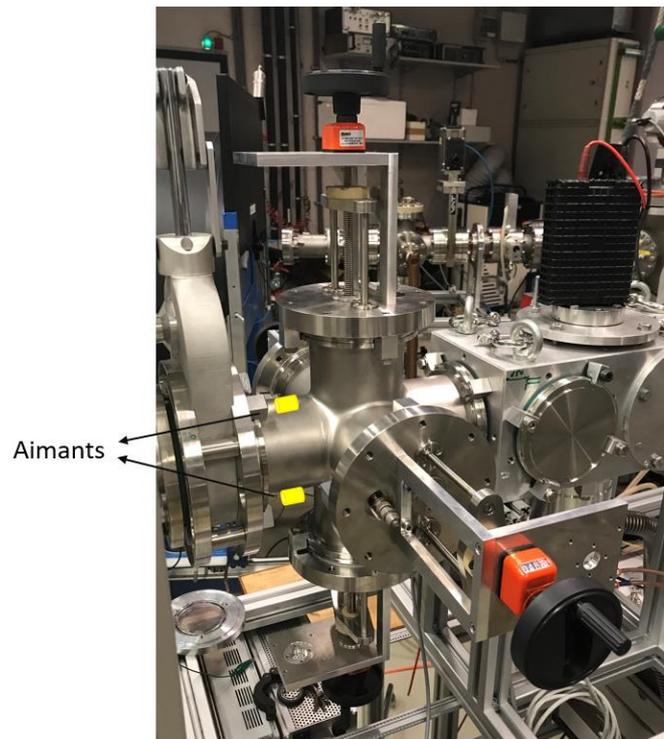


Figure 20 Photo du bout de la ligne d'implantation où l'on peut voir le positionnement des fentes. Les aimants qui pourraient permettre de dévier les électrons secondaires sont représentés en jaune.

7 Résultats et discussion

7.1 Caractérisation avant recuit

7.1.1 Mesures RBS

Suite à l'implantation ionique des différents échantillons, des mesures RBS permettent de vérifier la dose de germanium retenue à l'intérieur des échantillons. Le faisceau utilisé est un faisceau de particules $^4\text{He}^+$ de 2,035 MeV avec un angle d'incidence de 7° . Cette inclinaison permet de s'assurer que le faisceau n'est pas orienté selon l'axe principal $\langle 100 \rangle$ afin d'éviter la canalisation des projectiles. La quantité de Ge contenue dans l'échantillon est simulée à partir du programme SIMNRA et SIMTarget. Les résultats des mesures sont rassemblés dans le Tableau 2.

Échantillon	Dose implantée (at./cm ²)	Dose mesurée (at./cm ²)	Différence relative (%)
1	1×10^{17}	$1,33 \pm 0,07 \times 10^{17}$	33
2	2×10^{17}	$2,52 \pm 0,13 \times 10^{17}$	26
3	3×10^{17}	$3,72 \pm 0,19 \times 10^{17}$	24

Tableau 2 Tableau reprenant les doses implantées et mesurées par RBS avant recuit, ainsi que la différence relative entre les deux. Les résultats mesurés sont issus d'un ajustement par les programmes SIMNRA et SIMTarget ($^4\text{He}^+$ de 2 MeV, angle d'incidence de 7° , $3\mu\text{C}$).

Les mesures RBS montrent que la dose mesurée est systématiquement supérieure à la dose théorique, signifiant une surimplantation. Ces résultats sont similaires aux implantations antérieures réalisées au LARN et s'expliquent de nouveau par la production d'électrons secondaires par le faisceau de $^74\text{Ge}^+$ sur les fentes délimitant la surface d'implantation.

Le profil en profondeur des trois échantillons est présenté à la Figure 21. Comme attendu pour une implantation ionique, le profil en profondeur a l'allure d'une gaussienne. On remarque qu'au plus la dose implantée est élevée, au plus la surface est érodée par le faisceau et la quantité de Ge en surface est importante.

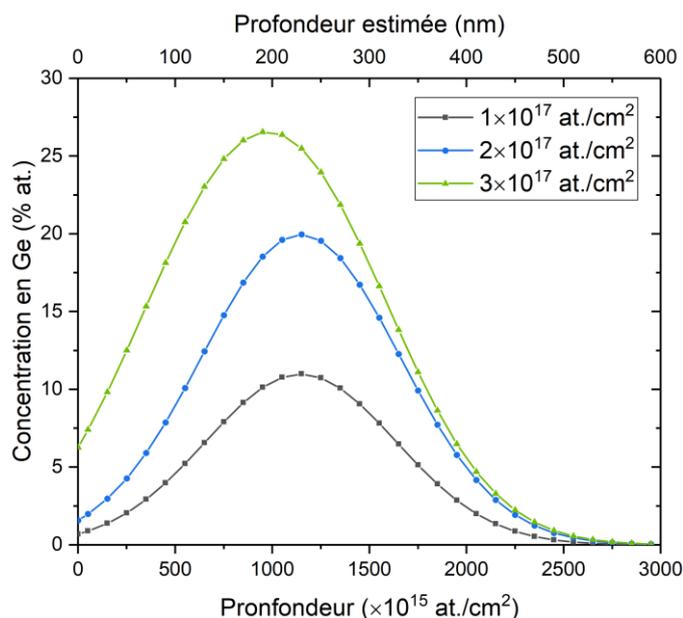


Figure 21 Profil en profondeur de la concentration de germanium pour les trois échantillons implantés. Ces données sont extraites d'un ajustement des spectres RBS par SIMNRA et SIMTarget ($^4\text{He}^+$ de 2,035 MeV, angle d'incidence de 7° , $4\mu\text{C}$).

7.1.2 Mesures RBS/C

La cristallinité avant recuit est caractérisée pour chaque échantillon par des mesures de canalisation à partir d'un faisceau de particules $^4\text{He}^+$ de 2,035 MeV. Les deux directions de canalisation $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sont étudiées. Les spectres résultants sont présentés à la Figure 22. Le germanium se situe sur le spectre entre 1400 keV et 1650 keV alors que le substrat de silicium apparaît sous 1180 keV. La partie correspondant au Si présente un creux au niveau de la surface de l'échantillon en raison du manque de Si qui a été remplacé par le Ge implanté. Un pic supplémentaire est présent vers 513 keV sur les spectres de l'échantillon implanté avec une dose de 2×10^{17} at./cm² et correspond à du carbone. Cette contamination en carbone pourrait être le résultat d'un vide de moins bonne qualité durant l'implantation.

On peut voir sur les spectres de canalisation (vert) pour les deux échantillons de plus hautes fluences que le pic de Ge est asymétrique. Le nombre de particules rétrodiffusées est plus faible vers la droite du pic, donc au niveau de la surface de la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Un faible nombre de coups signifie que la cristallinité du réseau est meilleure au niveau de la surface. Au plus la couche est sondée en profondeur, au plus les projectiles sont décanalisés. Cette décanalisation peut être due à la présence de défauts dans le réseau ou d'atomes en position interstitielle. Pour rappel, les dislocations, s'il y en a, se forment au niveau de l'interface entre le réseau de c-Si et le réseau de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ lorsque ce dernier ne peut plus être suffisamment contraint pour s'adapter au substrat. Il n'est donc pas surprenant que la canalisation se détériore avec la profondeur.

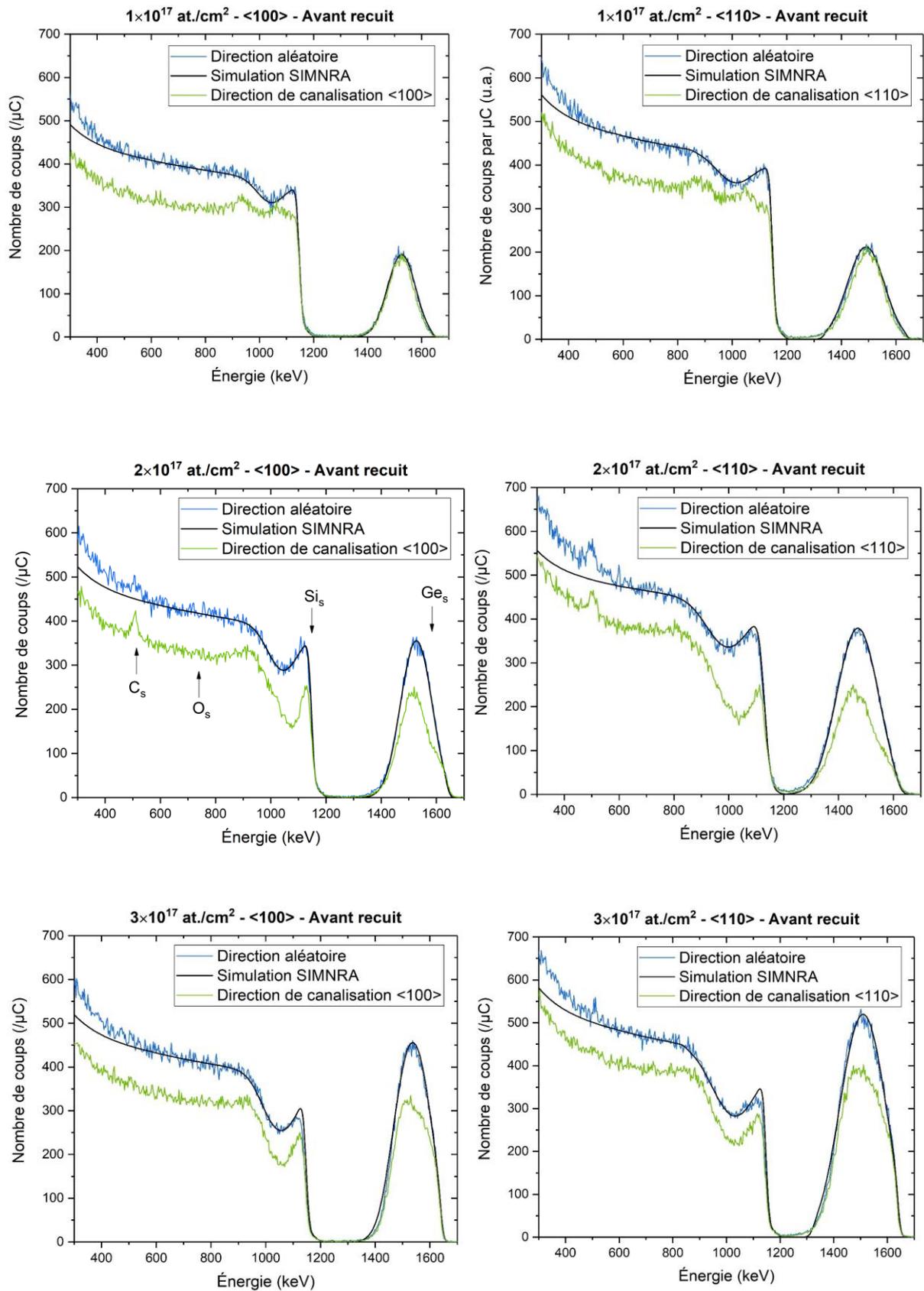


Figure 22 Spectre RBS/C dans les directions de canalisation $\langle 100 \rangle$ (gauche) et $\langle 110 \rangle$ (droite) avant recuit pour chaque échantillon implanté en Ge (${}^4\text{He}^+$ de $2,035 \text{ MeV}$).

Les graphes issus des balayages angulaires sont présentés à la Figure 23. Les deux courbes présentes sur chaque graphe correspondent à deux régions d'intérêt. L'une est placée sur le pic de Ge entre 1300 et 1700 keV, et correspond donc à la couche de l'alliage (bleu). La seconde est placée sous la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ entre 800 et 900 keV, et correspond au substrat de c-Si.

Le nombre de coups normalisé χ indique à quel point le réseau est cristallin. Plus cette quantité est faible, meilleure est la cristallisation dans le réseau. A l'exception de l'échantillon à 2×10^{17} at./cm² dans la direction $\langle 100 \rangle$, un minimum apparaît pour les *dips* des deux régions d'intérêt étudiées. Cette situation est typique d'un dopage par substitution au sein du réseau. En effet, dans cette configuration les atomes forment toujours de couloirs et le nombre de particules rétrodiffusées reste donc minimum dans la direction de canalisation.

Cependant, le χ_{min} ne descend pas sous 0,558 ce qui indique clairement que le réseau présente beaucoup de défauts, et ce pour tous les échantillons. Pour rappel, le χ_{min} d'un échantillon de c-Si est inférieur à 0,05 pour des particules $^4\text{He}^+$ de 2 MeV. L'échantillon implanté avec la plus faible dose (1×10^{17} at./cm²) semble particulièrement endommagé et la direction de canalisation a été très compliquée à trouver. Ce résultat est difficile à expliquer puisque le nombre de défauts devrait augmenter avec le nombre d'ions de germanium passant au travers du substrat.

Le *dip* correspondant au substrat se situe au-dessus de celui correspondant à la couche implantée pour les échantillons de 2×10^{17} et 3×10^{17} at./cm². Ceci confirme bien la décanalisation des projectiles par le passage au travers de l'alliage. Les *dips* de l'échantillon 1 ne semblent pas suivre cette tendance.

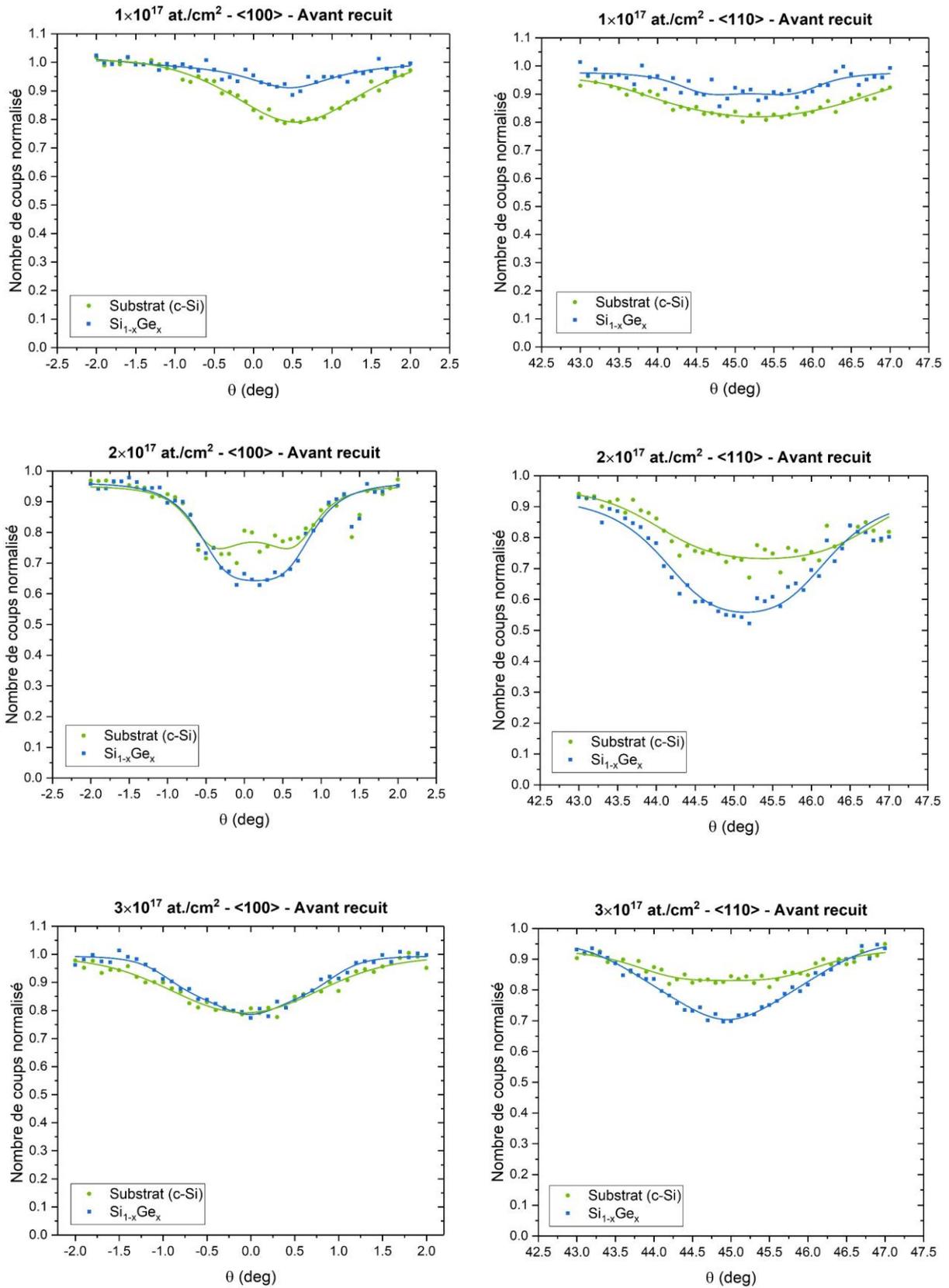


Figure 23 Balayage angulaire avant recuit pour la recherche des directions de canalisation <100> (gauche) et <110> (droite) pour chaque échantillon implanté en Ge ($^4\text{He}^+$ de 2,035 MeV).

Comme expliqué à la section 3.2.2, la contrainte tétragonale peut également être calculée à partir du décalage entre les χ_{min} des deux directions de canalisation étudiées. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. La valeur négative de la contrainte tétragonale est propre à une compression du film dans la direction parallèle à l'interface. Cette observation est opposée à celle obtenue durant la première année de master (implantation à température ambiante) puisqu'une contrainte de compression du film dans la direction perpendiculaire à l'interface était observée. Les résultats sont cependant en accord avec ceux observés par A. Nélis pour ses implantations à température ambiante. Cette contrainte est toutefois très faible ce qui signifie que le réseau de la couche $Si_{1-x}Ge_x$ s'adapte très peu à celui du substrat de c-Si. La présence de dislocations est donc inévitable dans cette configuration ce qui expliquerait la forte décanalisation observée par les mesures RBS/C.

Dose implantée (at./cm ²)	Dose mesurée (at./cm ²)	$\Delta\theta_{\langle 110 \rangle}$	ε_T (%)	$\left(\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}\right)_{\text{film}}$	$\left(\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}\right)_{\text{substrat}}$
1×10^{17}	$1,33 \pm 0,07 \times 10^{17}$	0.097	-0.036	0.990	0.991
2×10^{17}	$2,52 \pm 0,13 \times 10^{17}$	0.240	-0.547	1.00	1.01
3×10^{17}	$3,72 \pm 0,19 \times 10^{17}$	0.000	-0.104	0.999	1.00

Tableau 3 Ce tableau reprend les résultats du calcul de la contrainte tétragonale ε_T pour chaque échantillon avant recuit et le rapport entre les dimensions du réseau pour le film et le substrat.

Pour conclure, les mesures par canalisation avant recuit ne montrent pas la recristallisation attendue qu'aurait dû entraîner la haute température de 600°C durant l'implantation. Les dégâts induits par le passage des ions de Ge au sein du c-Si semble prendre le dessus sur la mobilisation des atomes de Si par la haute température.

7.3 Caractérisation après recuit

7.3.1 Mesures RBS

Les premières mesures après implantation ont révélé que la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ contient beaucoup de défauts. Un recuit à température plus élevée (800°C, 60 minutes) devrait permettre de retrouver un réseau plus cristallin, mais aussi de mobiliser les atomes de Ge pour former des nanocristaux.

La quantité de Ge contenue dans les échantillons après recuit est déterminée par des mesures RBS. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. Seul l'échantillon à 2×10^{17} at./cm² a une concentration différente après le recuit. Cet échantillon étant le seul contenant une contamination de carbone et d'oxygène, la diminution de la quantité de Ge dans la couche pourrait être associée à la présence de ces éléments. La désorption du Ge assistée par de l'oxygène co-implanté dans du SiO_2 est un phénomène observé par A. Nélis durant sa thèse [30]. Un processus similaire pourrait être induit par la présence de l'oxygène dans cet échantillon contaminé. Ceci pourrait être confirmé par des mesures complémentaires que nous n'avons pas pu réaliser faute de temps. Le recuit ne semble pas avoir affecté la quantité de Ge contenue dans les deux autres échantillons.

Échantillon	Dose implantée (at./cm ²)	Dose mesurée - avant recuit (at./cm ²)	Dose mesurée - après recuit (at./cm ²)
1	1×10^{17}	$1,33 \pm 0,07 \times 10^{17}$	$1,34 \pm 0,07 \times 10^{17}$
2	2×10^{17}	$2,52 \pm 0,13 \times 10^{17}$	$2,12 \pm 0,11 \times 10^{17}$
3	3×10^{17}	$3,72 \pm 0,19 \times 10^{17}$	$3,64 \pm 0,18 \times 10^{17}$

Tableau 4 Tableau reprenant les doses implantées et mesurées par RBS avant et après le recuit des échantillons. Les résultats mesurés sont issus d'un ajustement par les programmes SIMNRA et SIMTarget (⁴He⁺ de 2 MeV, angle d'incidence de 7°, 2μC)

Les profils en profondeur de Ge avant et après recuit sont comparés sur la Figure 24. Les échantillons de plus faible et plus haute dose semble avoir un comportement similaire puisque le profil après recuit montre une légère diffusion du germanium vers la surface de la couche. On peut de nouveau observer la diminution de la quantité de germanium pour l'échantillon de fluence intermédiaire.

Le recuit ne mobilise pratiquement pas les atomes de Ge implantés. Cette conclusion rejoint les résultats obtenus durant la première année de master. Il semblerait que le Ge se lie au Si directement durant l'implantation et non durant le recuit. La mobilisation du Ge est donc bloquée par ces liaisons fortes.

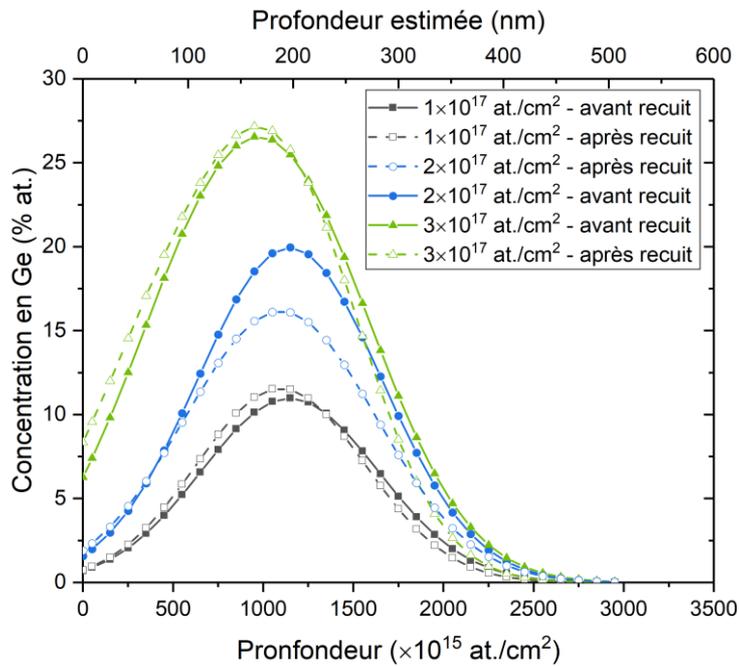


Figure 24 Profil en profondeur de la concentration de germanium pour les trois échantillons implantés avant et après recuit. Ces données sont extraites d'un ajustement des spectres RBS par SIMNRA et SIMTarget ($^4\text{He}^+$ de 2,035 MeV, angle d'incidence de 7° , $4\mu\text{C}$).

7.3.2 Mesures RBS/C

Les mesures de canalisation permettent une nouvelle fois d'étudier la cristallinité des échantillons. De la même façon qu'avant le recuit, les deux directions d'intérêt sont les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Les spectres sont présentés à la Figure 25. Le spectre de l'échantillon implanté avec la plus faible dose est très différent après recuit puisque le réseau semble être plus cristallin, mais contient tout de même encore de nombreux défauts. Excepté pour cet échantillon, le réseau n'est que très peu modifié par le recuit. La température du recuit est peut-être trop faible ou le temps de recuit insuffisant. Une autre hypothèse pourrait être que de nombreuses liaisons Si-Ge se forment durant l'implantation ce qui empêcherait complètement la mobilisation des atomes dans le réseau. Le nombre de coups par microcoulomb pour le spectre canalisé dans la direction $\langle 110 \rangle$ de l'échantillon à 2×10^{17} at./cm² est particulièrement élevé après recuit. Ceci signifie que le réseau dans cette direction est très désorganisé.

Les régions d'intérêt utilisées pour tracer les *dips* (Figure 26) à partir des spectres RBS/C sont identiques à celles choisies lors des analyses avant recuit. Un minimum apparaît de nouveau dans ces courbes, signifiant que le dopage est toujours un dopage par substitution après le recuit. Le *dip* correspondant au substrat cristallin descend bien moins bas que dans le cas d'un échantillon de c-Si vierge, confirmant l'observation réalisée à partir des spectres RBS/C selon laquelle le réseau contient beaucoup de défauts et décanalise les projectiles.

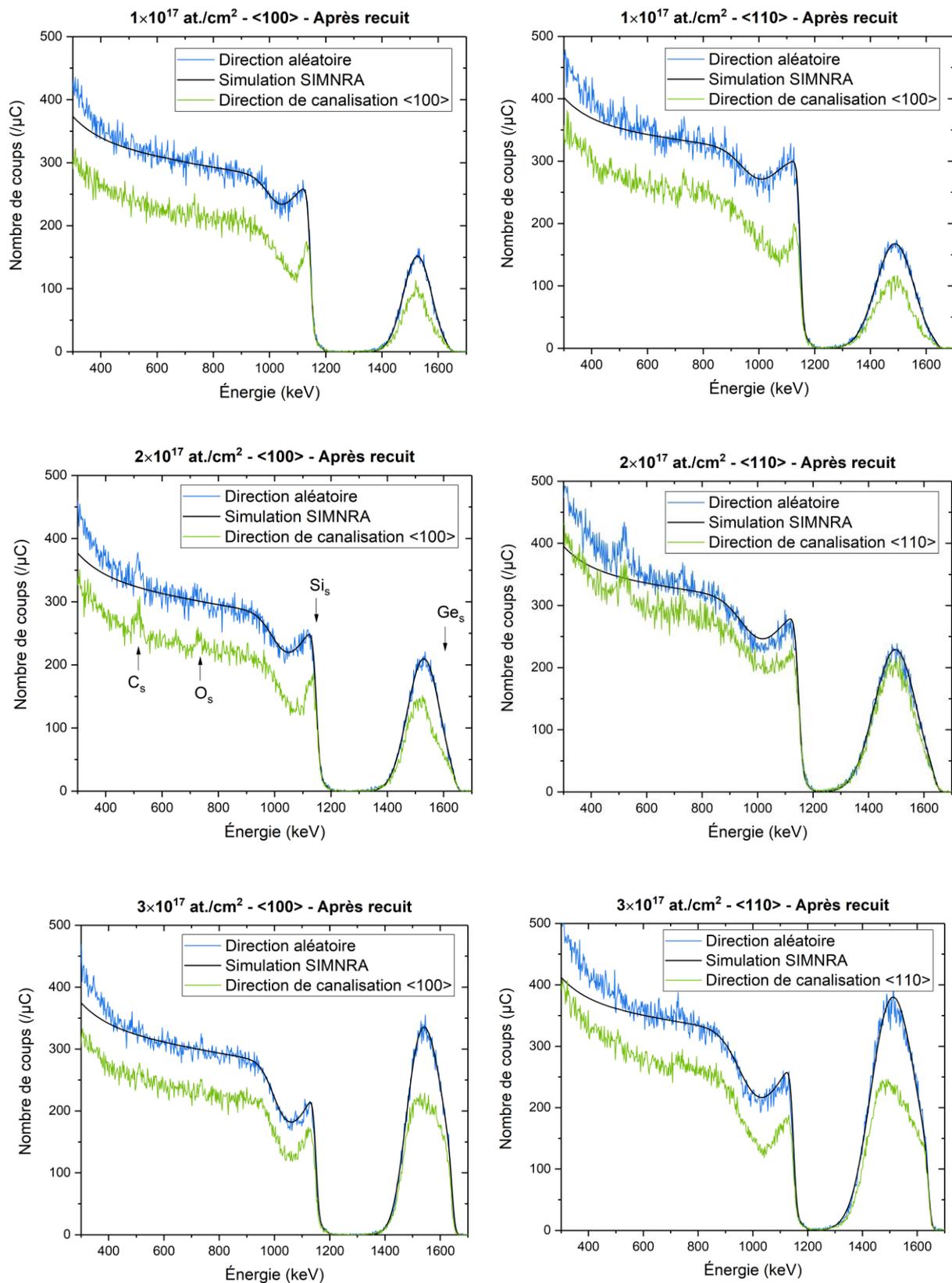


Figure 25 Spectre RBS/C dans les directions de canalisation <100> (gauche) et <110> (droite) après recuit pour chaque échantillon implanté en Ge ($^4He^+$ de 2,035 MeV).

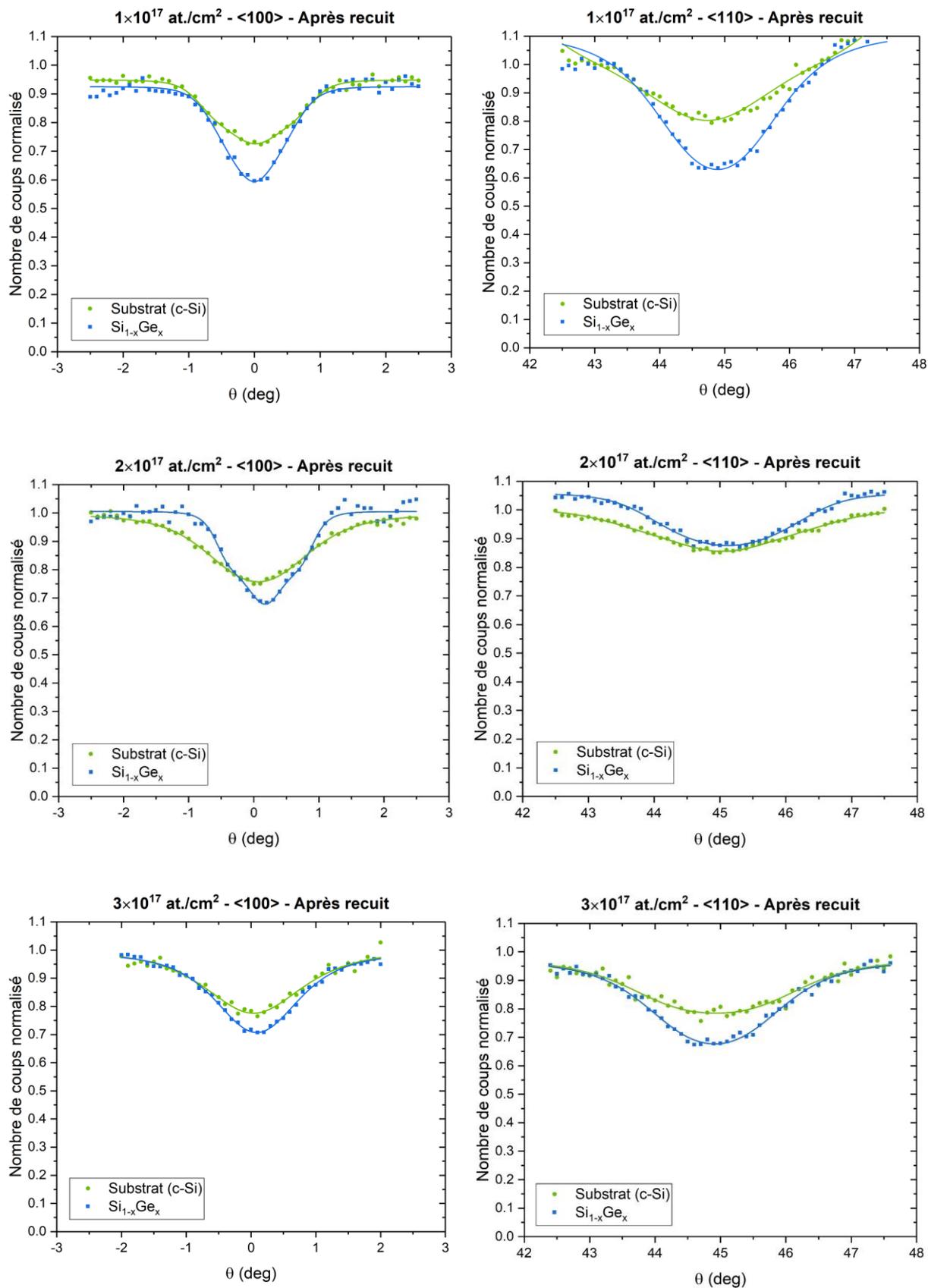


Figure 26 Balayage angulaire après recuit pour la recherche des directions de canalisation $\langle 100 \rangle$ (gauche) et $\langle 110 \rangle$ (droite) pour chaque échantillon implanté en Ge ($^4\text{He}^+$ de 2,035 MeV).

Le Tableau 5 compare le nombre de coups normalisé minimum avant et après recuit pour les deux régions d'intérêt étudiées. L'échantillon avec la plus faible dose est celui pour lequel le recuit semble avoir la plus grande influence. Ce résultat est similaire à celui observé durant la première année de master. Lorsque l'on implante une grande quantité de Ge dans l'échantillon, la densité d'atomes dans la zone implantée y est élevée et la mobilisation des atomes est donc plus compliquée. Pour les autres échantillons, la mesure avant et après recuit est comprise dans les barres d'erreur ; on peut donc considérer que le recuit ne modifie pas le nombre de coups minimum.

Dose implantée (at./cm ²)	Direction	$(\chi_{\min})_{\text{film}}$		$(\chi_{\min})_{\text{substrat}}$	
		Avant recuit	Après recuit	Avant recuit	Après recuit
1×10^{17}	<100>	0,912 ± 0,05	0,594 ± 0,03	0,792 ± 0,04	0,756 ± 0,04
	<110>	0,901 ± 0,04	0,629 ± 0,03	0,819 ± 0,04	0,803 ± 0,04
2×10^{17}	<100>	0,643 ± 0,03	0,678 ± 0,03	0,768 ± 0,04	0,758 ± 0,04
	<110>	0,558 ± 0,03	0,876 ± 0,04	0,732 ± 0,04	0,855 ± 0,04
3×10^{17}	<100>	0,786 ± 0,04	0,707 ± 0,04	0,792 ± 0,04	0,776 ± 0,04
	<110>	0,704 ± 0,04	0,677 ± 0,03	0,831 ± 0,04	0,784 ± 0,04

Tableau 5 Comparaison entre le nombre de coups normalisé minimum de la couche implantée et du substrat dans les directions de canalisation <100> et <110> avant et après recuit.

Le χ_{\min} obtenu avant et après le recuit pour des échantillons implantés à haute température est supérieur à celui obtenu pour des échantillons implantés à température ambiante. Les mesures réalisées en première année de master donnaient un χ_{\min} de 0,380 pour un échantillon implanté à 3×10^{17} at./cm², et ne faisait que diminuer pour les doses inférieures. Les résultats de A. Nélis révélaient également un plus grand nombre de défauts dans le cas où l'échantillon était implanté à haute température. Il ne semble donc pas avantageux d'utiliser une température élevée durant l'implantation ionique des échantillons pour limiter la destruction du réseau par le faisceau et faciliter la réparation de la structure cristalline. Excepté pour la plus faible fluence, le recuit n'a pas permis de recristalliser le réseau de façon significative.

Le Tableau 6 compare les valeurs de la contrainte tétragonale et du rapport entre les dimensions du réseau avant et après recuit. Pour rappel, une contrainte tétragonale négative (positive) indique une compression dans la direction parallèle (perpendiculaire) à l'interface et une tension dans la direction perpendiculaire (parallèle). L'échantillon à 1×10^{17} at./cm² passe d'une contrainte négative, mais extrêmement faible, avant recuit à une contrainte positive après recuit. Ce résultat est plutôt surprenant puisque le réseau de l'alliage s'adapte généralement dans la direction parallèle à l'interface. Une contrainte tétragonale positive après recuit avait également été calculée pour les échantillons implantés à température ambiante. La contrainte de l'échantillon de dose intermédiaire reste quant-à-elle négative mais diminue fortement. Le réseau de cet échantillon semble totalement relaxé après le recuit. Les deux autres échantillons conservent une contrainte tétragonale négative après le recuit mais celle-ci reste toujours faible. Ces résultats montrent encore une fois que le réseau de la couche fabriquée s'adapte très peu au réseau du substrat, que ce soit avant ou après recuit.

Dose implantée (at./cm ²)	Avant recuit			Après recuit		
	ϵ_T (%)	$\left(\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}\right)_{\text{film}}$	$\left(\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}\right)_{\text{substrat}}$	ϵ_T (%)	$\left(\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}\right)_{\text{film}}$	$\left(\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}\right)_{\text{substrat}}$
1×10^{17}	-0.036	0.990	0.991	0,340	0,996	0,990
2×10^{17}	-0.547	1.00	1.01	-0,060	0,998	0,999
3×10^{17}	-0.104	0.999	1.00	-0.123	0.994	0.996

Tableau 6 Comparaison avant et après recuit de la contrainte tétragonale ϵ_T pour chaque échantillon et du rapport entre les dimensions du réseau pour le film et le substrat.

8 Conclusion

Suite aux travaux de thèse de J. Demarche et A. Nélis, la production de nanocristaux de Ge (QDs) au sein d'une matrice semi-conductrice de c-Si semble une bonne solution pour simplifier la collection des porteurs de charge photo-générés. Le diamètre décroissant de ces QDs dans la cellule permet également d'optimiser l'absorption des photons sur une large gamme du spectre solaire. Ces deux éléments combinés devraient permettre de produire une cellule photovoltaïque à haut rendement, au-delà de la limite théorique calculée par Shockley et Queisser pour une cellule traditionnelle de Si à simple jonction. La technique utilisée pour réaliser une telle structure consiste à implanter des ions de $^{74}\text{Ge}^+$ à 350 keV avec différentes fluences dans des échantillons de c-Si portés à 600°C. Cette température élevée est normalement suffisante pour mobiliser le Si et réparer l'amorphisation induite par le faisceau de particules. Un recuit des échantillons post-implantation à 800°C sous atmosphère contrôlée devrait également mener à la recristallisation de la couche, mais aussi à la mobilisation des atomes de Ge pour qu'ils s'agglomèrent en nanocristaux.

La caractérisation des échantillons par RBS et RBS/C permet de déterminer le profil en profondeur du Ge dans les échantillons et d'étudier la cristallinité du réseau formé. Le calcul de la contrainte tétragonale est également possible à partir des mesures de canalisation selon les deux directions préférentielles du cristal $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. L'étude de cette dernière direction nécessite le développement d'un nouveau goniomètre à six axes.

La fluence implantée a été vérifiée en début d'année par l'implantation de germanium sur différentes surfaces et avec l'application, ou non, d'une différence de potentiel sur les fentes. En effet, il est suspecté que des électrons secondaires soient produits par le faisceau sur les fentes délimitant la zone d'implantation. Au plus la surface est petite, au plus cet effet devrait être important, ce qui est confirmé par les mesures RBS. L'application d'une différence de potentiel de 200 V sur les fentes semble également diminuer la surimplantation, mais ces données sont à considérer avec des réserves puisque le potentiel est appliqué sur les fentes de tungstène et que les électrons secondaires ne sauraient le voir.

Le goniomètre à six axes a permis de trouver la direction $\langle 100 \rangle$ dans un premier temps, puis $\langle 110 \rangle$ dans un second temps pour un échantillon de c-Si vierge. D'autres mesures ont finalement révélé que les mesures ne sont pas reproductibles en raison d'un problème avec l'axe ϕ du goniomètre. L'ensemble des mesures de caractérisation RBS et RBS/C ont donc dû être réalisées par le Laboratoire de Faisceaux d'Ions (UdeM – Canada).

La quantification par RBS a montré que la dose de Ge dans l'échantillon après implantation est supérieure à la dose souhaitée. Cette surimplantation avait déjà été observée pour les implantations à température ambiante durant la première année de master et s'explique probablement pas la production d'électrons secondaires au niveau du cache délimitant la surface d'implantation. Le profil en profondeur extrait de ces mesures RBS

montre qu'au plus la fluence implantée est élevée, au plus la surface de l'échantillon est érodée et donc au plus la quantité de germanium en surface est élevée.

Les mesures de canalisation ont quant-à-elles mis en évidence la faible cristallinité de la couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ avant le recuit. Ce résultat ne répond pas aux attentes espérées pour une implantation à haute température. La surface de la couche semble plus cristalline qu'en profondeur mais la présence de nombreux défauts entraîne rapidement la décanalisation des projectiles. Le minimum dans les *dips* est caractéristique d'un dopage par substitution du germanium. Une contrainte tétragonale négative, typique d'une contrainte de compression dans la direction parallèle à l'interface, est calculée à partir des mesures RBS/C. Cette valeur est toutefois très faible ce qui signifie que le réseau est presque totalement relaxé.

Le recuit de 60 minutes à 800°C ne permet pas d'améliorer la cristallinité des échantillons de façon significative. La comparaison avec les analyses de la première année de master montre que ce traitement thermique donne de meilleurs résultats lorsque les échantillons sont implantés à température ambiante, même s'il restait également des défauts dans le réseau. Le second but recherché par le recuit des échantillons est la mobilisation du Ge. Les mesures RBS ont montré que cette dernière est pratiquement nulle pour deux des échantillons (1×10^{17} et 3×10^{17} at./cm²). L'échantillon avec la dose intermédiaire est le seul échantillon ayant perdu, après le recuit, une partie du germanium implanté. Cette perte pourrait être liée à la contamination en carbone et en oxygène de l'échantillon.

9 Perspectives

Une première perspective pour le futur serait de mettre en place une solution pour éliminer la surimplantation du Ge au sein des échantillons. Pour ce faire, des aimants pourraient être placés entre les fentes et l'échantillon afin que le champ magnétique dévie les électrons secondaires produits par le faisceau sur les fentes. Ces derniers seraient alors collectés avant d'atteindre l'échantillon et ne pourraient plus neutraliser une partie des ions $^{74}\text{Ge}^+$. Dès lors, la charge intégrée mesurée ne dépendrait plus que de la charge apportée par les ions de germanium.

Les mesures de canalisation ont mis en évidence la présence de nombreux dégâts dans le réseau cristallin de la couche formée malgré l'implantation ionique réalisée à haute température (600°C). Ces résultats sont en accord avec l'analyse réalisée par A. Nélis sur un échantillon implanté à basse énergie. Il pourrait être intéressant de compléter les analyses par des mesures de spectroscopie Raman et de microscopie électronique. Cette première technique d'analyse permettrait de connaître le type de liaisons présentes au sein de l'alliage (Si-Ge, Si-Si et/ou Ge-Ge). La deuxième technique d'analyse permettrait de visualiser la présence de nanostructures sphériques pouvant être associées à des nanocristaux. Ces résultats seraient à comparer à ceux obtenus par A. Nélis durant sa thèse.

Les résultats de la première année de master montraient une meilleure cristallisation après recuit pour des échantillons implantés à température ambiante. La température élevée des implantations réalisées durant ce mémoire ne semble pas améliorer cette recristallisation du réseau, que ce soit avant ou après le recuit. Il pourrait être intéressant de réaliser des implantations ioniques à température ambiante dans du silicium amorphe (a-Si). Si la recristallisation du réseau risque d'être meilleure dans ce cas, il faut cependant s'attendre à une très faible mobilisation du germanium en raison de la formation de nombreuses liaisons Si-Ge. Par conséquent, la formation de nanocristaux serait sans doute encore plus compliquée dans du a-Si.

Enfin, la résolution des problèmes liés à l'utilisation du goniomètre à six axes est indispensable pour continuer à exploiter cette technique de caractérisation au LARN. La première étape est l'identification du problème qui, à ce jour, est encore incertaine. La piste la plus probable est que l'ajout de la nouvelle connexion pour le sixième axe entraîne une confusion entre l'axe ϕ et ω au niveau de la commande par l'interface OMDAQ.

10 Bibliographie

- [1] « Share of electricity production from solar », *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/grapher/share-electricity-solar> (consulté le 16 mai 2022).
- [2] « Best Research-Cell Efficiency Chart ». <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (consulté le 5 mai 2022).
- [3] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 3, p. 510-519, mars 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [4] J. Demarche, « Synthèse et caractérisation fondamentale de nanocristaux de silicium et germanium synthétisés par implantation ionique pour le développement de capteurs photovoltaïques à haut rendement », Thèse de doctorat, Université de Namur, 2012.
- [5] A. Nélis, « Study of germanium diffusion and nanoclustering in Si-based host matrices for optoelectronic applications such as third generation photovoltaic cells », Thèse de doctorat, Université de Namur, 2021.
- [6] M. Yedji *et al.*, « Method for fabricating third generation photovoltaic cells based on Si quantum dots using ion implantation into SiO₂ », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 8, p. 084337, avr. 2011, doi: 10.1063/1.3575325.
- [7] D. Barba, F. Martin, J. Demarche, G. Terwagne, et G. G. Ross, « Nanocavities and germanium nanocrystals produced by Ge ion implantation in fused silica », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 14, p. 145701, mars 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/14/145701.
- [8] A. Nélis, D. Barba, et G. Terwagne, « Control of germanium diffusion using low quantities of co-implanted silicon isotopes », *J. Appl. Phys.*, vol. 128, n° 12, p. 125705, sept. 2020, doi: 10.1063/5.0020368.
- [9] D. Barba, C. Wang, A. Nélis, G. Terwagne, et F. Rosei, « Blocking germanium diffusion inside silicon dioxide using a co-implanted silicon barrier », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 16, p. 161540, avr. 2018, doi: 10.1063/1.5002693.
- [10] M. A. Green et S. P. Bremner, « Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics », *Nat. Mater.*, vol. 16, n° 1, p. 23-34, déc. 2016, doi: 10.1038/nmat4676.
- [11] E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, et L. V. Goncharova, « Quantum confinement in Si and Ge nanostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 3, p. 034307, févr. 2012, doi: 10.1063/1.3680884.
- [12] A. J. Nozik, « Next generation photovoltaics based on multiple exciton generation in quantum dot solar cells », *Springer Ser. Opt. Sci.*, vol. 165, p. 191-207, 2012, doi: 10.1007/978-3-642-23369-2_7.
- [13] T. Edvinsson, « Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures », *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 180387, doi: 10.1098/rsos.180387.

- [14] M. C. Beard, « Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, n° 11, p. 1282-1288, juin 2011, doi: 10.1021/jz200166y.
- [15] G. Conibeer *et al.*, « Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 20, p. 6748-6756, août 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.12.096.
- [16] L. Gérard, « Structures de semiconducteurs II-VI à alignement de bandes de type II pour le photovoltaïque », p. 177.
- [17] Y. Haddara, P. Ashburn, et D. Bagnall, « Silicon-Germanium: Properties, Growth and Applications », 2017, p. 1-1. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9_22.
- [18] J. W. Matthews et A. E. Blakeslee, « Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations », *J. Cryst. Growth*, vol. 27, p. 118-125, déc. 1974, doi: 10.1016/S0022-0248(74)80055-2.
- [19] R. People et J. C. Bean, « Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, n° 3, p. 322-324, août 1985, doi: 10.1063/1.96206.
- [20] L. Csepregi, J. W. Mayer, et T. W. Sigmon, « Channeling effect measurements of the recrystallization of amorphous Si layers on crystal Si », *Phys Lett V 54 No 2 Pp 157-158*, août 1975, Consulté le: 3 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/4118397>
- [21] Y. Wang et M. A. Nastasi, *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Materials Research Society Pittsburgh, PA, 2009.
- [22] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, « SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, n° 11, p. 1818-1823, juin 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [23] J. Ziegler, « Handbook of ion implantation technology », janv. 1992, Consulté le: 9 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6488722>
- [24] M. Mayer, « SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA », *AIP Conf. Proc.*, vol. 475, n° 1, p. 541-544, juin 1999, doi: 10.1063/1.59188.
- [25] J. L. Colaux, « Characterisation of carbon nitride compounds synthesized by simultaneous implantation of carbon and nitrogen in copper », Thèse de doctorat, Université de Namur, 2009.
- [26] L. C. Feldman, J. W. Mayer, et S. T. A. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling: Submicron Crystallography*. Academic Press, 2012.
- [27] J. C. Bean, L. C. Feldman, A. T. Fiory, S. Nakahara, et I. K. Robinson, « $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, n° 2, p. 436-440, avr. 1984, doi: 10.1116/1.572361.
- [28] K. -Josef Kramer, S. Talwar, T. W. Sigmon, et K. H. Weiner, « Crystallinity, strain, and thermal stability of heteroepitaxial $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ (100) layers created using pulsed laser

induced epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, n° 7, p. 769-771, août 1992, doi: 10.1063/1.107793.

- [29] M. F. Wu *et al.*, « Strain in AlGaIn layer studied by Rutherford backscattering/channeling and x-ray diffraction », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 17, n° 4, p. 1502-1506, juill. 1999, doi: 10.1116/1.590780.
- [30] A. Nélis, E. Haye, et G. Terwagne, « Influence of oxygen co-implantation on germanium out-diffusion and nanoclustering in SiO₂/Si films », *Thin Solid Films*, vol. 746, p. 139135, mars 2022, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139135.