

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF 1
UFAS (ALGERIE)**

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie

Département d'Electronique

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Par

ROUHA Mustapha

Thème

*Etude de l'effet de l'implantation ionique dans le $CuInSe_2$
et autres ternaires.*

Soutenue le / / devant la commission d'examen :

Khellaf Abdelhafid	Président	Prof.	Université F.A – Sétif 1
Zegadi Ameer	Rapporteur	Prof.	Université F.A – Sétif 1
Bechiri Lakhdar	Examineur	Prof.	Université B.M. - Annaba
Berrah Smail	Examineur	Prof.	Université M.A. - Bejaia
Khiereddine Abdelkrim	Examineur	Prof.	Université M.A. - Bejaia
Chemali Hamimi	Examineur	M.C.A	Université F.A – Sétif 1

DEDICACES

*A la mémoire de mon père
A ma mère, que dieu lui prête longue vie
A ma femme et mes enfants
A toute ma famille*

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu pour m'avoir permis et donné la patience et la persévérance à la finalisation de ce travail.

*Toute ma gratitude et mes chaleureux remerciements à Monsieur **Ameur ZEGADI**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas – Sétif 1 pour avoir dirigé ce travail avec une grande patience et un esprit d'équipe et aussi pour sa disponibilité, ses conseils, son amabilité et sa fraternité jusqu'à l'aboutissement de ce travail.*

*Je suis très honoré que Monsieur **Abdelhafid KHELLAF**, Professeur à l' Université Ferhat Abbas – Sétif 1, ait accepté de présider le jury de cette thèse et je lui présente mes vifs remerciements.*

*Je remercie aussi chaleureusement Monsieur **Lakhdar BECHIRI**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, Monsieur **Smail BERRAH**, Professeur à l'Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, Monsieur **Abdelkrim KHIREDDINE**, Professeur à l'Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, Monsieur **Hamimi CHEMALI**, Maître de Conférences Classe A à l'Université Ferhat Abbas – Sétif 1, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Leurs remarques, suggestions et critiques me seront très instructifs et bénéfiques.*

*Mes vifs remerciements au staff technique de l'Université de **Salford (Grande Bretagne)** et particulièrement le Prof. R.D. Tomlinson.*

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), pour leurs encouragements à l'aboutissement de ce travail.

Résumé

L'objectif principal dans ce travail consiste à développer un modèle théorique permettant l'étude des propriétés optiques des échantillons ternaires ayant subi une implantation ionique. Le modèle permet l'extraction des propriétés de la couche implantée de celle du substrat. Il est à base de la spectroscopie photoacoustique qui exploite une configuration d'échantillons multicouches.

A titre d'application, on étudie l'effet de l'introduction de l'oxygène dans le composé CuInSe_2 . L'oxygène est connu pour son impact dans l'amélioration des performances des cellules solaires à base de CuInSe_2 traité sous atmosphère d'oxygène. Les études effectuées dans la littérature sont nombreuses, mais elles n'isolent pas la contribution de la couche implantée du spectre du matériau. Ainsi il n'existe pas une image claire de l'effet de l'oxygène dans le CuInSe_2 .

Cette étude donne pour la première fois les propriétés optiques proche au bord fondamental du CuInSe_2 suite à l'introduction de l'oxygène par implantation ionique. Une discussion sur la formation des défauts est donnée à la lumière des publications récentes.

Mots clés : CuInSe_2 , Implantation ionique, Photoacoustique, Oxygène, Défauts.

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

[Introduction générale](#)..... 1

Chapitre I : Généralités sur l'interaction ion-matière

[I.1 Principe de l'interaction ion matière](#)..... 3

[I.1.1 Collision](#) 3

[I.1.1.2 Bilan énergétique d'une collision élastique](#) 3

[I.1.1.3 Angles de déflexion dans le cas d'une collision élastique](#) 5

[I.2 Perte d'énergie](#) 13

[I.2.1 Pouvoir d'arrêt nucléaire](#)..... 14

[I.2.2 Pouvoir d'arrêt électronique](#)..... 21

[I.2.3 Pouvoir d'arrêt global](#) 25

[I.2.4 Matériaux composés](#) 26

[I.2.5 Distribution des ions implantés](#)..... 27

[I.2.6 Canalisation](#)..... 29

[I.3 Défauts induits par l'implantation](#) 32

[I.3.1 Génération de défauts](#) 32

[I.3.2 Effets des défauts d'implantation sur les propriétés des semiconducteurs](#) 36

[I.3.3 Evolution des défauts au cours du recuit d'activation](#) 37

[I.3.3.1 Recombinaison des défauts ponctuels](#)..... 37

[I.4 Conclusion](#) 40

[Références I](#)..... 41

Chapitre II : Rappels sur les propriétés physiques de CuInSe₂

[II.1 Introduction](#)..... 44

[II.2 Structure cristalline](#) 44

[II.3 Diagramme de phase de CuInSe₂](#) 45

[II.4 Fabrication du cristal](#) 46

[II.4.1 Synthèse directe des composés binaires](#)..... 46

[II.4.2 Technique de Bridgman à translation verticale \(TVB\)](#) 47

II.4.3 Méthodes générales de dépôt en couches minces	48
II.4.3.1 La CSVT	48
II.4.3.2 La sélénisation	49
II.4.3.3 MOCVD	50
II.5 Propriétés de CuInSe₂	50
II.5.1 Propriétés optiques	50
II.5.2 Propriétés électriques de CuInSe₂	51
II.5.3 Propriétés mécaniques	52
II.5.4 Propriétés thermiques	52
II.6 Etude des défauts chimiques dans les composés (I-III-VI₂)	52
II.6.1 Défauts chimiques dans le composé CuInSe₂	53
II.6.2 Formation de défauts selon l'état de charge des constituants	57
II.6.3 Formation de paires de défauts	58
II.6.4 Exemples d'échantillons ayant des écarts dans la composition	58
II.6.4.1 Exemple d'un échantillon de composition stoechiométrique	58
II.6.4.2 Exemple d'un échantillon riche en Cu	59
II.6.4.3 Exemple d'un échantillon riche en In	59
II.7 Conclusion	60
Références II	61

Chapitre III : Simulation SRIM

III.1 Introduction	63
III.2 Avantages et inconvénients de l'implantation ionique	64
III.3 L'implanteur	65
III.3.1 Introduction	65
III.3.2 Les sources d'ions	66
III.3.3 L'analyseur de masse	67
III.3.4 Chambre de la cible	68
III.4 Simulation de Monte – Carlo : SRIM – Application au CuInSe₂	68
III.4.1 Résultats de simulation et discussion	69
III.4.1.1 Distributions des atomes du substrat (recoil atomes) :	69
III.4.1.2 Distribution des ions d'oxygène implantés dans le CuInSe₂ :	71
III.4.1.3 Ionisation, Phonon	73
III.4.1.4 Distributions des interstitiels	74
III.4.1.5 distribution des ions implantés de néon	76

III.5 Etude photoacoustique	78
III.6 Conclusion	78
Références III	79

Chapitre IV : Effet Photoacoustique dans les Echantillons Solides

IV.1 Introduction	80
IV.2 Historique	80
IV.3 Instrumentation	81
IV.4 Modèle de Rosencwaig et Gersho ‘ Théorie – RG’	81
IV.4.1 Equation de flux de chaleur	82
IV.4.2 Distribution de température dans la cellule	84
IV.4.3 Production du signal acoustique	87
IV.5 Modèle de Sablikov et Sandomirskii : ‘Théorie – SS’	90
IV.5.1 Comparaison avec le modèle de RG	90
IV.5.2 Commentaire sur les transitions directes et indirectes	91
IV.6 Effet des multiples réflexions	93
IV.6.1 Introduction	93
IV.6.2 Equation de densité de chaleur	93
IV.6.3 Equation du flux de chaleur	95
IV.6.4 Distribution de la température	96
IV.6.5 Production du signal PA	97
IV.6.6 Comparaison avec le modèle RG	97
IV.7 Effet photoacoustique dans les échantillons à double couches	99
IV.7.1 Théorie de l’effet PA issu d’un échantillon composé de deux couches	99
IV.7.2 Equation de flux de chaleur	100
IV.7.3 Production du signal photoacoustique	104
IV.8 Conclusion	108
Références IV	109

Chapitre V : Résultats et Interprétations

V.1 Introduction	110
V.2 Description de la mesure expérimentale	111
V.3 Interprétations et discussion des résultats	114
V.3.1 Simulation SRIM	114
V.3.1.1 Distribution des ions d’oxygène	114

V.3.2 Résultats et discussions	116
V.4 Conclusion	127
Références V	129
Conclusion générale	132

Annexes

[Annexe N°1](#)

[Annexe N°2](#)

[Annexe N°3](#)

***LISTE DES
FIGURES***

Figure I.1: Collision élastique entre deux particules	7
Figure I.2: Collision élastique entre deux particules dans le système	10
Figure I.3: Composition des vitesses	11
Figure I. 4: Représentation des vecteurs position avant impact	14
Figure I. 5 : Différentes interactions dans le matériau cible [5]	17
Figure I. 6 : Les sections efficaces d'arrêts nucléaires et électroniques	29
Figure I. 7 : Parcours et distribution des ions implantés	31
Figure I. 8 : Distribution des ions implantés dans différents cas de canalisation [4]	33
Figure I. 9 : Trajectoire de l'ion incident dans un canal	33
Figure I. 10 : Formation d'une paire de Frenkel	36
Figure I. 11 : Zone endommagée autour du parcours de l'ionfortement énergétique [22]	37
Figure I. 12 : Diffusion directes d'interstitiel (l'impureté interstitielle noire)	41
Figure I. 13 : l'échange de site entre une impureté et une lacune	42
Figure I. 14 : Mécanisme de Kick-out	42
Figure II.1 : Mailles primitives : Structures zinc-blende et chalcopyrite	45
Figure II.2 : Diagramme de phase pseudo-binaire de composé CuInSe₂ [5]	46
Figure II.3 : Lingot polycristallin préparé par la technique de Bridgman à translation verticale	47
Figure II.4 : Diagramme de bande d'énergie d'un échantillon quasi stoechiométrique [28] ... 59	59
Figure II.5 : Diagramme de bande d'énergie d'un échantillon riche en Cu 31 % Cu, 20% In et 49 % Se [28]	59
Figure II.6 : Diagramme de bande d'énergie d'un échantillon riche en In	60
Figure III.1 : Les différents processus d'interaction d'un ion dans un solide	64
Figure III.2 : Schéma simplifié d'un implanteur d'ion avec une illustration du comportement des ions implantés	66
Figure III.3 : Distribution des atomes déplacés de Cu, d'In et de Se	70
Figure III.4 : Distribution des atomes d'oxygène implantés dans le CuInSe₂	72
Figure III.5 : Distribution spatiale des ions O⁺ implantés	73
Figure III.6 : Energie transférée pour l'ionisation des atomes du CuInSe₂	74
Figure III.7 : Distribution des interstitiels de Cu, d'In et de Se	75
Figure III.8 : Distribution des ions implantés de Ne dans le cuInSe₂	76
Figure III. 9 : Distribution des ions implantés d'Oxygène dans le cuInSe₂	76

Figure III.10 : Distribution spatiale des ions O+ implantés.	77
Figure IV.1 : Principaux éléments constituant le spectromètre PA [79].	81
Figure IV.2 : La chambre cylindrique de l'échantillon.	82
Figure IV.3 : La distribution spatiale de la dépendance temporelle.	88
Figure IV.4 : Comparaison entre le modèle SS et le modèle RG, montrant la variation de l'amplitude de signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs de α.	91
Figure IV.5 : Amplitude du signal PA en fonction de l'énergie de photon pour les deux	92
Figure IV.6 : Cellule PA montrant les effets d'interférence aux interfaces d'un échantillon solide.	93
Figure IV.7 : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation, pour trois valeurs de α. (Les paramètres de la cellule sont : $l_s = 1\text{ mm}$, $l_g = 3\text{ mm}$, $R = 0.22$, $R_b = 0.95$).	98
Figure IV.8 : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction de α, pour différentes valeurs de la fréquence de modulation.	98
Figure IV.9 : Chambre photoacoustique de l'échantillon composé de deux couches.	100
Figure IV.10 : Distribution spatiale de la température dans la couche de gaz : $I_0 = 390\text{ W/m}^2$, $f = 112\text{ Hz}$, et $\alpha_1 = \alpha_2 = 100\text{ cm}^{-1}$.	105
Figure IV.11 : Amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation. (Les paramètres utilisés sont ceux donnés dans la figure (IV.10)).	106
Figure IV.12 : Dépendance du signal PA normalisé en fonction du coefficient d'absorption α_2 pour différentes valeurs de α_1.	107
Figure V.1 : Schéma de mesure du signal PA.	112
Figure V.2 : Diagramme de la cellule photoacoustique contenant l'échantillon à analyser.	112
Figure V.3 : Photographie du banc de mesure PA.	113
Figure V.4 : Distribution des ions O+ implantés dans le CIS.	115
Figure V.5 : Amplitude PA en dépendance de la dose d'ions O+.	117
Figure V.6 : Spectres PA des trois échantillons.	117
Figure V.7 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dans la gamme proche du bord fondamental (échantillon vierge).	119

<u>Figure V.8 : Dépendance de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photons de l'échantillon vierge.</u>	120
<u>Figure V.9 : Coefficient d'absorption indiquant les états profonds de transitions pour l'échantillon vierge.</u>	121
<u>Figure V.10 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption des échantillons CuInSe_2 avant et après implantation de O^+ à différentes doses.</u>	124
<u>Figure V. 11 : Coefficient dans la gamme d'énergie proche du bord fondamental d'absorption de la couche implantée (10^{15} ions.cm⁻²).</u>	125
<u>Figure V. 12 : Coefficient d'absorption de la couche implantée (10^{16} ions.cm⁻²).</u>	126
<u>Figure V. 13 : Comparaison entre les coefficients d'absorption indiquant les états profonds de transition avant et après implantation de O^+.</u>	126

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus.</u>	15
<u>Tableau II.1 : Les estimations numériques de l'énergie d'ionisation observées dans le CuInSe₂ [16].</u>	54
<u>Tableau II.2 (a et b) : Les niveaux d'énergie des défauts dans le CIS selon différentes équipes.</u>	55
<u>Tableau II.3 : Nature des défauts intrinsèques d'après Neumann [15].</u>	57
<u>Tableau III.1 Paramètres de la distribution des ions implantés dans le CIS.</u>	77
<u>Tableau V. 1 : Résumé des caractéristiques pour les échantillons utilisés.</u>	115
<u>Tableau V.2 : Niveaux de défauts avec leurs énergies d'ionisation, affectation et leur activité électrique.</u>	122
<u>Tableau V.3 : Energies des défauts additionnels observés après</u>	127

Introduction

Générale

Introduction générale

La microélectronique, donc les dispositifs semiconducteurs, est présente dans notre quotidien sous forme de puces dans nos ordinateurs, décodeurs, téléphones Nous demandons à tous ces objets d'avoir toujours plus de fonctionnalités, d'être plus miniaturisés, plus légers, plus fiables, performants, moins chers... Pour cela, les technologues conçoivent des circuits intégrés de plus en plus complexes et de plus en plus petits. A chaque nouvelle technologie, ses dimensions verticales et horizontales sont réduites pour que la surface d'un circuit donné soit beaucoup plus réduite de la technologie précédente. le passage à une nouvelle technologie nécessite toujours plus de contrôle des procédés de fabrication. De plus, des aspects jusque-là secondaires deviennent prépondérants.

L'introduction d'impuretés dans le substrat semiconducteur est une étape incontournable lors de la réalisation des composants. De la quantité de dopants actifs dans le matériau vont dépendre les propriétés électriques, optiques, mécaniques du composant. Les zones dopées sont souvent réalisées par implantation ionique car ce procédé possède de nombreux avantages. En effet, il est rapide et homogène, s'applique à tout type de substrat, peut traverser des couches fines d'isolant. Il permet un contrôle très précis de la quantité et de la distribution en profondeur des ions implantés. Toutefois, il génère des défauts qui assistent la diffusion des dopants. Par la suite, il est nécessaire de rendre les dopants actifs par un recuit à température élevée. Si cette étape est suffisamment longue, elle répare une partie des dommages, mais permet aux dopants de diffuser rapidement.

Les défauts demeurent en plus grande quantité car ils ont besoin de diffuser pour être annihilés. La connaissance et la caractérisation de la distribution de ces défauts près de la surface et en profondeur dans le substrat est indispensable quant l'utilisation de celui-ci pour des applications et surtout pour exploiter et réparer ces défauts. Le simulateur SRIM, conçu sur la base de l'interaction ion-matière, permet de prédire la distribution de ces défauts (distribution des atomes déplacés, des sites interstitiels ...). Dans le but de réparer ces défauts, d'autres techniques de caractérisation sont utilisées. De plus l'irradiation du composé ternaire CuInSe_2 par des ions d'oxygène annihile certains défauts natifs du substrat et entraîne aussi une modification dans ses propriétés électriques et améliore l'efficacité de conversion des cellules solaires utilisant ce composé comme matériau absorbeur.

L'objectif de cette thèse est de caractériser ces défauts en utilisant la technique de spectroscopie photoacoustique. Elle présente l'avantage d'être non radiative. Donc, elle ne modifie pas la répartition de ces défauts et aussi ne modifie pas les propriétés physiques du substrat. Une description théorique du phénomène de l'interaction ion-matière permet de prévoir la répartition et les effets des ions dans le matériau implanté. L'étude de ce phénomène a commencé avec les travaux de Bohr, Schockley, Lindhar ..., où différents modèles ont été proposés.

La connaissance de la structure et des propriétés du composé CuInSe_2 est nécessaire pour isoler les dommages natifs du matériau et ceux causés par l'implantation ionique.

Le spectre photoacoustique (PAS) peut être obtenu rapidement à partir de cristaux et de films. La PAS permet l'obtention directe des informations sur le processus d'absorption non radiative, lequel est souvent associé à la structure des bandes et aux défauts relatifs aux mécanismes de pertes d'énergie. La technique PAS offre l'avantage quant à la séparation de la contribution de l'absorption de la couche implantée qui est de quelques centaines de nanomètres, de celle du substrat dont l'épaisseur est de quelques micromètres. On a observé une modification des défauts chimiques proches de la surface du cristal. Ces modifications incluent non seulement une variation de la concentration des défauts déjà existants mais aussi la création de nouveaux défauts.

Les spectres photoacoustiques, avant et après implantation d'ion d'oxygène dans le composé ternaire CuInSe_2 , ont été mesurés et analysés. Le spectre de la couche implantée a été extrait. Les résultats obtenus sont comparés à ceux publiés dans de la littérature.

CHAPITRE I

Généralités sur l'interaction ion-matière

I.1 Principe de l'interaction ion matière

Nous rappelons dans cette partie les principaux concepts de l'interaction entre deux particules. On déduira les différentes équations qui permettent de modéliser les paramètres de l'interaction. On présentera ainsi les processus de perte d'énergie, d'une part par excitations électroniques qui est prépondérant dans le domaine de fortes énergies, et d'autre part par chocs nucléaires vers la fin du parcours (faibles énergies).

Lorsqu'un ion de forte énergie pénètre dans un solide, il perd progressivement son énergie au cours d'interactions avec les atomes et les électrons du solide. On rencontre deux principaux types d'interaction qui sont l'excitation électronique et les chocs nucléaires.

Le processus d'excitation électronique résulte des collisions inélastiques entre l'ion incident et les électrons de la cible, induisant l'excitation et l'ionisation des atomes. Pour exciter un électron de la cible, il faut que l'énergie incidente de l'ion soit supérieure à une énergie seuil dépendant de la largeur de la bande interdite E_g du matériau cible [1] :

$$E_{seuil} = \frac{M_1 E_g}{8m_e} \quad \text{I.1}$$

où M_1 et m_e sont respectivement la masse du projectile et de l'électron. En-dessous de ce seuil, l'ion incident interagit avec les noyaux de la cible. Les chocs nucléaires sont les collisions élastiques entre le projectile incident et les noyaux de la cible par lesquelles le projectile peut transmettre directement de l'énergie au noyau. Ces chocs nucléaires conduisent à des déplacements atomiques.

I.1.1 Collision

On dit qu'il y a collision quand deux ou plusieurs objets se rapprochent et subissent une interaction mutuelle sans qu'il y ait obligatoirement un impact.

Dans le cas d'une collision élastique, l'énergie totale et la quantité de mouvement totale se conservent.

I.1.1.2 Bilan énergétique d'une collision élastique

On analyse deux états représentés dans la figure (I.1), bien avant et bien après la collision, entre les deux particules pour lesquelles il ne s'exerce aucune force et leur énergie se trouve uniquement sous la forme d'énergie cinétique. On utilise pour cette étude le système dit de laboratoire (SL). La particule (2) est initialement au repos et correspond à

l'atome du matériau cible à implanter. Les développements suivants permettent de déterminer l'énergie cinétique finale de chaque particule.

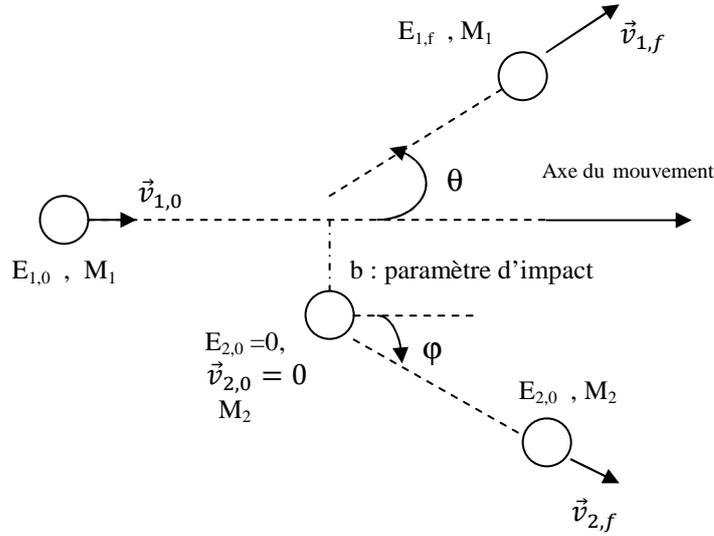


Figure I.1: Collision élastique entre deux particules dans le système de référence du laboratoire.

La conservation de l'énergie peut se formuler par :

$$E_{1,0} = E_{1,f} + E_{2,f} \quad \text{Soit :} \quad \frac{1}{2} M_1 v_{1,0}^2 = \frac{1}{2} M_1 v_{1,f}^2 + \frac{1}{2} M_2 v_{2,f}^2 \quad \text{I.2}$$

M_i et $v_{i,j}$ représentent respectivement la masse et la vitesse de la particule i ($i = 1$ pour l'ion et 2 pour l'atome cible)

et ($j = 0$ avant le choc et $j = f$ après le choc).

$E_{i,j}$ représente l'énergie cinétique de la particule i .

La conservation des quantités de mouvement donne :

$$M_1 \vec{v}_{1,0} = M_1 \vec{v}_{1,f} + M_2 \vec{v}_{2,f}$$

La décomposition selon l'axe du mouvement et un axe perpendiculaire (voir figure (I.1)) donne :

$$M_1 v_{1,0} = M_1 v_{1,f} \cos\theta + M_2 v_{2,f} \cos\varphi \quad \text{I.3a}$$

$$M_1 v_{1,f} \sin\theta = M_2 v_{2,f} \sin\varphi \quad \text{I.3b}$$

En utilisant les équations (I.3a et I.3b), l'énergie $E_{2,f}$ peut être exprimée par :

$$E_{2,f} = \frac{1}{2} M_2 (v_{2,f})^2 = \frac{(M_1 v_{1,f} \sin\theta)^2 + (M_1 v_{1,0} - M_1 v_{1,f} \cos\theta)^2}{2M_2}$$

$$\frac{1}{2} M_2 (v_{2,f})^2 = \frac{M_1^2}{2M_2} \left\{ (v_{1,f})^2 + (v_{1,0})^2 - 2M_1 v_{1,0} v_{1,f} \cos\theta \right\}$$

En combinant avec l'équation (I.2) et en transformant l'expression on obtient :

$$\frac{v_{2,f}^2}{v_{1,0}^2} (M_1 + M_2) - 2 \frac{v_{1,f}}{v_{1,0}} M_1 \cos\theta + M_1 - M_2 = 0$$

La solution de cette équation du second degré nous donne les expressions de la vitesse finale de la particule incidente :

$$\frac{v_{1,f}}{v_{1,0}} = \frac{M_1 \cos\theta \pm \sqrt{(M_1 \cos\theta)^2 - (M_1 + M_2)(M_1 - M_2)}}{M_1 + M_2}$$

On garde la solution positive, les vitesses étant prises en valeurs absolues :

$$\frac{v_{1,f}}{v_{1,0}} = \frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 (\sin\theta)^2}}{M_1 + M_2} \quad \text{I.4}$$

On peut ainsi écrire l'énergie finale de la particule 1:

$$E_{1,f} = k E_{1,0} \text{ avec } k = \left(\frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 (\sin\theta)^2}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad \text{I.5}$$

k est appelé facteur cinématique ou de rétrodiffusion.

De la même façon, on calcule l'énergie transmise à la particule de masse M_2 en éliminant la vitesse $v_{1,f}$ dans les relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement et en exprimant $E_{1,f}$ de deux manières différentes :

$$E_{1,f} = \frac{1}{2} M_1 v_{1,0}^2 - \frac{1}{2} M_2 v_{2,f}^2 = \frac{(M_2 v_{2,f} \sin\varphi)^2 + (M_1 v_{1,0} - M_2 v_{2,f} \cos\varphi)^2}{2M_1}$$

On déduit de cette expression la vitesse finale ainsi que l'énergie transmise à la particule 2

$$v_{2,f} = \frac{2M_1}{M_1 + M_2} v_{1,0} \cos\varphi \quad \text{I.6}$$

L'énergie transmise se met sous la forme :

$$T = E_{2,f} = \frac{1}{2} M_2 v_{2,f}^2 = \frac{1}{2} M_2 \left(\frac{2M_1}{M_1 + M_2} v_{1,0} \cos\varphi \right)^2$$

$$T = E_{2,f} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{1,0} \cos^2\varphi \quad \text{I.7}$$

L'énergie maximale transmise est obtenue dans le cas d'une collision frontale :

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{1,0} \quad \text{I.8}$$

Dans ce cas : $\cos\varphi = 1 \Leftrightarrow \sin\varphi = 0 \Leftrightarrow \sin\theta = 0 \Leftrightarrow \theta = 0 \text{ ou } 2\pi$

I.1.1.3 Angles de déflexion dans le cas d'une collision élastique

Dans ce cas, il est intéressant d'étudier la collision dans le référentiel du centre de masse (CM) qui devient un système de référence inertiel. Comme aucune force externe ne

s'exerce sur le système formé par les deux particules, les sommes des énergies et des quantités de mouvement des deux particules se conservent. La vitesse du centre de masse du système formé par les deux particules est constante. Le vecteur position du centre de masse est donné par la relation (I.9) [2] :

$$\vec{r}_C = \frac{M_1 \vec{r}_1 + M_2 \vec{r}_2}{M_1 + M_2} \quad \text{I.9}$$

avec \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les vecteurs position des deux particules.

La vitesse du CM est donnée par l'équation (I.10) :

$$\vec{v}_C = \frac{M_1 \vec{v}_1 + M_2 \vec{v}_2}{M_1 + M_2} = cte \quad \text{I.10}$$

d'où on tire :

$$\vec{v}_C = \frac{M_1 \vec{v}_{1,0}}{M_1 + M_2}$$

Les vitesses \vec{v}'_1 et \vec{v}'_2 des particules par rapport au système du centre de masse (SCM) s'expriment par (I.11a et I.11b). Cette expression est obtenue à partir de la relation :

$$v_a = v_r + v_e$$

avec v_a la vitesse absolue de la particule (par rapport au repère fixe (SL) représentant v_i), v_r la vitesse relative de la particule (représentant v'_i et v_e la vitesse d'entraînement représentant v_C).

$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 - \vec{v}_C = \vec{v}_1 - \frac{M_1 \vec{v}_1 + M_2 \vec{v}_2}{M_1 + M_2} = \frac{M_2 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)}{M_1 + M_2} = \frac{M_2 \vec{v}_{1,2}}{M_1 + M_2} \quad \text{I.11a}$$

$$\vec{v}'_2 = \vec{v}_2 - \vec{v}_C = \frac{M_1 \vec{v}_{2,1}}{M_1 + M_2} \quad \text{I.11b}$$

où \vec{v}_{12} est la vitesse relative de la particule de masse M_1 par rapport à la particule de masse M_2 :

$$\vec{v}_{1,2} = -\vec{v}_{2,1} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 = \vec{v}'_1 - \vec{v}'_2$$

Les quantités de mouvement (\vec{p}'_i) des deux particules dans le référentiel CM s'écrivent :

$$\vec{p}'_1 = \frac{M_1 M_2 \vec{v}_{1,2}}{M_1 + M_2} = M_C \vec{v}_{1,2} \quad \text{et} \quad \vec{p}'_2 = -M_C \vec{v}_{1,2} \quad \text{I.12}$$

$$\vec{p}' = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{0} \quad \text{et} \quad M_C = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad \text{I.13}$$

M_C est la masse réduite du système.

La somme des quantités de mouvement dans le référentiel du centre de masse est nulle. Ce qui signifie qu'à chaque instant les deux particules ont des mouvements opposés en ayant des trajectoires symétriques par rapport au centre de masse.

On déduit les énergies cinétiques (E'_{Ci}) des deux particules :

$$E'_{C1} = \frac{(\vec{p}'_1)^2}{2M_1} = \frac{M_1 M_2^2 v_{1,2}^2}{2(M_1 + M_2)} \text{ et } E'_{C2} = \frac{(\vec{p}'_2)^2}{2M_2} = \frac{M_2 M_1^2 v_{1,2}^2}{2(M_1 + M_2)}$$

et l'énergie cinétique totale est donnée par (I.14) :

$$E'_C = E'_{C1} + E'_{C2} = \frac{1}{2} M_C v_{1,2}^2 \quad \text{I.14}$$

La relation entre les deux angles de déviation des particules après le choc, est donnée par $\Phi + \Theta = \pi$ comme indiqué dans la figure (I.2).

En utilisant la conservation de la quantité de mouvement totale nulle (équation I.16) et de l'énergie du système (relation I.15), on trouve une égalité entre les vitesses initiales et finales des particules. Dans chaque état on les suppose bien éloignées du moment de la collision, sans interaction avec une énergie potentielle du système nulle. On désigne par :

$v'_{1,0}$, $\vec{v}'_{2,0}$ les vitesses initiales respectives de la particule 1 et 2 avant la collision

$v'_{1,f}$, $\vec{v}'_{2,f}$ les vitesses finales respectives de la particule 1 et 2 (après la collision).

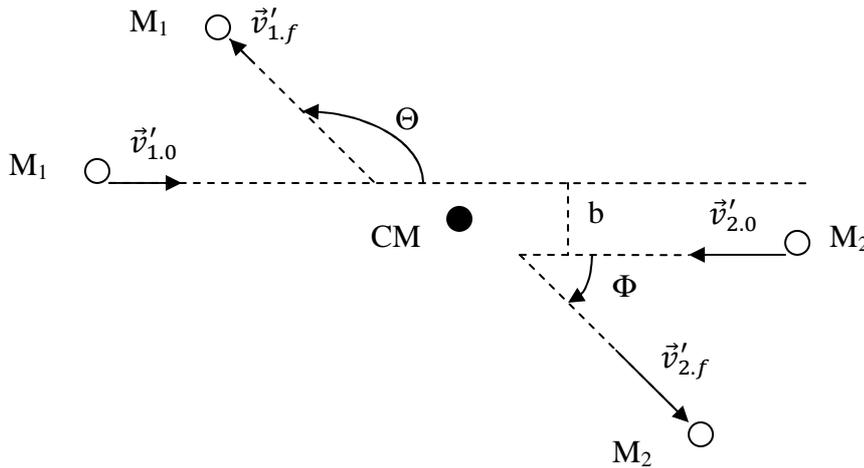


Figure I.2: Collision élastique entre deux particules dans le système.

$$\frac{1}{2} M_1 (v'_{1,0})^2 + \frac{1}{2} M_2 (v'_{2,0})^2 = \frac{1}{2} M_1 (v'_{1,f})^2 + \frac{1}{2} M_2 (v'_{2,f})^2 \quad \text{I.15}$$

$$M_1 \vec{v}'_{1,0} + M_2 \vec{v}'_{2,0} = M_1 \vec{v}'_{1,f} + M_2 \vec{v}'_{2,f} = 0 \quad \text{I.16}$$

En écrivant en valeurs absolues :

$$\begin{cases} M_1 v'_{1,0} - M_2 v'_{2,0} = 0 \\ M_1 v'_{1,f} - M_2 v'_{2,f} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow v'_{2,0} = \frac{M_1}{M_2} v'_{1,0} \text{ et } v'_{2,f} = \frac{M_1}{M_2} v'_{1,f}$$

En remplaçant dans l'expression des énergies (équation I.15):

$$M_1 (v'_{1,0})^2 + \frac{M_1^2}{M_2} (v'_{1,0})^2 = M_1 (v'_{1,f})^2 + \frac{M_1^2}{M_2} (v'_{1,f})^2$$

On déduit :

$$v'_{1,0} = v'_{1,f} \text{ et } v'_{2,0} = v'_{2,f} \text{ avec } v'_{1,0} = v_{1,0} - v_c \text{ et } v'_{2,0} = -v_c \quad \text{I.17}$$

Des relations (I.17) et de la figure (I.2), on réalise une représentation des vecteurs vitesses des deux particules. Cette représentation nous permettra de déduire une relation entre les angles de déviation relatifs aux deux systèmes de coordonnées (SL et SCM) [1].

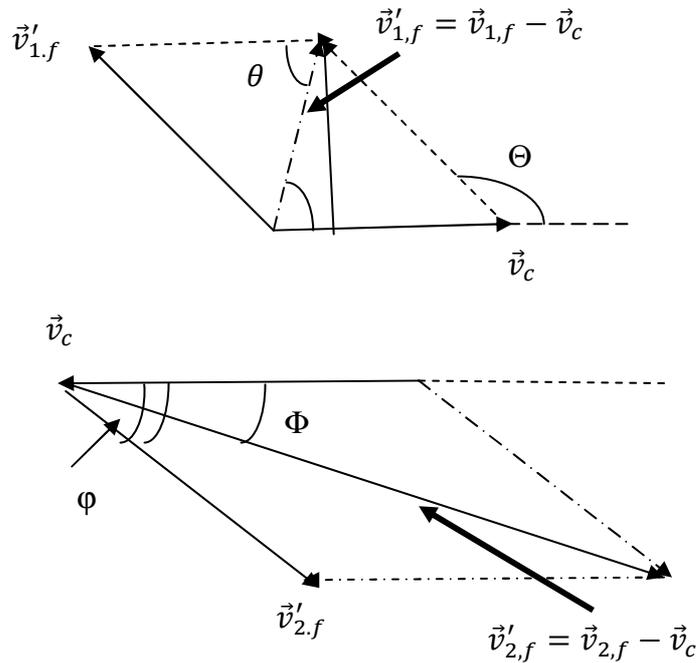


Figure I.3: Composition des vitesses.

$$\tan\theta = \frac{v'_{1,f} \sin(\pi - \Theta)}{v_c - v'_{1,f} \cos(\pi - \Theta)}$$

$$\tan\theta = \frac{v'_{1,f} \sin\Theta}{v'_{1,f} \cos\Theta + v_c} = \frac{v'_{1,0} \sin\Theta}{v'_{1,0} \cos\Theta + v_c} = \frac{(v_{1,0} - v_c) \sin\Theta}{(v_{1,0} - v_c) \cos\Theta + v_c}$$

Et en exprimant v_{cm} en fonction de $v_{1,0}$:

$$v_c = \frac{M_1 v_{1,0}}{M_1 + M_2}$$

$$\tan\theta = \frac{\sin\Theta}{\cos\Theta + \frac{M_1}{M_2}}$$

et

$$\varphi = 2\Phi$$

Les angles de déflexion des particules après collision sont déterminés par le paramètre d'impact b et par le potentiel inter particules $V(r)$ lors de la collision. Ce calcul est plus aisé à faire dans le référentiel du centre de masse, ce qui implique un seul angle :

$$\Phi = \pi - \Theta$$

La relation entre les vecteurs position par rapport aux deux systèmes (SL et SCM) est donnée par : $\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{OC} + \overrightarrow{CM}$, on déduit que :

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}'_1 - \vec{r}'_2$$

avec \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les vecteurs position dans le système SL et \vec{r}'_1 et \vec{r}'_2 dans le système du CM.

Ce vecteur fixe la position mutuelle entre les deux particules. Il suit un mouvement de rotation et son module varie lors de la collision. A l'instant initial, il est parallèle au déplacement des particules et il pointe vers la particule de masse M_1 ($\Theta_0 = \pi$). Après collision et à chaque instant, l'angle par rapport à la direction initial est égale à Θ dans le référentiel du centre de masse.

L'amplitude finale de variation (de π à Θ) du vecteur \vec{r} , est obtenue en considérant la variation de l'angle Θ lors de la collision et en appliquant la conservation de l'énergie totale et du moment cinétique.

On rappelle quelques relations utiles :

Deuxième loi de Newton :

$$M_1 \frac{\partial^2 \vec{r}_1}{\partial t^2} = \vec{F}_1^{ext} + \vec{F}_{12}^{int} \quad \text{et} \quad M_2 \frac{\partial^2 \vec{r}_2}{\partial t^2} = \vec{F}_2^{ext} + \vec{F}_{21}^{int}$$

En additionnant ces deux relations :

$$\frac{\partial^2 (M_1 \vec{r}_1 + M_2 \vec{r}_2)}{\partial t^2} = \vec{F}_1^{ext} + \vec{F}_2^{ext} + \vec{F}_{12}^{int} + \vec{F}_{21}^{int}$$

Cette relation devient, en introduisant le vecteur centre de masse et en considérant la somme des forces internes nulles (troisième loi de Newton) :

$$(M_1 + M_2) \frac{\partial^2 \vec{r}_c}{\partial t^2} = \vec{F}_1^{ext} + \vec{F}_2^{ext} = \vec{F}^{ext}$$

Tout ce passe comme si le centre de masse était un point matériel de masse $M_1 + M_2$ auquel s'appliquent les forces externes.

Par soustraction des expressions de la deuxième loi de Newton et après multiplication par M_1 et M_2 :

$$M_1 M_2 \frac{\partial^2 (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{\partial t^2} = M_2 (\vec{F}_1^{ext} + \vec{F}_{12}^{int}) - M_1 (\vec{F}_2^{ext} + \vec{F}_{21}^{int})$$

Dans le cas ou le système est isolé (forces externes nulles) :

$$M_C \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = \vec{F}_{12}^{int}$$

Tout se passe comme si un point matériel dont la masse serait la masse réduite M_C , subissait une force \vec{F}_{12}^{int} . Le mouvement des deux particules se réduit au mouvement d'un point matériel repéré par \vec{r} dans un potentiel central $V(r)$ qui décrit l'interaction entre les deux particules.

La conservation de l'énergie totale des particules (énergie cinétique et potentielle) :

$$\frac{1}{2} M_C v_{12}^2 + V(r) = \frac{1}{2} M_C v_{12,0}^2 \quad \text{I.18}$$

\vec{v}_{12} représente la vitesse après interaction et $\vec{v}_{12,0}$ la vitesse avant la collision.

on rappelle que : $\vec{v}_{12} = \vec{v}'_{12}$

$$\vec{v}_{12} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 = \frac{\partial (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{\partial t} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$$

En introduisant les vecteurs unitaires \vec{u}_r dirigé respectivement dans la direction du vecteur position \vec{r} et \vec{u}_θ dans la direction perpendiculaire à \vec{r}

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} &= \frac{\partial (r \vec{u}_r)}{\partial t} = \frac{\partial r}{\partial t} \vec{u}_r + r \frac{\partial \theta}{\partial t} \vec{u}_\theta \\ v_{12}^2 &= \vec{v}_{12} \vec{v}_{12} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)^2 + r^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 \end{aligned}$$

Sachant que :

$$\vec{v}_{12,0} = \vec{v}_{1,0}$$

L'indice '0' indique l'état initial (avant le choc)

on déduit :

$$\frac{1}{2} M_C \left[\left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)^2 + r^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 \right] + V(r) = \frac{1}{2} M_C v_{1,0}^2 \quad \text{I.19}$$

La conservation du moment cinétique nous donne :

$$\vec{r}'_1 \wedge \vec{p}'_1 + \vec{r}'_2 \wedge \vec{p}'_2 = \vec{r}'_{1,0} \wedge \vec{p}'_{1,0} + \vec{r}'_{2,0} \wedge \vec{p}'_{2,0} \quad \text{I.20}$$

En remplaçant les quantités de mouvement par les expressions données par les équations (I.12 et I.13) :

$$\begin{aligned}\vec{r}'_1 \wedge M_C \vec{v}_{12} + \vec{r}'_2 \wedge (-M_C \vec{v}_{12}) &= \vec{r}'_{1,0} \wedge M_C \vec{v}_{12} + \vec{r}'_{2,0} \wedge (-M_C \vec{v}_{12,0}) \\ (\vec{r}'_1 - \vec{r}'_2) \wedge \vec{v}_{12} &= (\vec{r}'_{1,0} - \vec{r}'_{2,0}) \wedge \vec{v}_{12,0}\end{aligned}$$

Soit :

$$\vec{r} \wedge \left(\frac{\partial r}{\partial t} \vec{u}_r + r \frac{\partial \Theta}{\partial t} \vec{u}_\Theta \right) = \vec{r}_0 \wedge \vec{v}_{1,0}$$

Pour déterminer l'expression de $\vec{r}_0 \wedge \vec{v}_{1,0}$ en fonction du paramètre d'impact 'b', on utilise la figure (I.4) qui donne une représentation des vecteur positions avant l'impact.

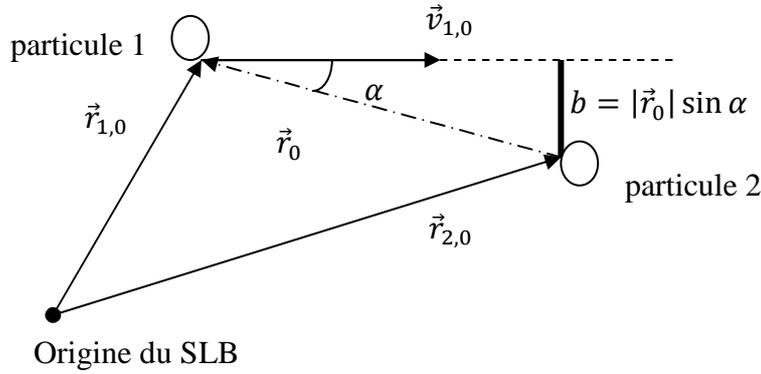


Figure I. 4: Représentation des vecteurs position avant impact.

$$\begin{aligned}\vec{r}_0 \wedge \vec{v}_{1,0} &= -v_{1,0} |\vec{r}_0| \sin \alpha \vec{u}_z \\ \frac{\partial \Theta}{\partial t} &= -\frac{b v_{1,0}}{r^2} \\ r^2 \frac{\partial \Theta}{\partial t} \vec{u}_z &= -b v_{1,0} \vec{u}_z\end{aligned}$$

avec $\vec{u}_z = \vec{u}_r \wedge \vec{u}_\Theta$ est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de collision. En remplaçant dans l'équation de conservation de l'énergie (I.19) :

$$\frac{1}{2} M_C \left[\left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)^2 + r^2 \left(-\frac{b v_{1,0}}{r^2} \right)^2 \right] + V(r) = \frac{1}{2} M_C v_{1,0}^2 \quad \text{I.21}$$

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \mp v_{1,0} \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}} \quad \text{I.22}$$

avec :

$$E'_{C,0} = \frac{1}{2} M_C v_{1,0}^2$$

$$E'_{C,0} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_{1,0}$$

$\frac{dr}{dt} < 0$ avant la collision jusqu'à $r = r_{\min}$ et $\frac{dr}{dt} > 0$. On trouve ainsi :

$$\frac{\partial \Theta}{\partial r} = \frac{\frac{\partial \Theta}{\partial t}}{\frac{\partial r}{\partial t}} = \frac{= \frac{bv_{1,0}}{r^2}}{\mp v_{1,0} \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}}} = \frac{-b}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}}}$$

L'angle final de la déviation est obtenu par une intégration suivant r :

$$[\Theta]_{\pi}^{\Theta} = \int_{\mp \infty}^{r_{\min}} \frac{-b}{-r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}}} dr + \int_{r_{\min}}^{\mp \infty} \frac{-b}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}}} dr \quad \text{I.23}$$

où r_{\min} est la distance minimale entre les deux particules lors de la collision.

$$\frac{dr}{dt} = 0 \text{ lorsque } r = r_{\min} \Rightarrow 1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r_{\min}^2} = 0$$

On déduit finalement l'intégrale de diffusion :

$$\Theta = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\mp \infty} \frac{-b}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}}} dr \quad \text{I.24}$$

Le tableau (I.1) donne une synthèse des relations obtenues pour le transfert d'énergie et l'angle de diffusion

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Energie après collision de la particule 1	$E_{1,f} = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 (\sin \theta)^2}}{M_1 + M_2} \right)^2 E_{1,0}$
Energie transmise à la particule 2	$T = E_{2,f} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{1,0} \cos^2 \varphi$
Angles de déviation	<p>Dans le référentiel du centre de masse (CM)</p> $\Theta = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\mp \infty} \frac{-b}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E'_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}}} dr$ $E'_{C,0} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_{1,0}$ $\Phi = \pi - \Theta$ <p>Dans le référentiel du laboratoire (SL)</p> $\tan \theta = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta + \frac{M_1}{M_2}} \text{ et } \varphi = \frac{\Phi}{2}$

I.2 Perte d'énergie

Une particule chargée pénétrant dans un solide, va perdre progressivement son énergie par différents mécanismes d'interactions avec le milieu cible, pour s'arrêter finalement à une certaine profondeur ou rebondir à la surface (phénomène de rétro diffusion).

On appelle cette perte d'énergie de la particule par unité de distance parcourue le pouvoir d'arrêt du matériau cible [1] :

$$P_E = -\frac{dE}{dx} = -\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E}{\Delta x} \right)$$

Ce concept peut être défini en ramenant (en considérant) l'interaction de la particule avec un constituant élémentaire de la cible comme par exemple ses atomes. On définit dans ce cas la section efficace d'arrêt [3] :

$$S_E = \frac{1}{N} P_E \text{ avec } N \text{ la concentration atomique du matériau cible.}$$

La perte d'énergie est due à différents types d'interactions avec le matériau cible :

a) Perte d'énergie nucléaire :

Il s'agit des collisions élastiques des ions pénétrant à faible vitesse avec les noyaux des atomes du matériau cible.

b) Perte d'énergie électronique :

Les ions pénétrant à grande vitesse dans le matériau cible transfèrent leur énergie aux électrons des atomes du matériau cible, par processus d'excitation ou d'ionisation de ces atomes. C'est donc un processus inélastique de transfert d'énergie.

c) Perte par génération de photons :

Ce processus a lieu à des vitesses très élevées concernant des phénomènes relativistes.

d) Perte par réaction nucléaire :

Il peut y avoir des réactions nucléaires entre l'ion incident et les atomes du matériau cible.

Dans le cas de l'implantation ionique, l'énergie des ions incidents se situent dans un intervalle partant de quelques dizaines de keV à quelques MeV, nous allons prendre en considération uniquement les deux premiers processus de perte d'énergie. Pour simplifier, on peut considérer ces processus comme indépendants. Macroscopiquement la perte d'énergie totale globalise le freinage électronique et nucléaire :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e$$

Si l'énergie transférée par collision nucléaires aux atomes du matériau cible est supérieure à l'énergie de liaison, Ces noyaux vont acquérir une énergie de déplacement qui leur permettra d'interagir avec d'autres noyaux du matériau cible, en les délocalisant à leur tour. On assiste à un processus en cascade de création de défauts, endommageant du matériau. On peut avoir une pulvérisation de la cible quand le processus a lieu en surface, les noyaux peuvent être éjectés du matériau. On précise aussi que si la masse des ions incidents est plus faible que celle des atomes du matériau cible, les ions incidents peuvent rebondir sur les noyaux, en ayant un phénomène de rétro diffusion. La figure (I.5) schématise ces différents phénomènes d'interaction entre les ions et les atomes du substrat implanté.

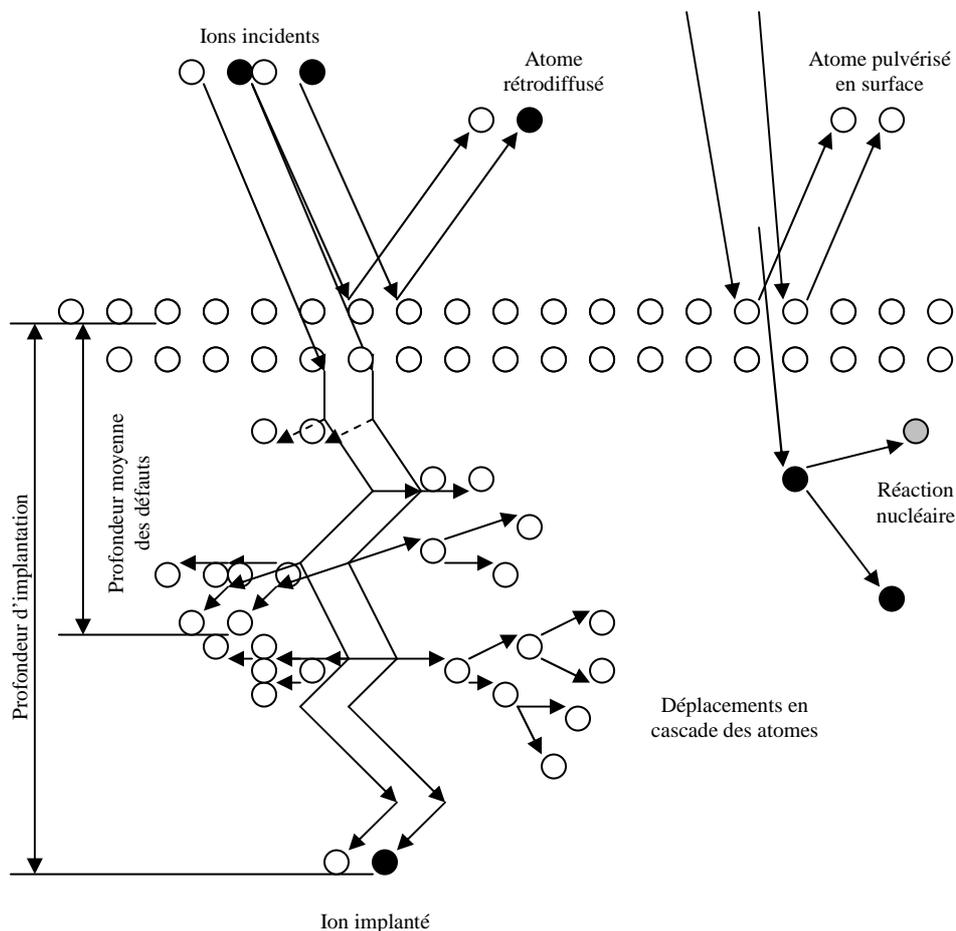


Figure I. 5 : Différentes interactions dans le matériau cible [5].

I.2.1 Pouvoir d'arrêt nucléaire

Le pouvoir d'arrêt nucléaire représente les collisions élastiques qui ont lieu à faible vitesse, avant l'arrêt de la particule ionique dans le matériau implanté. Lors d'une collision élastique entre deux particules, l'énergie transmise au noyau du matériau cible est définie

par l'équation (I.6). La perte d'énergie de la particule incidente, peut se mettre sous la forme :

$$T = \frac{4M_{ion}M_{atome}}{(M_{ion} + M_{atome})^2} E_{ion,0} \cos^2 \varphi = T_{\max} \cos^2 \varphi = T_{\max} \sin^2 \left(\frac{\Theta}{2} \right) \text{ avec } \varphi = \frac{\pi - \Theta}{2}$$

On définit aussi la section efficace de diffusion :

$$\sigma = \pi b^2 \text{ ou } d\sigma = 2\pi b db \text{ avec } b : \text{ le paramètre d'impact.}$$

La perte d'énergie sur une profondeur Δx du matériau traversé [3] :

$$\Delta E = -N\Delta x \int_0^{\infty} T(E_{ion,0}, b, \varphi) d\sigma = -N\Delta x \int_0^{\infty} T(E_{ion,0}, b, \varphi) 2\pi b db$$

Le pouvoir ainsi que la section efficace d'arrêt nucléaire s'expriment par [3] :

$$P_{E,n} = -\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = N \int_0^{\infty} T(E_{ion,0}, b, \varphi) 2\pi b db \text{ et}$$

$$S_n = \frac{P_{E,n}}{N} = \int_0^{\infty} T(E_{ion,0}, b, \varphi) 2\pi b db$$

L'angle φ est déterminé en fonction de l'énergie potentielle d'interaction $V(r)$ donnée par l'équation (I.24) [4] :

$$\varphi = \frac{\Phi}{2} \text{ avec } \Phi = \pi - \Theta \text{ et } \Theta = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{+\infty} \frac{b}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{C,0}} - \frac{b^2}{r^2}}} dr ; E'_{C,0} = \frac{M_{atome}}{M_{ion} + M_{atome}} E_{ion,0}$$

Pour le calcul de l'angle de déflexion, et par conséquence le pouvoir d'arrêt nucléaire, on utilise des potentiels coulombiens en $\frac{1}{r^2}$ ion – noyau cible écrantés par la charge électronique suivant la méthode de Thomas-Fermi [6-7].

En se basant sur la méthode de Thomas-Fermi, on déduit le modèle statistique de l'atome dans lequel on suppose une distribution continue de charges électriques dont la densité de charge vérifie l'équation de Poisson relative au potentiel du champ électrique. La densité de charge est calculée indépendamment, à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli.

Le potentiel coulombien écranté s'exprime comme le produit du potentiel coulombien et de la fonction de Thomas-Fermi d'écrantage [6] :

$$V(r) = \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2}{r} f_{TF} \left(\frac{r}{a} \right) \text{ avec } a \text{ le rayon d'écrantage donné par :}$$

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} a_0 (Z_{ion}^x + Z_{atome}^x)^{\frac{y}{3}} \text{ avec } a_0 = 0.529 \overset{\circ}{\text{A}} \text{ le rayon de Bohr.}$$

On fait remarquer que dans le domaine de la physique des particules, on décrit le comportement des particules dans un potentiel électrostatique défini, mais l'expression de $V(r)$ qu'on donne est celle de l'énergie potentielle du système de particules.

Le potentiel coulombien écranté à été calculer numériquement et il a été tabulé. Des expressions empiriques ont été proposées pour son utilisation (Gombas, Firsov, Lindherd, Molière, ZBL (Ziegler, Biersack et Littmark)) [7].

Dans l'expression du rayon d'écrantage, le produit xy est égal à l'unité dans le modèle de Thomas-Fermi. Firsov a proposé pour x la valeur de $\frac{1}{2}$ et Lindherd lui affecte la valeur $\frac{2}{3}$, ce qui donne :

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} a_0 \left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ dans le cas du modèle de Lindhard}$$

Pour le modèle de ZBL : $xy = 0,69$ avec $x = 0,23$:

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} a_0 (Z_{ion}^{0,23} + Z_{atome}^{0,23})^{\frac{1}{2}}$$

Pour le calcul du potentiel Thomas-Fermi, Brinkman (1954) [8] propose :

$$V(r) = \frac{AZ_{ion}Z_{atome}e^2 \exp(-Br)}{1 - \exp(-Ar)} \text{ avec A et B deux paramètres à ajuster.}$$

En 1956 Nielson propose un potentiel en $\frac{1}{r^2}$:

$$V(r) = \frac{Z_{ion}Z_{atome}e^2 a \exp(-1)}{r^2}$$

Lindhard 1965 a proposé une forme algébrique simplifiée [9] :

$$f_{TF} \left(\frac{r}{a} \right) = \frac{\frac{r}{a}}{\left[\left(\frac{r}{a} \right)^2 + C^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \text{ avec C un paramètre à ajuster. En général, la valeur utilisée est}$$

$$C = \sqrt{3}$$

Avec l'apparition de calculateurs numériques à l'aide d'ordinateur, des expressions plus complexes ont été considérées tel :

Le potentiel de G. Molière 1947 [10] :

$$f\left(\frac{r}{a}\right) = 0,35 \exp\left(-0,3 \frac{r}{a}\right) + 5,5 \exp\left(-1,2 \frac{r}{a}\right) + 0,1 \exp\left(-6 \frac{r}{a}\right)$$

Le potentiel de ZBL, connu sous le nom de potentiel universel et utilisé par les simulateurs d'implantation ionique comme SRIM :

$$f_{TF}\left(\frac{r}{a}\right) = 0,1818 \exp\left(-3,2 \frac{r}{a}\right) + 0,5099 \exp\left(-0,9423 \frac{r}{a}\right) + \\ 0,2802 \exp\left(-0,4028 \frac{r}{a}\right) + 0,02817 \exp\left(-0,2016 \frac{r}{a}\right)$$

La détermination de l'angle de déflexion peut se faire analytiquement d'une manière explicite uniquement dans le cas d'un potentiel Coulombien $V(r) \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2}{r}$ et dans le cas d'une variation de ce dernier en $\frac{1}{r^2}$.

En posant $u = \frac{1}{r}$, l'intégral de diffusion se met sous la forme :

$$\Theta = \pi - 2b \int_0^{u_{\max}} \frac{du}{\sqrt{1 - \frac{V(u)}{E_{c,0}} - b^2 u^2}} \text{ avec } u_{\max} \text{ déduit de :}$$

On considèrera les deux cas de potentiel (en $\frac{1}{r}$ et $\frac{1}{r^2}$)

a) **Cas du potentiel coulombien en $\frac{1}{r}$:**

On appelle δ la distance minimale d'approche entre l'ion et l'atome pour une collision frontale ($b = 0$ et $1 - \frac{V(\delta)}{E_{c,0}} = 0$) :

$$\delta = r_{\min} \text{ si } b = 0 : \quad \delta = \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2}{E_{c,0}} = \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2}{E_{c,0}} \frac{M_{ion} + M_{atome}}{M_{atome}}$$

$$\int_0^{u_{\max}} \frac{du}{\sqrt{1-\delta u - b^2 u^2}} = \frac{1}{2b} \int_0^{u_{\max}} \frac{du}{\sqrt{4b^2 + \delta^2 - \left(\frac{\delta + 2b^2 u}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}}\right)^2}} = \int_{\frac{\delta}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}}}^1 \frac{d\alpha}{b\sqrt{1-\alpha^2}} = \frac{1}{b} \int_{\arcsin\left(\frac{\delta}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}}\right)}^{\frac{\pi}{2}} d\beta$$

$$= \frac{1}{b} \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{\delta}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}}\right) \right) = \frac{1}{b} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{\delta}{2b}\right) \right)$$

Ce résultat est obtenu moyennant deux changements de variables :

$$\alpha = \frac{\delta + 2b^2 u}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}} \Rightarrow d\alpha = \frac{2b^2}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}} du \text{ avec } \alpha \in \left[\frac{\delta}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}}, 1 \right]$$

$$\sin \beta = \alpha \Rightarrow \cos \beta d\beta = d\alpha \text{ avec } \beta \in \left[\arcsin\left(\frac{\delta}{\sqrt{4b^2 + \delta^2}}\right), \frac{\pi}{2} \right]$$

On trouve finalement l'angle de déflexion :

$$\Theta = \pi - 2b \frac{1}{b} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{\delta}{2b}\right) \right) = 2 \arctan\left(\frac{\delta}{2b}\right) \text{ ou } b = \frac{\delta}{2} \cot\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

$$b^2 = \frac{\delta^2}{4} \cot^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{\delta^2}{4} \left(\frac{1}{\sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right)} - 1 \right) = \frac{\delta^2}{4} \left(\frac{T_{\max}}{T} - 1 \right)$$

$$d\sigma = d(\pi b^2) = -\frac{\pi \delta^2}{4} \frac{T_{\max}}{T^2} dT$$

La section efficace d'arrêt nucléaire s'exprime par :

$$S_n = \int_0^{\infty} T(E_{ion,0}, b, \varphi) d\sigma = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} -\frac{\pi \delta^2}{4} \frac{T_{\max}}{T^2} dT = \frac{\pi \delta^2}{4} T_{\max} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right)$$

L'intégration est calculée jusqu'à T_{\min} et non pas jusqu'à zéro pour cause de convergence, en considérant l'absence d'interaction si l'ion est suffisamment loin de l'atome.

En exprimant T_{\min} et δ en fonction des masses des particules et $E_{ion,0}$, la section efficace d'arrêt nucléaire devient :

$$S_n = \frac{\pi Z_{ion}^2 Z_{atome}^2 e^4}{E_{ion,0}} \frac{M_{ion}}{M_{atome}} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \text{ et } \left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{\pi N Z_{ion,n}^2 Z_{atome}^2 e^4}{E_{ion,0}} \frac{M_{ion}}{M_{atome}} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right)$$

On trouve ainsi une variation du pouvoir d'arrêt nucléaire en $\frac{1}{E_{ion,0}}$.

b) **potentiel en $\frac{1}{r^2}$:**

$$V(r) = \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2 a}{r} \exp(-1)$$

La distance minimale d'approche δ dans le cas d'une collision frontale est :

$$\delta^2 = \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2 a \exp(-1)}{E'_{c,0}} = \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2 a \exp(-1)}{E_{ion,0}} \frac{M_{ion} + M_{atome}}{M_{atome}}$$

L'intégrale de diffusion se met sous la forme :

$$\int_0^{\infty} \frac{du}{\sqrt{1 - \delta^2 u^2 - b^2 u^2}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{\delta^2 + b^2}} d\lambda = \frac{\pi}{2\sqrt{\delta^2 + b^2}} \quad \text{ce résultat est obtenu par le}$$

changement de variable :

$$\sin \lambda = u\sqrt{\delta^2 + b^2} \Rightarrow \cos \lambda d\lambda = \sqrt{\delta^2 + b^2} du$$

La déflection est :

$$\Theta = \pi - \frac{\pi b}{\sqrt{\delta^2 + b^2}} \quad \text{ou bien} \quad \frac{(\pi - \Theta)^2}{\pi^2 - (\pi - \Theta)^2} = \frac{b^2}{\delta^2} \quad \text{on déduit :}$$

$$d(b^2) = 2bdb = -\delta^2 \frac{2\pi^2(\pi - \Theta)d\Theta}{(\pi^2 - (\pi - \Theta)^2)^2}$$

La section efficace d'arrêt nucléaire :

$$S_n = \int_0^{\infty} T_{\max} \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) 2\pi b db \cong T_{\max} \delta^2 \frac{\pi^2}{4} \quad \text{avec} \quad \int_0^{\infty} \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \frac{(\pi - \Theta)}{(\pi^2 - (\pi - \Theta)^2)^2} d\Theta \cong \frac{1}{8\pi}$$

En exprimant T_{\max} et δ en fonction des masse des particules et $E_{ion,0}$:

$$S_n = \frac{\pi^2 Z_{ion} Z_{atome} e^2 a \exp(-1) M_{ion}}{(M_{ion} + M_{atome})} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dE}{dx}\right)_n = -\frac{\pi N Z_{ion} Z_{atome} e^2 a \exp(-1) M_{ion}}{(M_{ion} + M_{atome})}$$

Le pouvoir d'arrêt ainsi obtenu ne dépend pas de l'énergie de l'ion incident contrairement aux données expérimentales.

c) Lindhard et al. (1963 et 1968) [11-12] présentent une approche du modèle de Thomas-Fermi beaucoup plus concordante et appropriée avec les valeurs expérimentales. Ils utilisent les notions d'énergie et de longueur réduite (ε et ρ) définies par :

$$\varepsilon = \frac{aM_{\text{atome}}}{Z_{\text{ion}}Z_{\text{atome}}e^2(M_{\text{ion}} + M_{\text{atome}})}E \text{ avec } \varepsilon = k_e E$$

$$\rho = 4\pi a^2 N \frac{M_{\text{ion}}M_{\text{atome}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{atome}})^2} R \text{ avec } \rho = k_x R$$

Avec k_e et k_x des constantes dépendantes de la nature de l'ion et de la cible

$a = 0,8853a_0Z^{-\frac{1}{3}}$, a_0 est le rayon de Bohr et R représente le parcours de l'ion.

Ainsi la section efficace d'arrêt s'exprime :

$$S_n(\varepsilon) = -\frac{d\varepsilon}{d\rho} \text{ (la densité atomique est exprimée dans la longueur réduite)}$$

$$S_n(\varepsilon) = -\frac{k_e}{k_x} \left(\frac{dE}{dx} \right) = \frac{k_e}{k_x} N \int_0^\infty T d\sigma = \frac{k_e}{k_x} N \int_0^\infty T 2\pi b db$$

On fait remarquer que les deux grandeurs d'énergie réduite et de longueur réduite sont sans dimension, ainsi le pouvoir d'arrêt défini ci-dessus est en coordonnées réduites.

Ils introduisent un nouveau paramètre t proportionnel au produit de l'énergie de l'ion incident par l'énergie transmise à l'atome :

$$t = \varepsilon^2 \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

$$\frac{t}{k_e^2} = E^2 \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) = E \frac{T}{\frac{aM_{\text{ion}}M_{\text{atome}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{atome}})^2}} \Rightarrow T = \frac{t}{k_e \varepsilon} \frac{aM_{\text{ion}}M_{\text{atome}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{atome}})^2}$$

Ils utilisent aussi une relation d'approximation pour la section efficace de diffusion qui est valide à 20% près :

$$d\sigma = \pi a^2 \frac{f\left(\frac{1}{t^2}\right)}{2t^2} dt = \pi a^2 f\left(\frac{1}{t^2}\right) d\left(\frac{1}{t^2}\right) \text{ et } f\left(\frac{1}{t^2}\right) = \frac{1}{\pi a^2} 2t^{\frac{3}{2}} \frac{d\sigma}{dt}$$

$f\left(\frac{1}{t^2}\right)$ est une fonction universelle évaluée numériquement par Lindhard, Nielsen et

Scharff en 1968 [11].

Finalement, le pouvoir d'arrêt nucléaire en coordonnées réduites s'exprime :

$$S_n(\varepsilon) = \frac{k_e}{k_x} N \int_0^\varepsilon \frac{t}{k_e \varepsilon} \frac{aM_{\text{ion}}M_{\text{atome}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{atome}})^2} \pi a^2 \frac{f\left(\frac{1}{t^2}\right)}{t} d\left(\frac{1}{t^2}\right) = \frac{\pi a^2}{k_x \varepsilon} N \frac{M_{\text{ion}}M_{\text{atome}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{atome}})^2} \int_0^\varepsilon f\left(\frac{1}{t^2}\right) d\left(\frac{1}{t^2}\right)$$

$$S_n(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{\varepsilon} f\left(t^{\frac{1}{2}}\right) d\left(t^{\frac{1}{2}}\right)$$

Le pouvoir d'arrêt ainsi obtenu, en coordonnées réduites, est une expression universelle qui ne dépend pas de la nature de l'ion incident ou de la cible.

1.2.2 Pouvoir d'arrêt électronique

La perte d'énergie électronique par transfert d'énergie aux électrons de l'atome cible est beaucoup plus importante que la perte d'énergie nucléaire, surtout pour la cas des ions implantés à forte énergie. Les ions décélèrent dans la matière par un phénomène de friction électronique et lorsque leur énergie devient suffisamment basse, il se produit des collisions nucléaires génératrices de défauts.

La collision ion-électron est étudiée en considérant plusieurs cas en fonction, de la vitesse relative par rapport à la vitesse moyenne des électrons périphériques sur leurs orbites distinguant les collisions rapides (soudaines) des collisions lentes.

Collision rapide :

Si la vitesse des ions incidents est telle que : $v > Z_{ion} \frac{e^2}{\hbar}$. Elle est plus grande que la vitesse des électrons sur l'orbite K, l'ion incident est complètement ionisé. La vitesse $v_0 = \frac{e^2}{\hbar}$ est connue sous le nom de vitesse de Bohr, définie par : $v_0 = \frac{e^2}{\hbar} = 2,2 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$

Si la vitesse $v \gg Z_{ion} \frac{e^2}{\hbar}$, la collision entre l'ion et l'électron peut être considérée comme étant soudaine. L'électron cible est considéré immobile et un transfert d'énergie brutal se produit. Dans ce cas, la perte d'énergie peut se calculer comme une diffusion de Rutherford (potentiel Coulombien).

La section efficace d'arrêt obtenue dans le cas d'une collision nucléaire avec un potentiel de Coulomb :

$$S_n = \frac{\pi Z_{ion}^2 Z_{atome}^2 e^4}{E_{ion,0}} \frac{M_{ion}}{M_{atome}} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right)$$

Soit dans le cas d'une interaction ion-électron :

$$S_e = S_e = \frac{\pi Z_{ion}^2 e^4}{E_{ion,0}} \frac{M_{ion}}{m_{electron}} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right) \text{ avec } m_{electron} \text{ est la masse élémentaire de l'électron.}$$

En incluant dans la section efficace d'arrêt, l'interaction avec les Z_{atome} électrons périphériques de l'atome cible, on obtient :

$$S_e = \frac{\pi Z_{ion}^2 Z_{atome} e^4}{E_{ion,0}} \frac{M_{ion}}{m_{electron}} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right)$$

Le rapport entre les sections efficaces d'arrêt électronique et nucléaire, pour ce type de collision brutale à forte énergie d'incidence donne :

$$\frac{S_e}{S_n} = \frac{M_{atome}}{Z_{atome} m_{electron}} = \frac{Z_{atome} (m_{proton} + m_{electron})}{Z_{atome} m_{electron}} \approx 2 \frac{m_{proton}}{m_{electron}} \approx 3700$$

On remarque que pour ces énergies d'incidence, l'interaction ion électron est prédominante.

La validité de cette expression, pour la section efficace d'arrêt électronique, connue également sous le nom de la formule de Bethe, s'étend pour des énergies potentielles plus faibles par rapport à l'énergie cinétique relative ion-électron. Ainsi cette relation est valable dans le cas d'une onde incidente très faiblement perturbée par la présence du potentiel d'interaction, ce qui correspond à : $v > 2Z_{ion} Z_{atome} \frac{e^2}{\hbar}$.

En négligeant les effets relativistes, la formule de Bethe devient [4] :

$$S_e = \frac{2\pi Z_{ion}^2 Z_{atome} e^4}{mv^2} \ln\left(\frac{2mv^2}{I}\right) \text{ avec } E_{ion,0} = \frac{mv^2}{2}$$

I est le potentiel moyen d'ionisation des électrons de la cible. Bloch (1933), en partant du modèle de Thomas-Fermi et en apportant des corrections, montre que I est approximativement proportionnel à Z_{atome} :

$$I = kZ_{atome} \text{ avec } k \approx 11 \text{ eV}$$

Finalement cette relation dite de Bethe-Bloch, en tenant compte de la relativité et de l'effet de couche s'écrit :

$$S_e = \frac{2\pi Z_{ion}^2 Z_{atome} e^4}{mv^2} \left(\ln\left(\frac{2mv^2}{I(1-\beta^2)}\right) - \beta^2 - \sum_i \frac{c_i}{Z_{atome}} - \delta \right)$$

Avec $\beta = \frac{v}{c}$ avec c est la vitesse de la lumière ;

$\sum_i \frac{c_i}{Z_{atome}}$ représente la correction de l'effet de couche ;

δ représente la correction de l'effet de densité.

Fano (1963) [13], en étudiant la validité de la formule de Bethe-Bloch, montre que lorsque la vitesse des particules incidentes diminue, le pouvoir d'arrêt électronique augmente. Il passe par un maximum avant de diminuer, l'ion commence à capturer progressivement des électrons et sa charge devient inférieure à eZ_{ion} . Il est possible d'étendre la validité de la formule de Bethe-Bloch vers des énergies plus faibles pour les ions incidents, en remplaçant la charge de l'ion incident eZ_{ion} par sa charge effective αeZ_{ion} , où α est un paramètre dépendant de Z_{ion} , Z_{atome} , de la vitesse de l'ion incident v et de la densité du milieu.

Collisions à faible vitesse

Pour interactions ion électron à de faibles ou moyennes vitesses, des modèles ont été proposés par Firsov en 1959 [14] et par Lindhard et Scharff en 1953 et 1961 [11].

Dans le cas du modèle de Firsov [14], pour une collision binaire entre l'ion et l'atome cible, il se produit un recouvrement des couches orbitales électroniques. Il se produit un transfert mutuel d'électrons, temporaire ou permanent, entre l'ion et l'atome cible, induisant ainsi un transfert de moment cinétique en décélérant l'ion incident.

On définit un plan d'interaction imaginaire entre les deux particules, dépendant de la nature des deux ions (si les deux particules sont identiques, le plan est symétrique). Quand l'électron traverse ce plan on considère que son moment est transféré de manière abrupte à l'autre particule. Soit $n(r)$, la densité d'électrons et $u(r)$ leur vitesse orbitale, la perte d'énergie à travers la surface S du plan d'interaction s'écrit [15-11] :

$$dE = \frac{m}{4} \int_S n \cdot u \cdot r \cdot dr \cdot dS .$$

En utilisant le modèle statistique de Thomas-Fermi [6], Firsov trouve une bonne correspondance pour son modèle dans le cas de la perte d'énergie des ions à travers des milieux gazeux.

Lindhard et al. [12-15], dans leur modèle, considèrent l'ion chargé se déplaçant dans un gaz d'électrons. Le transfert du moment cinétique et de l'énergie de la charge ponctuelle qui se déplaçant dans le gaz électronique, se modélise d'une manière équivalente à la diffusion par un gaz électronique dans un métal due à la présence de centres chargés (calcul d'une résistance électrique).

Ceci conduit à une loi de type Ohm avec une perte d'énergie proportionnelle à la vitesse de dérive. Ce modèle est surtout valable pour des énergies inférieures à celle de Fermi.

Lindhard et Scharff (1961) [11] déterminent finalement pour la perte d'énergie électronique, une dépendance linéaire avec la vitesse de l'ion incident. Leur modèle reste valable jusqu'à une vitesse tel : $v < (Z_{ion})^{\frac{2}{3}} \frac{e^2}{\hbar}$. En utilisant un modèle atomique de

Thomas-Fermi, ils obtiennent :

$$-\frac{dE}{dx} = \xi_e 8\pi e^2 N a_0 Z_{ion} Z_{atome} \left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{-3}{2}} \frac{v}{v_0}$$

Avec a_0 et v_0 sont respectivement le rayon et la vitesse de Bohr.

En coordonnées réduites, le pouvoir d'arrêt électronique s'exprime :

$$-\frac{dE}{dx} = -\frac{d(k_e E)}{d(k_x x)} = \frac{k_e}{k_x} \xi_e 8\pi e^2 N a_0 Z_{ion} Z_{atome} \left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{-3}{2}} \frac{v}{v_0}$$

$$-\frac{dE}{d\rho} = \frac{(M_{ion} + M_{atome})^{\frac{3}{2}}}{a^{\frac{3}{2}} M_{ion}^{\frac{3}{2}} M_{atome}^{\frac{1}{2}}} \xi_e 2e a_0 Z_{ion}^{\frac{1}{2}} Z_{atome}^{\frac{1}{2}} \left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{-3}{2}} \frac{\mathcal{E}^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{\sqrt{2}} v_0}$$

Avec a le rayon d'écrantage de Lindhard, $a = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} a_0 \left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}}$

$$\text{D'où : } -\frac{dE}{d\rho} = \xi_e \frac{32e Z_{ion}^{\frac{1}{2}} Z_{atome}^{\frac{1}{2}} (M_{ion} + M_{atome})^{\frac{3}{2}}}{3\pi a_0^2 v_0 \left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{4}} M_{ion}^{\frac{3}{2}} M_{atome}^{\frac{1}{2}}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}}, \text{ comme } v_0 = \frac{e^2}{\hbar} \text{ alors :}$$

$$-\frac{dE}{d\rho} = \frac{16h}{3\pi^2 e a_0^2 m_{proton}^{\frac{1}{2}}} \frac{\xi_e Z_{ion}^{\frac{1}{2}} Z_{atome}^{\frac{1}{2}} (M_{ion} + M_{atome})^{\frac{3}{2}}}{\left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{4}} M_{ion}^{\frac{3}{2}} A_{atome}^{\frac{1}{2}}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}}$$

On utilise le nombre de masse A_{atome} , pour obtenir une expression homogène en dimension (sans dimension).

$$-\frac{dE}{d\rho} \cong 0,0793 \frac{\xi_e Z_{ion}^{\frac{1}{2}} Z_{atome}^{\frac{1}{2}} (M_{ion} + M_{atome})^{\frac{3}{2}}}{\left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{4}} M_{ion}^{\frac{3}{2}} A_{atome}^{\frac{1}{2}}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \text{ unité : CGS}$$

$$-\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right) = k \varepsilon^{\frac{1}{2}} \text{ avec } k = 0,0793 \frac{\xi_e Z_{ion}^{\frac{1}{2}} Z_{atome}^{\frac{1}{2}} (M_{ion} + M_{atome})^{\frac{3}{2}}}{\left(Z_{ion}^{\frac{2}{3}} + Z_{atome}^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{4}} M_{ion}^{\frac{3}{2}} A_{atome}^{\frac{1}{2}}}$$

k est une constante adimensionnelle dépendant de la nature de l'ion incident et de la cible.

Le modèle de Lindhard et al. est souvent utilisé dans les simulateurs d'implantation ionique (SRIM). Ce modèle montre une bonne corrélation avec les valeurs expérimentales mais il ne prend pas en considération l'oscillation du pouvoir d'arrêt électronique avec le numéro atomique de l'ion incident.

En utilisant la méthode de Hartree-Fock, Cheshire et al. (1969) [16] propose un modèle qui tient compte de cette oscillation du pouvoir d'arrêt électronique.

La méthode de Hartree consiste à substituer au champ électrique du noyau et des électrons de l'atome, excepté un quelconque qui sera mis à part, un champ équivalent (self-consistent), dans lequel a lieu le mouvement de l'électron choisi. Cette méthode est rendue plus précise en tenant compte d'échanges quantiques, on parle de la méthode Hartree-Fock. Une très bonne concordance entre les données expérimentales et le modèle de Cheshire a été observée.

1.2.3 Pouvoir d'arrêt global

En considérant les pertes d'énergies électroniques et nucléaires indépendantes et additives, la perte d'énergie totale s'exprime comme la somme des deux processus :

$$-\left(\frac{dE}{dx} \right) = -\left(\frac{dE}{dx} \right)_e - \left(\frac{dE}{dx} \right)_n = N[S_e(E) + S_n(E)]$$

N est la densité volumique atomique du matériau exprimée en cm^{-3} .

En coordonnées réduites :

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e + \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n$$

La représentation des différents mécanismes contribuant à la perte d'énergie totale sont représentés en figure (I.6) [15].

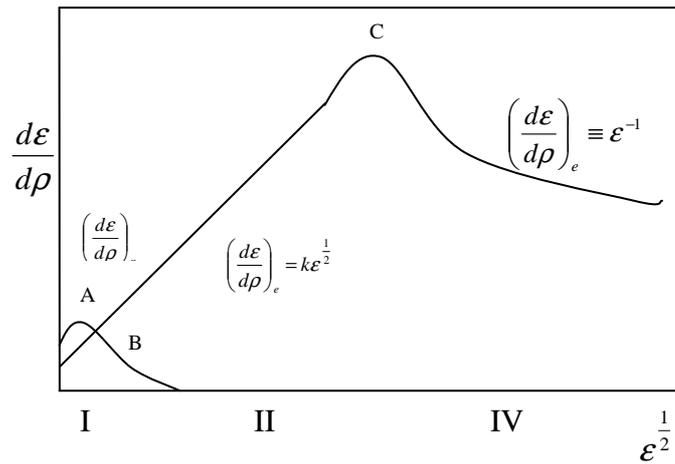


Figure I. 6 : Les sections efficaces d'arrêts nucléaires et électroniques.

Les points A, B, C correspondent respectivement au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire, à l'égalité entre les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique et au maximum du pouvoir d'arrêt électronique. Ces points délimitent approximativement les différents mécanismes d'arrêt.

I.2.4 Matériaux composés

On utilise la loi de Bragg pour le calcul du pouvoir d'arrêt des matériaux composés. Pour chaque élément constituant le matériau, il faut tenir compte de leurs contributions dans le calcul du pouvoir d'arrêt global.

Dans le cas d'un matériau ternaire : $A_m B_n C_p$, le pouvoir d'arrêt de ce ternaire peut s'écrire :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{A/ABC} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{B/ABC} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{C/ABC}$$

Le pouvoir d'arrêt est la somme des pouvoir d'arrêt de chaque élément présent dans le composé. Cette relation peut de mettre sous la forme :

$$S(E)_{(A_m B_n C_p)} = \frac{m}{m+n+p} S(E)_A + \frac{n}{m+n+p} S(E)_B + \frac{p}{m+n+p} S(E)_C$$

m, n et p représentent respectivement les coefficients de stœchiométrie des éléments A, B et C.

La section efficace d'arrêt d'un matériau composé est la somme des sections efficaces d'arrêt des éléments constituants pondérées par leur rapport stœchiométrique.

1.2.5 Distribution des ions implantés

Le parcours de l'ion incident dans le matériau cible se calcule à partir de l'énergie perdue par collisions électroniques et nucléaires [4] :

$$R = \int_0^R dx = \int_{E_{ion,0}}^0 \frac{dE}{\frac{dE}{dx}} = \int_0^{E_{ion,0}} \frac{dE}{-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n - \left(\frac{dE}{dx}\right)_e} = \frac{1}{N} \int_0^{E_{ion,0}} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)}$$

En considérant le pouvoir d'arrêt nucléaire constant (potentiel de Nielsen en $\frac{1}{r^2}$ et

pour le pouvoir d'arrêt électronique $S_e(E) = kE^{\frac{1}{2}}$, le parcours R s'exprime :

$$R(E_{ion,0}) = \frac{1}{N} \int_0^{E_{ion,0}} \frac{dE}{S_n + kE^{\frac{1}{2}}} = \frac{2}{Nk^2} \left[kE_{ion,0}^{\frac{1}{2}} - S_n \ln \left(1 + \frac{kE_{ion,0}^{\frac{1}{2}}}{S_n} \right) \right] = \frac{1}{Nk^2} \left[S_{e,0} - S_n \ln \left(1 + \frac{S_{e,0}}{S_n} \right) \right]$$

Expérimentalement nous n'avons pas accès à la distance R parcourue par l'ion incident, mais on peut connaître la projection de ce parcours R sur la direction du faisceau d'ions avant la pénétration dans la cible. Le profil final d'implantation est une sommation des profils élémentaires. On définit ainsi R_p le parcours projeté représentant la profondeur où les ions implantés s'arrêtent avec un maximum de concentration. Dans le cas d'un potentiel en $\frac{1}{r^2}$, Lindhard et al.[11] ont obtenu :

$$\frac{R}{R_p} = \frac{1}{4} \left[\frac{(5+A)(1+A)}{2A} \cos^{-1} \left(\frac{1-A}{1+A} - 1 - 3A \right) \right] \text{ avec } A = \frac{M_{atome}}{M_{ion}}$$

Cette expression est approximée par :

$$\frac{R}{R_p} \approx 1 + b \frac{M_{atome}}{M_{ion}} \text{ avec } b \approx 01 \rightarrow 0.3$$

Pour caractériser la répartition statistique des ions en profondeur, on définit la déviation standard ΔR_p . Une estimation de ΔR_p dans le cas où $\varepsilon < 10$, est donnée par :

$$\Delta R_p \approx 0,4 R_p \frac{2(M_{ion} M_{atome})^{\frac{1}{2}}}{M_{ion} + M_{atome}}$$

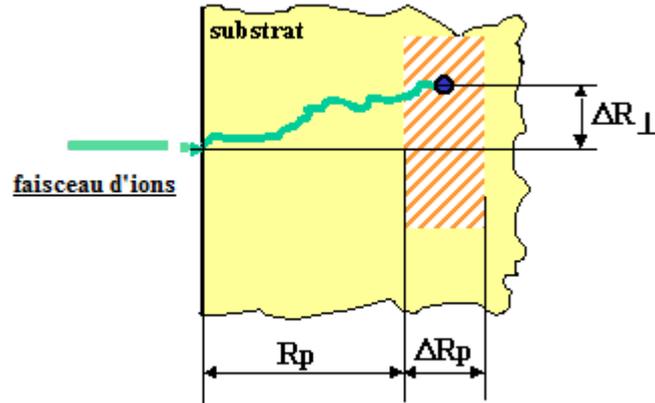


Figure I. 7 : Parcours et distribution des ions implantés.

Parallèlement à la surface, les ions présentent une répartition statistique avec un maximum de concentration sur la direction de pénétration des ions incidents. On définit alors la déviation latérale ΔR_{\perp} qui est un paramètre important dans la conception des composants (architecture).

La variation du parcours, du parcours projeté, de la déviation standard ainsi que de la déviation latérale représentées dans la figure (I.7), sont étroitement liés à l'énergie d'implantation. Il a été montré que d'une part, les déviations standard et latérale augmentent avec l'augmentation de l'énergie d'implantation. D'autre part, on observe que plus la masse des implants est grande plus les différentes déviations standard et latérale diminuent ainsi que le parcours projeté. Le profil des impuretés dans le cas d'une implantation mono énergétique de dose ϕ , peut être représenté par une Gaussienne [4]. Soit x la profondeur :

$$n(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right)^2\right]$$

Pour une répartition à trois dimensions de l'espace :

$$n(x, y, z) = \frac{\phi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \Delta R_p \Delta R_{\perp y} \Delta R_{\perp z}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} - \frac{y^2}{2\Delta R_{\perp y}^2} - \frac{z^2}{2\Delta R_{\perp z}^2}\right]$$

Pour une déviation latérale en profondeur dans le plan (x, y) , perpendiculairement à la surface d'incidence :

$$n(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \Delta R_p \Delta R_{\perp y} \Delta R_{\perp z}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} - \frac{y^2}{2\Delta R_{\perp y}^2} - \frac{z^2}{2\Delta R_{\perp z}^2} \right] dz$$

$$n(x, y) = \frac{\phi}{2\pi \Delta R_p \Delta R_{\perp y}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} - \frac{y^2}{2\Delta R_{\perp y}^2} \right]$$

$$\text{Car : } \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi}{(2\pi)^{\frac{1}{2}} \Delta R_{\perp z}} \exp \left[-\frac{z^2}{2\Delta R_{\perp z}^2} \right] dz = 1$$

1.2.6 Canalisation

La structure cristalline des matériaux joue un rôle très important dans la distribution des ions implantés. Si la pénétration des ions se fait suivant des axes cristallographiques à faibles indices, la probabilité de collision ion-cible diminue par rapport à une pénétration selon des axes à grands indices ou dans un matériau amorphe. Cet effet est appelé canalisation.

Dans la figure (I.8) représente cet effet de canalisation. On remarque un profil d'implantation atteignant R_{\max} . Un deuxième pic dans le profil des impuretés peut apparaître si cet effet de canalisation deviendrait très important.

La distribution des ions implantés dépend de l'orientation du faisceau d'ion par rapport à la structure cristalline du matériau cible, de la température de la cible (vibration thermique du réseau), de l'état de surface de la cible et de la dose d'implantation (amorphisation).

Lorsque l'ion pénètre sous un petit angle par rapport aux rangées atomiques du réseau cristallin, il sera guidé par ces atomes grâce à des collisions successives sous faibles angles. L'ion reste à une distance considérable ($r > r_{\min}$) des atomes du réseau.

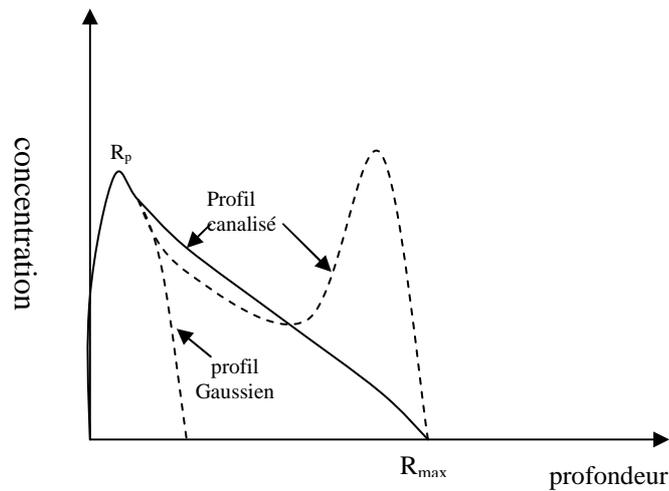


Figure I. 8 : Distribution des ions implantés dans différents cas de canalisation [4].

La perte d'énergie des ions canalisés, essentiellement électronique, est plus faible, comparée à celle des particules non canalisées à cause de la densité électronique moindre dans le canal.

Soit ϕ l'angle d'incidence de l'ion par rapport à l'axe du canal et E son énergie cinétique, l'énergie susceptible d'être transférée aux atomes du réseau est son énergie transversale : $E \sin^2(\phi)$. La distance minimale d'approche est obtenue quand cette énergie transversale se transforme en énergie potentielle :

$$E \sin^2(\phi) = V(r_{\min}) \Rightarrow \phi = \sqrt{\frac{V(r_{\min})}{E}} \text{ vue que } \sin \phi \approx \phi \text{ pour des petits angles.}$$

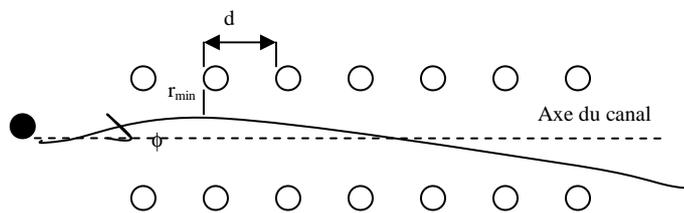


Figure I. 9 : Trajectoire de l'ion incident dans un canal.

La condition de canalisation de la particule incidente, représenté dans la figure (I.9), s'exprime par :

$$\phi < \frac{r_{\min}}{d}$$

Lindhard [11] modélise l'interaction entre la particule incidente et la rangée des atomes, en la considérant global et continue.

Dans le cas particulier des ions incidents à fortes énergie, quand les collisions électroniques règnent, la valeur de la distance minimale de rapprochement r_{\min} dans les conditions de canalisation est très proche de celle du rayon 'a' d'écrantage de Thomas-Fermi. On obtient un potentiel $V(r_{\min})$ indépendant de l'énergie d'incidence et du rayon d'écrantage :

$$V(r_{\min}) \approx 2 \frac{Z_{\text{ion}} Z_{\text{atome}} e^2}{d} \Rightarrow \phi_{C1} \approx \left(2 \frac{Z_{\text{ion}} Z_{\text{atome}} e^2}{Ed} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ avec } \phi \text{ l'angle critique de canalisation}$$

$$\phi_{C1} < \frac{a}{d}$$

Ce domaine énergétique est valable pour des vitesses d'incidence $v > (Z_{\text{ion}})^{2/3} e^2 / \hbar$

Pour des énergies plus faibles, la distance de rapprochement devient plus grande que le rayon d'écrantage. Une expression dépendante du rayon d'écrantage est obtenue pour le potentiel :

$$V(r) = \frac{Z_{\text{ion}} Z_{\text{atome}} e^2}{d} \left(\frac{a\sqrt{3}}{r} \right)^2 \text{ (approximation } \ln(1+x) \approx x \text{ pour } x \text{ petit)}$$

On déduit de cette relation l'angle critique de décanalisation :

$$V(r_{\min}) = \frac{Z_{\text{ion}} Z_{\text{atome}} e^2}{d} \left(\frac{a\sqrt{3}}{r_{\min}} \right)^2 = E \sin^2(\phi_C) = E \frac{r_{\min}^2}{d^2}$$

$$\Rightarrow \frac{Z_{\text{ion}} Z_{\text{atome}} e^2}{d^3 E} (a\sqrt{3})^2 = \frac{r_{\min}^4}{d^4} = \phi_C^4 \Rightarrow \phi_C = \left(\phi_{C1} \frac{a\sqrt{3}}{d\sqrt{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \left(\phi_{C1} \frac{a}{d} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On remarque que plus la distance interatomique 'd', est faible plus l'angle critique décanalisation augmente. Cela signifie que, dans le cas des matériaux denses la canalisation est importante.

Le phénomène de canalisation peut être exploité pour obtenir des profondeurs d'implantation plus grandes dans un matériau cristallin avec un endommagement de faible importance. Les composants de puissance peuvent être réalisés grâce à des jonctions plus profondes. Cependant l'utilisation d'implantation canalisée est délicate du point de vue

technologique. L'alignement du faisceau incident par rapport à la cible est difficilement réalisable.

I. 3 Défauts induits par l'implantation

Durant le processus d'implantation ionique, les ions accélérés énergétiquement vont bombarder le substrat (matériau cible). En pénétrant dans le substrat, ces ions vont perdre leur énergie suite aux collisions avec les atomes du substrat jusqu'à l'arrêt complet de ces ions. On rappelle que certains atomes du réseau cristallin du matériau seront déplacés de leur site (collisions primaires) et peuvent déplacer à leur tour d'autres atomes (collisions secondaires). Ce phénomène dépend de leurs masses ainsi que de la température et de l'énergie des ions implantés. Ces délocalisations induisent une apparition et une accumulation de sites vacants et d'interstitiels (effet de Frenkel) qui peuvent se dissocier ou bien s'agglomérer, ainsi que des défauts plus complexes le long du parcours de l'ion implanté (cluster).

I.3.1 Génération de défauts

Les progrès réalisés concernant l'implantation ionique ont fait de cette technique la meilleure méthode pour introduire les impuretés dans les semiconducteurs. Elle permet un contrôle très précis de la dose de dopants introduits ainsi que l'énergie du faisceau d'ions et par conséquent de la distribution en profondeur des impuretés ainsi implantées.

L'implantation ionique n'est pas sans effets sur le réseau cristallin du substrat. Chaque ion incident possède une énergie cinétique qui diminue durant ses interactions avec les atomes du matériau cible. Cette énergie est ainsi transférée au réseau cristallin sous les formes de freinage électronique et de chocs nucléaire jusqu'à ce que l'ion soit immobilisé. Si en rencontrant l'atome cible, l'ion possède une énergie supérieure à E_L (énergie seuil qui dépend du substrat), il va l'éjecter de son site substitutionnel et lui conférer une énergie comprise entre 0 et $E - E_L$. Si cette énergie est suffisamment élevée, l'atome ainsi déplacé va générer une cascade de collisions au sein du substrat. A chaque déplacement d'un atome du réseau cristallin, une paire interstitiel-lacune appelée paire de Frenkel, sera créée appelée défaut élémentaire. Une partie de ces paires peuvent se recombiner durant le processus même d'implantation ou durant la phase de recuit. La concentration de ces défauts dépend des conditions d'implantation (dose, température, énergie ...). La figure

(I.10) schématise ce phénomène. Dans le cas du silicium l'énergie (choc nucléaire) nécessaire pour déplacer un atome de son site du réseau cristallin est de 15 eV [17-18].

Soit T l'énergie transmise lors du choc soit ϕ l'angle de déviation de l'ion incident après le choc. Elle est donnée par l'équation (I.5).

On distingue deux types d'implantation selon le degré d'endommagement du réseau cristallin. Lorsque la densité de défauts ponctuels est supérieure à une densité critique, une zone amorphe est créée jusqu'à une profondeur déterminée par les conditions d'implantation et l'implantation est dite amorphisante. L'épaisseur de cette couche amorphe est généralement plus grande que le libre parcours moyen R_p des ions implantés et dépend de leur masse, leur énergie et la dose implantée. Pour des concentrations inférieures de défauts ponctuels, le substrat, tout en étant endommagé, conserve son caractère cristallin et l'implantation est dite non amorphisante.

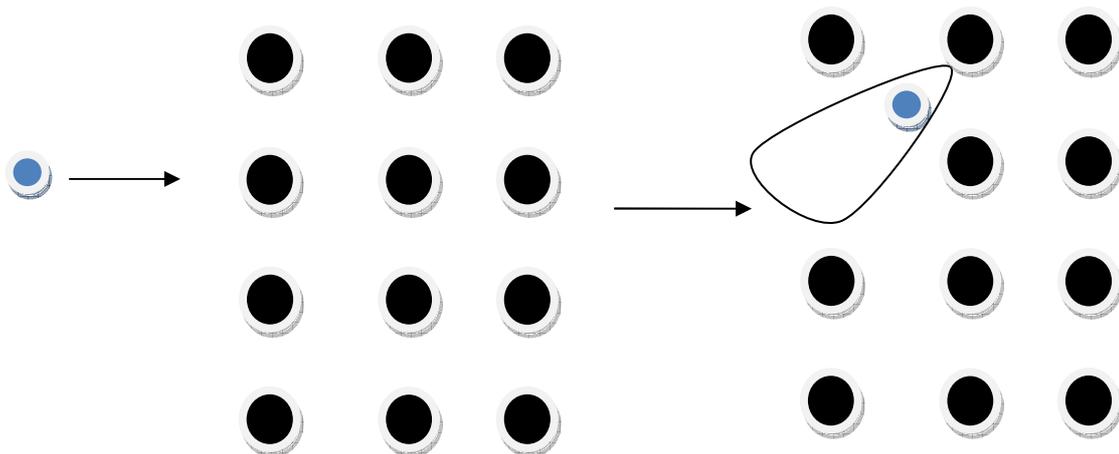


Figure I. 10 : Formation d'une paire de Frenkel.

Durant le processus d'implantation, les défauts se forment initialement au niveau du pic du profil gaussien des impuretés. En prolongeant la durée de l'implantation, la bande de défauts s'élargit. Au-delà d'une certaine quantité de défauts résiduels et après implantation l'arrangement des atomes du réseau est détruit et on obtient une couche amorphe. Dans ce cas, on atteint 10% des atomes déplacés [19] ou $1,1 \cdot 10^{22}$ interstitiels générés [20].

Par suite du recul des atomes de la cible durant les collisions successives, le profil d'interstitiels se situe plus en profondeur par rapport à celui des lacunes [21]. Leur distance étant négligeable, en comparaison à la diffusivité des interstitiels et des lacunes aux

températures de recuit, l'ensemble des ces défauts vont se recombinaer entre eux. Il ne subsiste alors que les impuretés dopantes en site interstitiel. Le passage du dopant en site substitutionnel lors de son activation va, par le mécanisme du kick-out, générer un auto-interstitiel (I_{act}) pour chaque atome de dopant.

Ce modèle proposé par Morhead et Crowder en 1970 [22] pour la formation de couche amorphe prévoit que les défauts se forment autour du parcours de l'ion comme indiqué dans la figure (I.2). Durant un temps $\tau \geq 10^9$ s, les atomes déplacés reforment des liaisons et changent de positions pour former une phase stable (amorphe) de rayon R_0 autour de la trajectoire de l'ion. Pendant une durée τ , les lacunes diffusent thermiquement depuis le centre du désordre autour de la trajectoire de l'ion. Elles se recombinaent avec les interstitiels environnant. Et la bande δR devient cristalline. La région amorphe se réduit à $R_0 - \delta R$ comme indiqué dans la figure (I.11).

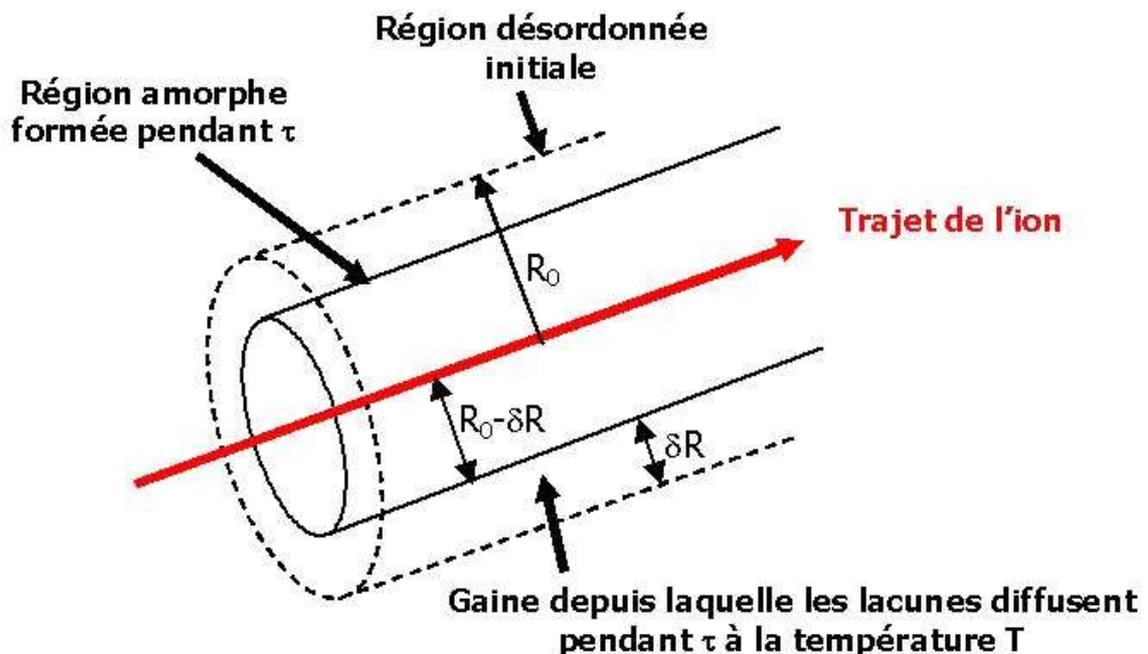


Figure I. 11 : Zone endommagée autour du parcours de l'ion fortement énergétique [22].

Dans le cas où l'implantation amorphisante, la couche amorphe peut recristalliser par épitaxie en phase solide lors du recuit, laissant dans cette zone la concentration de défauts à sa valeur d'équilibre thermodynamique. Par contre, en raison du décalage en profondeur entre les profils de concentration des interstitiels et des lacunes, la région située

en dessous de la couche amorphe contiendra un excès qui sont à l'origine de défauts étendus qui se forment durant le recuit.

La distribution des profils des espèces implantées et la formation éventuelle de zones amorphes peuvent être décrites par des fonctions analytiques et par calculs Monte Carlo (MC). Il est rare que les profils implantés soient correctement décrits par la distribution de Gauss, il est donc possible d'utiliser d'autres fonctions avec des moments d'ordre supérieurs, tel la distribution de Pearson donnée par [23] :

$$f(x) = K \left[-\frac{\frac{b_1}{b_2} + 2a}{\sqrt{4b_2b_0 - b_1^2}} \arctan \frac{2b_2(x - R_p) + b_1}{\sqrt{4b_2b_0 - b_1^2}} \right]$$

Où K est une constante déterminée par : $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$

$$a = -\frac{\Delta R_p \gamma (b + 3)}{A}$$

$$b_0 = \frac{\Delta R_p^2 (4\beta - 3\gamma^2)}{A}$$

$$b_1 = a$$

$$b_2 = \frac{2\beta - 3\gamma^2 - 6}{A}$$

$$A = 10\beta - 12\gamma^2 - 18$$

Les paramètres $R_p, \Delta R_p, \beta$ et γ viennent directement des quatre moments μ_1, μ_2, μ_3 et μ_4 de la fonction $f(x)$.

Le premier moment représente le parcours projeté :

$$\mu_1 = R_p = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx$$

Les trois autres moments sont donnés par :

$$\mu_i = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^i f(x) dx$$

La déviation standard ou écart-type est donnée par :

$$\Delta R_p = \sqrt{\mu_2}$$

Le moment d'ordre trois appelé le skewness est donné par :

$$\gamma = \frac{\mu_3}{\Delta R_p^3}$$

Ce dernier paramètre renseigne sur la forme de la distribution et il contient l'information sur la symétrie de cette distribution. Si $\gamma < 0$, la queue se situe entre la surface et R_p , si $\gamma > 0$, alors la queue se situe derrière R_p et le profil est moins abrupt.

Le moment d'ordre quatre appelé le kurtosis est donné par :

$$\beta = \frac{\mu_4}{\Delta R_p^4}$$

Le kurtosis nous renseigne sur la forme de la distribution dans la région du maximum. Il indique si la distribution est plate ou pointue.

Ces moments fournis sous forme de table, dépendent de l'espèce d'ions implantés, de l'énergie, de la dose implantée et aussi des angles d'inclinaison et de rotation de l'échantillon.

Lorsque l'implantation analytique est utilisée, la formation d'une couche amorphe est calculée avec les modèles développés par Hobler [24]. Ce dernier a remarqué qu'il y a une corrélation entre l'extension de la région amorphisée (déterminée expérimentalement) et la quantité de défauts ponctuels calculés à une concentration seuil.

On fera remarquer que l'étude de l'implantation est importante pour la modélisation de la diffusion transitoire. On notera que la simulation du recuit après implantation est fortement dépendante de la bonne estimation du profil initial d'implantation et du réservoir de défauts ponctuels générés au cours de ce processus.

I.3.2 Effets des défauts d'implantation sur les propriétés des semiconducteurs

a) Effets sur le volume

Lors de l'implantation à fortes doses, induisant la formation de couche amorphe, il se produit souvent un changement dans le volume de cette couche amorphe. Ce phénomène est principalement caractéristique des semiconducteurs monocristallins. Il se produit une augmentation du volume de la zone amorphe. La mesure de ce volume permet d'évaluer l'ampleur de cette couche amorphe.

b) Effet sur les propriétés optiques

Les endommagements de radiation modifient l'indice de réfraction donc la réflectivité des matériaux semiconducteurs implantés. L'indice de réfraction augmente avec la concentration des endommagements. La zone implantée peut être utilisée pour la

conduction (propagation) de la lumière. Des guides optiques sont ainsi réalisés avec des matériaux tels le GaAs, le quartz...

c) Effet sur les propriétés électriques

Les endommagements de radiation ont une grande incidence sur les propriétés électriques des semiconducteurs. Souvent, de faibles doses suffisent à réduire la durée de vie des porteurs minoritaires. La mobilité des porteurs est considérablement affectée.

La concentration en porteurs après implantation est généralement faible, car les ions sont partiellement piégés au niveau des défauts et sont ainsi électriquement inactifs.

I.3.3 Evolution des défauts au cours du recuit d'activation

Au cours de l'implantation du dopant, de nombreux défauts ponctuels sont générés et qu'une grande partie d'entre eux se recombinaient immédiatement après leur création. Nous allons nous intéresser au devenir des interstitiels et des lacunes qui ont subsistés et qui vont évoluer durant le recuit d'activation. Nous décrirons l'ensemble des possibilités d'évolution offertes à ces défauts. Le coefficient de diffusion effectif du dopant est directement lié à la concentration de défauts ponctuels présents localement. Il est ainsi important de comprendre l'ensemble des phénomènes pouvant modifier cette concentration locale de défauts.

I.3.3.1 Recombinaison des défauts ponctuels

a) Epitaxie en phase solide

L'implantation, dans le cas de fortes doses ou lorsque l'ion implanté est relativement lourd, peut endommager fortement le substrat et lui faire perdre son caractère cristallin. On se retrouve ainsi avec un substrat présentant en surface une couche amorphe et plus en profondeur, un matériau cristallin. L'épaisseur de la zone amorphe est caractéristique des conditions d'implantation telles le type d'ion implanté, l'énergie d'implantation, la dose et la température du substrat. On observe, après un recuit de plus de 900°C, à la limite de la région frontalière amorphe-cristal, des défauts de fin de parcours constitués essentiellement de boucles de dislocations [25].

Durant les premiers instants du recuit et à base température (de l'ordre de 500°C à 600°C), la couche amorphe recristallise par épitaxie en phase solide (SPE) [26-27]. La vitesse de recristallisation est déterminée en mesurant successivement l'évolution de l'épaisseur de la couche amorphe. Cette vitesse de recristallisation est fonction de la

température et de l'orientation cristalline et de la concentration du de dopant [26-27]. La concentration de défauts ponctuels est considérée égale à sa valeur à l'équilibre thermodynamique après recristallisation.

a) Recombinaison en profondeur

Parmi les possibilités d'évolution, la plus élémentaire consiste en l'annihilation des paires de Frenkel. Lorsqu'un auto-interstitiel passe à proximité d'une lacune, il va alors se repositionner en position substitutionnelle. Les recuits d'activation s'effectuant à haute température, les défauts ponctuels diffusent très rapidement et ainsi ils augmentent la probabilité d'une rencontre interstitiel-lacune.

La vitesse de recombinaison entre ces interstitiels et lacunes constituent un des paramètres important pour déterminer l'évolution des concentrations de défauts ponctuels. Un autre paramètre influant sur cette recombinaison est la barrière d'énergie d'activation [28]. Pour que la recombinaison puisse être possible, il est nécessaire de surmonter cette barrière d'énergie libre. Des études différentes proposent des valeurs de cette barrière situées entre 1,1 eV et 1,5 eV.

d) Recombinaison avec des impuretés

Une impureté interstitielle saute de proche en proche de site interstitiel en un voisin et peut ainsi parcourir des distances importantes dans le réseau cristallin. Ce mécanisme conduit à des coefficients de diffusion élevés. La figure (I.12) schématise ce phénomène [29] qui est souvent ralenti par les interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes.

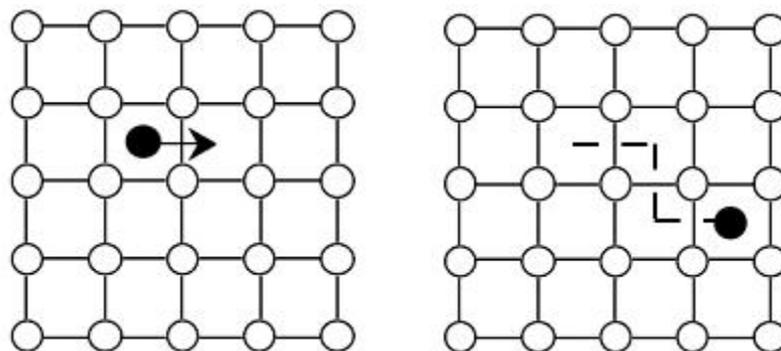


Figure I. 12 : Diffusion directes d'interstitiel (l'impureté interstitielle noire).

Dans le cas d'une impureté en site substitutionnel, les mécanismes de diffusion se résument à :

$A + V \leftrightarrow AV$ diffusion par paire dopant-lacune

$A + I \leftrightarrow AI$ diffusion assisté par un auto interstitiel

$A + i \leftrightarrow A_I$ phénomène dit « kick out »

$A \leftrightarrow A_I = V$ phénomène de Franck-Thomas

A représente l'impureté en site substitutionnel

A_I représente l'impureté en site interstitiel

V représente la lacune

I représente l'interstitiel

La figure (I.13) représente l'échange de site entre une impureté substitutionnelle et une lacune voisine (diffusion lacunaire).

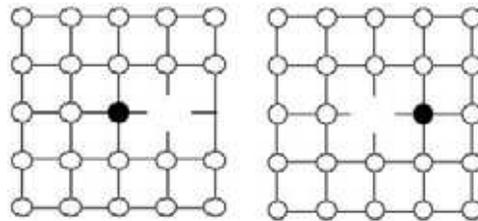


Figure I. 13 : l'échange de site entre une impureté et une lacune.

Le mécanisme du Kick-out suppose qu'un auto interstitiel peut éjecter une impureté substitutionnelle de son site conduisant à la formation d'une impureté interstitielle figure (I.14.1).

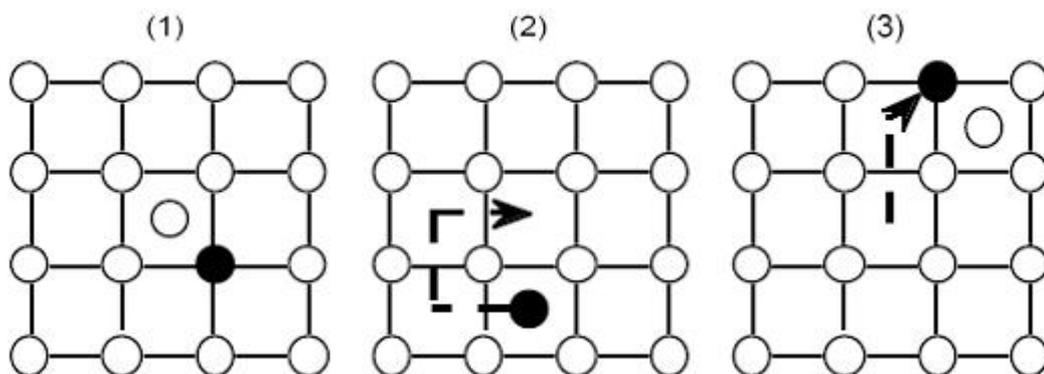


Figure I. 14 : Mécanisme de Kick-out.

Cette dernière va sauter de site interstitiel en un autre comme indiqué dans la figure (I.14.2) pour finalement reprendre un site substitutionnel en délogeant un atome de son site figure (I.14.3) [29].

I.4 Conclusion

Dans cette partie on a décrit les phénomènes physiques de l'implantation des ions dans les solides. On a rappelé les mécanismes des échanges d'énergie et leur impact sur la structure cristalline du semiconducteur implanté. La connaissance de la répartition et l'évolution des défauts ainsi créés dans la structure est primordiale quant à l'utilisation de ce semiconducteur dans la fabrication et le fonctionnement de dispositifs semiconducteurs de dimensions submicroniques. Ainsi une étude des propriétés physiques du CuInSe_2 fera l'objet du chapitre II.

Références I

- [1] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, Ion-solid interactions: fundamentals and applications, Cambridge University Press, 1969.
- [2] Pierre-Noel Favennec, l'implantation Ionique pour la Microélectronique et l'Optique, Thèse d'état, Université de Sherbrooke, 1993.
- [3] N. Bohr, On the penetration of charged particles through matter, Kgl. Dan. Vid. selsk. Mat. Fys. Medd., 18 (8), 1948.
- [4] H. Ryssel, I. Ruge, Ion implantation, John Wiley & Sons, 1986.
- [5] M. B. Lazar, Etude du dopage par implantation ionique d'aluminium dans le carbure de silicium pour la réalisation de composants de puissance, Thèse INSA de Lyon, 2002.
- [6] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, proc. Cambridge philos., vol. 23, pp 242-548, 1927.
- [7] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, Pergamon Press, New York, 1985.
- [8] H. C. Brinkman, Approximate solutions of the Thomas-Fermi equations for atoms and molecules, Physica XX, vol. 20, issue 1-6, pp. 44-48, 1954.
- [9] J. Lindhard, Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles, Mat. Fys. Medd. Vid. Selsk., vol. 34, N°14, pp. 124-128, 1965.
- [10] A. I. Melker, Potentials of inter-atomic interaction in molecular dynamic, Rev. Adv. Mater. Sci., vol. 20, pp. 1-13, 2009.
- [11] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields, Mat. Fys. Medd. Vid. Selsk., vol. 36, pp 10, 1968.
- [12] J. Lindhard, H. E. Schiott, Range concepts and heavy ion ranges, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., vol. 14, pp 1-42, 1963.
- [14] O.B. Firsov, A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy in atomic collisions, Zh. Eksp. Teor. Fiz., vol. 36, pp. 1517-1523, 1959.
- [13] U. Fano, Degradation and range straggling of high energy radiations, phys. Rev. vol 92, pp. 328, 1953.
- [15] J. Lindhard, M. Scharff, Energy dissipation by ions in the Bohr region, Phys. Rev., 1961, pp 124-128.

- [16] I. Th. Cheshire, Continuum distorted approximation, resonant charge transfer by fast protons in atomic hydrogen, Proc. Of the physical society, vol. 84, N°1, 1964, pp. 89-98, 1964.
- [17] Y. Lamrani, Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2005.
- [18] L. S. Robertson, Diffusion of ion implanted Boron in Si : the effect of lattice defects & co-implanted impurities, Thèse de l'Université de Floride, 2001.
- [19] L. A. Christel, J. F. Gibbons & T. W. Sigmon, J. Appl. Phys., Vol. 52, pp. 7143, 1981.
- [20] S. C. Jain, W. Schoemaker, R. Lindsay, P. A. Stolk, S. Decouter, M. Willander & H. E. Maes, Transient enhanced diffusion of boron in Si, J. Appl. Phys., Vol. 91, N°11, 2002.
- [21] M. Minondo, Pre-amorphisation du Si par l'ion Ge et formation de jonctions ultra fines p+/n, Thèse de l'INGP (1994).
- [22] F.F. Morehead & B. L. Crowder, A model for formation of amorphous Si by bombardement, Radiat. Eff., vol. 6, pp.27-32, 1970.
- [23] J. Heinrich, A guide to the Pearsen type IV distribution, CDF Memo Statistics public, vol. 620, 2004.
- [24] G. Hobler and S. Selberherr, Two-Dimensional Modeling of Ion Implantation Induced Point Defects, IEEE Transactions on Computer-Aided Design, vol. 7, no. 2, p. 174-180, 1988.
- [25] S. Boninelli, N. Cherkashin, A. Claverie, F. Cristiano, Evidences of an intermediate rodlike defect during the transformation of {113} defects into dislocation loops, Appl. Phys. Lett. Vol.89, p. 161904, 2006.
- [26] L. Csepregi, J.W. Mayer and T.W. Sigmon, Channeling effect measurements of recrystallization of amorphous Si layer on crystal Si, Appl. Phys. Lett. A, 54, p. 322 1975.
- [27] S.S. Lau, J.W. Mayer and W. Tseng, "Chapter 8 : Solid Phase Epitaxial Growth of Si and Ge", Handbook of semiconductor vol. 3 edited by S.P. Keller, p. 531 (1980).
- [28] El Mehdi Bazizi, Modélisation physique et simulation de défauts étendus et diffusion des dopants dans le Si, SOI et SiGe pour les MOS avancés, Thèse de l'Université de Toulouse (2010).

- [29] A. Dush, Modélisation de la diffusion accélérée et transitoire du bore implanté à basse énergie dans les dispositifs submicroniques, Thèse de l'université de Rouen (2002).

CHAPITRE II

Rappels sur les propriétés physiques du CuInSe_2

II.1 Introduction

Les composés ternaires chalcopyrites forment un large groupe de matériaux semiconducteurs avec des propriétés optiques, électriques et structurales différentes. Ces composés comme le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 (CIS) sont des candidats prometteurs quant à leur utilisation dans les dispositifs non linéaires et dans les dispositifs à jonction. Une variété de composants a été explorée tels que les diodes électroluminescentes (DEL), les photodétecteurs, les lasers et les cellules solaires [1].

Pour le moment, des cellules solaires en couches minces d'efficacité de rendement de conversion autour de 20% ont été déjà fabriquées en utilisant le CIS comme le matériau absorbeur [2]. Le CuInSe_2 a dès le début retenu le plus d'attention pour les trois raisons principales suivantes :

- Une bande interdite d'environ 1.01 eV à la température ambiante qui est optimale pour une conversion maximale de l'énergie permettant de réaliser des structures de types homojonction et hétérojonction [1].
- Un gap à transition directe, minimisant les exigences quant aux longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur de la couche absorbante [1].
- Un coefficient d'absorption plus élevé avec une valeur de $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui implique que 99% de photons entrants sont absorbés très proche à la surface du matériau, en conséquence, seulement 1 à 2 μm de ce matériau est exigé pour absorber efficacement les photons entrants [3].

Malgré ces avantages, les cellules photovoltaïques à base de CIS ne sont pas à leur limite prévue (25%), les difficultés surviennent dans la production des cellules solaires à base de ce matériau ayant les mêmes caractéristiques physiques nécessaires dans la fabrication des modules photovoltaïques.

Maintenant et après plus de trois décennies de recherche intensive, il est clair que les propriétés du CIS sont gouvernées par ses défauts intrinsèques [1].

II.2 Structure cristalline

CuInSe_2 appartient à la famille I-III-VI₂ et cristallise sous la forme d'une structure tétraédrique de type chalcopyrite correspondant à la superposition de deux

structures zinc-blende avec une maille unitaire à face centrée de paramètres : $a = 5.785 \text{ \AA}$, $c = 11.612 \text{ \AA}$ et $c/a = 2.006$ [1].

La structure chalcopyrite de la forme tétragonale est caractérisée par l'alternance des atomes de Cu et d'In. Chaque atome de Se est lié tétraédriquement à deux atomes de Cu et d'In, tandis que chaque atome de Cu ou d'In est entouré par quatre atomes de Se. La longueur de liaison Cu-Se est de 2.43 \AA et celle de In-Se est de 2.57 \AA , ce qui donne une distorsion tétragonale de l'unité de 0.3% [1].

Les composés I-III-VI₂ ont une relation directe avec la famille binaire II-VI. La figure (II.1) montre la structure de la molécule.

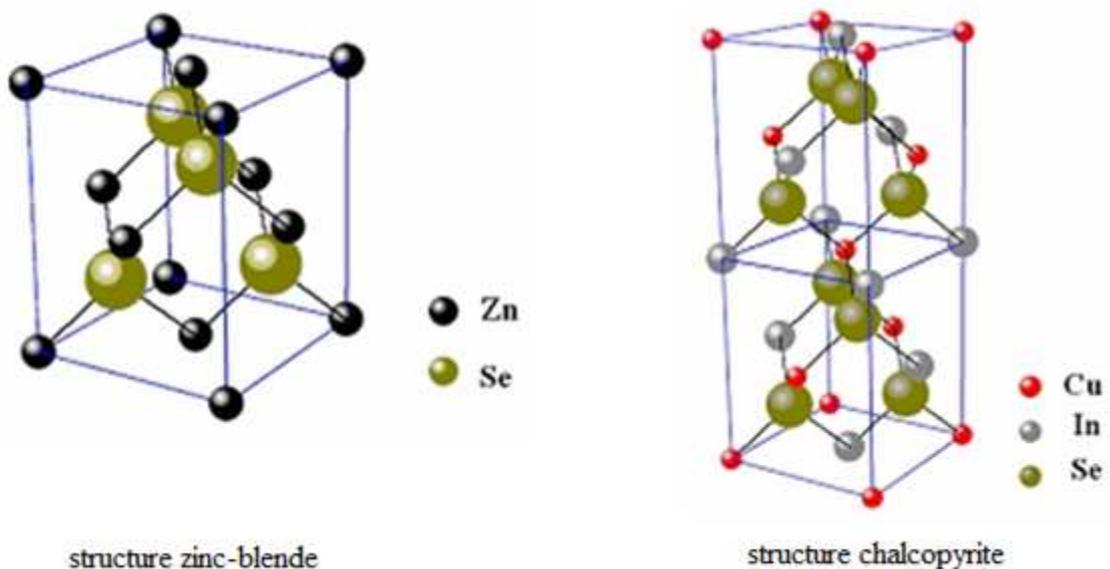


Figure II.1 : Mailles primitives : Structures zinc-blende et chalcopyrite.

II.3 Diagramme de phase de CuInSe_2

Les diagrammes de phases du système ternaire (Cu-In-Se) ont été étudiés par de nombreux auteurs. Le diagramme représente la relation entre la température et la composition du matériau. Ainsi la température provoque des changements des compositions induisant la formation de phases secondaires. Mais l'attention a été orientée vers le diagramme de phase des composés binaires Cu_2Se et In_2Se_3 développé par Palatnick [4], car il montre un intérêt particulier sur les phases existantes à la température ambiante le long de la ligne d'attache Cu_2Se - In_2Se_3 . En effet le point de fusion de CIS a été trouvé d'être $987 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une transition de phase de l'état sphalérite

(δ) au dessus de 810 °C à l'état chalcopyrite (γ) au dessous de 810 °C. La figure (II.2) montre le diagramme de phase pseudo-binaire du composé CuInSe_2 .

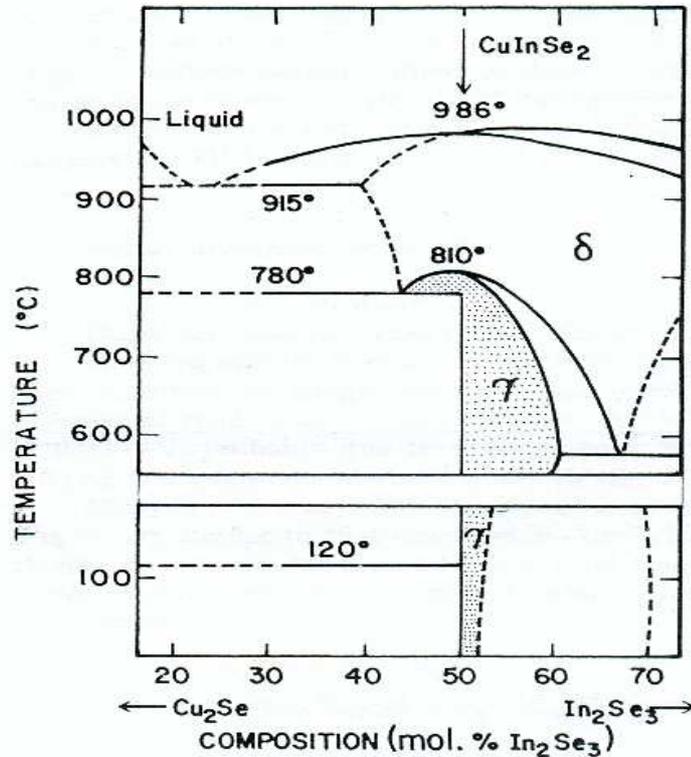


Figure II.2 : Diagramme de phase pseudo-binaire de composé CuInSe_2 [5].

II.4 Fabrication du cristal

Les techniques de préparation du CIS monocristallins peuvent être classées en deux méthodes principales. La fabrication directe à partir des éléments constitutifs, utilisant la technique de Bridgman à translation verticale (TVB) [6,7], ou par une synthèse directe de composants binaires sous forme de poudres.

II.4.1 Synthèse directe des composés binaires

On utilise quelques composés binaires comme $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$ ou bien $\text{CuSe}/\text{In}_2\text{Se}_3$ au lieu des composants constituant le CIS. Ce qui offre une basse pression de vapeur de Se dans l'ampoule de croissance et ainsi la minimisation du risque d'explosion pendant la croissance [1].

II.4.2 Technique de Bridgman à translation verticale (TVB)

Le lingot polycristallin de CIS est préparé à partir de la fusion stoichiométrique des éléments constituants de puretés 99.999%, en utilisant une ampoule de quartz scellées sous vide sous une pression de 10^{-6} Torr, de diamètre 12 mm et de longueur 140 mm [6,7].

Pour obtenir des résultats convenables avec cette méthode, il est nécessaire d'avoir un four ayant des surfaces isothermes, il est aussi important que la vitesse de cristallisation soit la plus lente possible. La vitesse utilisée en général est de 0.5 cm/h. Le lingot obtenu est découpé en rondelles puis des traitements thermique et mécanique sont utilisés pour rendre les rondelles lisses et uniformes. La figure (II.3) montre l'image d'un échantillon typique pris d'un lingot polycristallin préparé en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale.

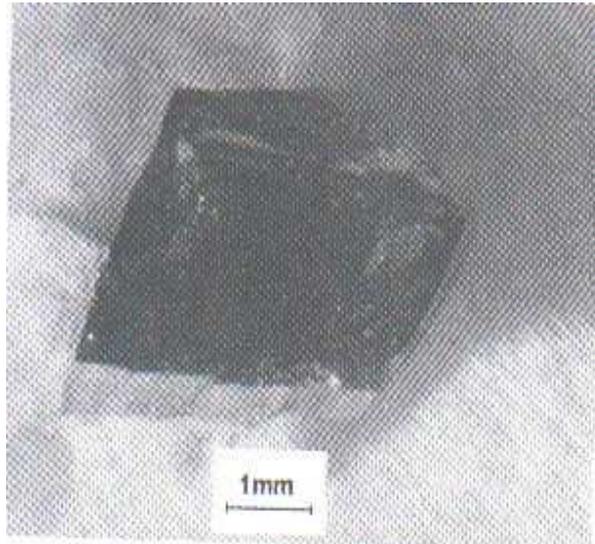


Figure II.3 : Lingot polycristallin préparé par la technique de Bridgman à translation verticale.

a) Equeutage du lingot

Cette opération consiste à éliminer les extrémités du lingot, soit mal cristallisé soit riche en impuretés.

b) Découpage des rondelles

c) Ce découpage s'effectue à l'aide d'une scie diamantée de 400 μm d'épaisseur environ pour les lingots de diamètre important. Des techniques de coupes par scie à fil commencent à être utilisées chez de nombreux fabricants.

d) Traitement thermique

Le sciage crée des contraintes mécaniques dans le cristal. Il faut relaxer le cristal par une montée en température (recuit) à des températures de l'ordre de 600 °C à 700 °C. A ces températures, les énergies propres des atomes sont suffisantes pour leur permettre de se repositionner dans les sites cristallins.

e) Polissage mécanique

Afin d'améliorer l'état de surface des rondelles, ces dernier subissent un polissage à l'aide d'une mixture contenant des grains d'alumine.

f) Décapage chimique

Cette étape consiste à éliminer les composés abrasifs et les contaminants par des solvants par exemple le brome-méthanol (de dosage : 1 % Br). Le brome étant réactif, il est important que les rondelles ne soient pas mises à l'air avant le rinçage dans l'eau dé-ionisée.

II.4.3 Méthodes générales de dépôt en couches minces

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. La formation des couches minces à base de CuInSe_2 peuvent être accomplis par différentes techniques de croissance parmi lesquelles on trouve le transport chimique en phase vapeur à courte distance **CSV**T (Close Spaced Vaport Transport), la sélénisation, la **MOCVD** et le dépôt chimique en phase vapeur.

II.4.3.1 La CSVT

L'un des problèmes majeurs pour la fabrication des cellules solaires est la possibilité d'obtenir des matériaux en couches minces de bonne qualité à faible coût et en grande surface. Pour avoir des échantillons à faible coût il faut travailler à température modérée avec un appareillage simple. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) obéit à ces critères. Il permet aussi d'avoir une bonne qualité cristalline, car les

crystallites obtenues sont bien formées et de grandes dimensions. Pour obtenir de grande surface homogène, on peut diminuer la distance source-substrat à des valeurs de l'ordre de 1 mm. C'est la technique CSVT [8]. Le taux de dépôt est considérablement augmenté et ne dépend pas de la géométrie du système. La couche est homogène et il y a très peu de pertes, car la matière se dépose en face de point de départ. Avec cette méthode des transitions de phase ont été trouvées par exemple pour le CuInSe₂ à des températures de source supérieures à 580 °C. Les couches sont formées de composés (In, Se) en particulier In₂Se₃ et InSe. Ces couches sont de type n, alors que les couches de CuInSe₂ obtenues pour des températures inférieures à 580 °C sont de type p. On peut donc déposer successivement des couches p et n simplement en variant la température.

Les couches minces obtenues par la méthode de CSVT dans un tube fermé en présence de l'agent de transport l'iode, ont été étudiées aux rayons x, au microscope électronique à balayage [9].

II.4.3.2 La sélénisation

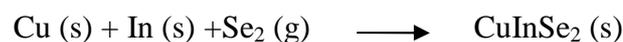
Une deuxième méthode principale pour la fabrication de CuInSe₂ en couches minces est par la sélénisation. L'étude de sélénisation a pour but de traiter des couches constituées uniquement des métaux purs aussi bien que des couches de départ contenant du sélénium.

On peut mentionner le fait que les études de sélénisation effectuées sur des couches de départ à base de métaux purs [9] n'ont pas apporté de résultats convaincants.

Le problème commun aux sélénisations sur les empilements de couches de Cu et d'In ou d'alliage Cu-In reste principalement une mauvaise adhérence au substrat. Une alternative simple pour résoudre le problème d'adhérence des couches au substrat est d'utiliser des couches contenant du sélénium, en effet comparé à la sélénisation de couches de métaux purs Cu et In on peut noter plusieurs avantages :

- L'incorporation de Se dans la couche permet d'augmenter le point de fusion de l'In, ce qui évite la formation de gouttes d'In.
- Cette incorporation de sélénium réduit aussi l'expansion de la couche pendant le processus de recuit, ce qui améliore l'adhérence de CIS au substrat de Mo.

La sélénisation peut être effectuée sous diverses conditions, à la fois sous l'atmosphère de sélénium (H₂Se) ou sous la vapeur de sélénium élémentaire.





II.4.3.3 MOCVD

La technique de dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) est une technique qui a été largement utilisée pour la croissance des couches minces de CuInSe₂.

Les travaux de recherches de M.C. Artaud [10] et F. Ouchen [11] ont prouvé la faisabilité de dépôt du matériau CuInSe₂ par la technique de MOCVD. Ces études ont montré que la composition des couches minces dépend non seulement des éléments mis en jeu en phase vapeur mais également de la température de croissance utilisée.

Le réacteur MOCVD est un élément important de cette méthode de fabrication, il est constitué d'une enveloppe de quartz contenant un porte échantillon en graphite, il peut être de conception soit horizontale soit verticale. De nos jours la plupart des réacteurs sont conçus sous la forme horizontale fonctionnant à une pression atmosphérique avec H₂ comme le gaz porteur.

II.5 Propriétés de CuInSe₂

Pendant ces trois dernières décennies, les propriétés de CIS ont été étudiées par des techniques électriques, optiques, chimiques, structurelles et magnétiques. Dans certaines de ces techniques de mesure, des contacts ohmiques sont exigés [1]. Pour le type n, diverses méthodes ont été utilisées, parmi elles : l'évaporation de l'étain ou d'In, l'électrodéposition de Cu à partir du CuSO₄. Récemment l'utilisation d'un mélange de Ga et d'In a permis d'avoir des contacts ohmiques sur le CIS de type n, ceci est valable aussi pour le type p. Pour le cristal de type p, l'alliage avec l'or du (AuCl₃), l'électrodéposition de Ni et le soudage d'une plaquette mince d'or en utilisant une décharge électrique brusque ont été employés.

II.5.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont considérées comme étant une source majeure d'information concernant la structure des bandes et les niveaux d'énergie. Elles ont été étudiées en utilisant l'électroreflectance, la réflexion et la transmission optique, la luminescence, la spectroscopie de la transformée de Fourier photothermique à réflexion, la phototension, la photoconductivité et la spectroscopie photoacoustique [1].

Le CuInSe₂ est un semiconducteur à bande interdite directe [12], donc le coefficient d'absorption suit la relation :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{(h\nu - E_g)} \quad \text{II.1}$$

où E_g l'énergie de la bande interdite, et A est un constant.

Une gamme des valeurs de 0.81 à 1.04 eV pour l'énergie de la bande interdite a été rapportée [12]. Le problème de la détermination précise de E_g a été principalement attribué à la non-homogénéité des mesures sur l'échantillon, puisqu'il n'était pas facile d'établir des mesures directes de transition sur les échantillons volumiques, car le coefficient d'absorption est très grand. Ce problème a été résolu en réduisant l'épaisseur des échantillons jusqu'à quelques microns, le résultat de E_g obtenu était similaire à celui des couches minces donnant une valeur de E_g égale à 1.01 ± 0.001 (eV) à la température ambiante [13].

La variation de E_g avec la température suit la relation suivante [12] :

$$E_g(T) = E_g(T_0) - \frac{aT^2}{b+T} \quad \text{II.2}$$

où T_0 est la température ambiante et a et b deux constantes.

Généralement les propriétés optiques dépendent considérablement de l'indice de réfraction complexe [1], ce dernier est donné par la relation suivante :

$$n_c = n - ik \quad \text{II.3}$$

où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction, ces paramètres ont été étudiés pour le cas d'un monocristal et des couches minces en utilisant la technique ellipsométrique et d'angle d'indice multiples et les mesures de transmission-réflexion à indice normale [1].

II.5.2 Propriétés électriques de CuInSe₂

Des mesures électriques faites sur le CIS montrent que les concentrations des porteurs n et p à la température ambiante donnent respectivement des valeurs de l'ordre 5.10^{+15} et $5.10^{+17} \text{ cm}^{-3}$. Trois niveaux donneurs (8 ± 2 , 80 ± 5 et 180 meV) au moins ont été observés dans le CuInSe₂ de type n qui ont été affectés aux défauts In_{Cu} , V_{Se} , et In_i , respectivement [1]. Les autres niveaux de défauts observés dans le cas de type p sont V_{Cu} (12 et 40 meV), V_{In} , et V_{Se} (65 à 98 meV).

(V_X site vacant correspondant à l'atome X, A_B l'atome A occupe la position de l'atome B et A_i l'atome A occupe une position interstitielle).

II.5.3 Propriétés mécaniques

Les données expérimentales sur les propriétés mécaniques de CuInSe_2 ont été rarement étudiées. Une étude faite par Neumann [12] a permis d'avoir une valeur de $3.2 \cdot 10^{+9} \text{ N.m}^{+2}$ pour la microdureté. La phase de CIS est d'orientation selon la direction (112).

II.5.4 Propriétés thermiques

La valeur estimée de la conductivité thermique est de $0.086 \text{ W cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ à la température ambiante [1].

II.6 Etude des défauts chimiques dans les composés (I-III-VI₂)

Un monocristal idéal peut être construit par une répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques, les atomes sont rangés aux nœuds d'un réseau périodique, le résultat donc est un ensemble ordonné de noyaux et d'électron liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Loin du cas idéal tout écart à la périodicité d'un réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Beaucoup des propriétés électriques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux sont en général contrôlées par les défauts [14].

Parmi les défauts d'un réseau cristallin on peut citer les défauts ponctuels se divisant en trois parties : les lacunes, les interstitiels, et les antisites (substitutionnels)

- ❖ **Les lacunes** : le défaut le plus simple est la lacune est caractérisé par l'absence d'un atome en un site normalement occupé. Ce type de défaut est présenté dans le composé ternaire ABC_2 par V_A, V_B, V_C .
- ❖ **Les interstitiels** : les atomes se logent dans les sites normalement interdits. Ce type de défaut est présenté par A_i, B_i, C_i . Il existe deux types d'interstitiels : les auto-interstitiels sont les atomes de même nature que ceux du cristal, et les hétéro-interstitiels sont les atomes de nature différente que ceux de cristal.
- ❖ **Les antisites (substitutionnels)** : sont les atomes qui occupent les places des autres atomes. Ces défauts sont présentés par $A_B A_C, B_A B_C, C_A C_B$.

Ces défauts simples peuvent être compliqués par la création des paires de défauts, tels que les paires de Frenkel (une lacune et une impureté dans les sites voisins) et deux impuretés dans des sites voisins. Ces défauts existant dans des états localisés dans la bande interdite deviennent des donneurs ou des accepteurs [14].

L'étude de défauts chimique dans les composés ternaires ABC_2 est plus compliquée que celle des composés binaires ou simples. Ces défauts intrinsèques dépendent essentiellement de la température, la pression et l'enthalpie de formation [15].

Parmi les techniques utilisées dans l'analyse des défauts chimiques on trouve, les mesures électriques, l'absorption optique, la photoconductivité, la luminescence. Les estimations numériques sur l'énergie d'ionisation des donneurs et des accepteurs observées dans le CuInSe_2 , étaient rapportés dans la littérature par plusieurs auteurs sont données dans le tableau (II.1) [16].

II.6.1 Défauts chimiques dans le composé CuInSe_2

A l'heure actuelle on connaît peu de chose sur l'origine des défauts et leur influence en particulier sur le rendement des cellules solaires. La photoluminescence est une excellente méthode pour l'étude des transitions optiques dans les matériaux semiconducteurs. De nombreuses études ont été publiées sur le composé chalcopyrite CuInSe_2 [17-18], et les premières études de la photoluminescence ont été effectuées par Yu [17] et Migliorato [19]. Abou Elfotouh et ses co-équipiers [20] ont fait plusieurs investigations, plus particulièrement sur des monocristaux ensuite sur des couches minces. La première analyse de photoluminescence sur des couches minces CIS à été publiée par Miklensen et ses co-équipiers [21], après les améliorations de la technologie de fabrication des couches minces de CIS, de nombreuses études ont été effectuées. Les principaux défauts intrinsèques possibles dans le composé CIS sont résumés dans le tableau (II.2) (a et b).

Pour mieux appréhender les caractéristiques intrinsèques de et le comportement de CIS, des mesures ont été effectuées en fonction de l'écart de la mobilité ΔX et de la stoechiométrie de valence ΔY [22].

$$\Delta X = \frac{[Cu]}{[In]} - 1 \quad \text{II.4}$$

$$\Delta Y = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1 \quad \text{II.5}$$

avec [Cu], [In] et [Se] sont respectivement les concentrations totales de Cu, In et Se dans l'échantillon.

Tableau II.1 : Les estimations numériques de l'énergie d'ionisation observées dans le CuInSe₂ [16].

Type	Technique	E _{d1}	E _{d2}	E _{d3}	E _{a1}	E _{a2}	E _{a3}
n	Mesure électrique	12	-	180	-	-	-
		10	-	220	-	-	-
		7	-	-	-	-	-
		6	-	-	-	-	-
		5	80	-	-	-	-
		7	-	-	-	-	-
	Absorption optique + Photoconductivité Photovoltaïque Absorption optique luminescence	7	-	225	-	-	400
		11	-	-	-	-	-
		6	-	-	41	-	-
		-	70	-	40	-	-
		10	-	-	33	-	-
		35	-	-	45	130	-
		-	60 - 80	-	40	-	-
p	Mesure électrique	-	-	-	20-28	-	-
		-	-	-	35	100	400
		-	-	-	-	90	400
	Luminescence	-	-	-	-	98	395
		-	-	-	-	85	-
		-	-	-	-	-	-
		-	55	-	-	85-	-
		-	60	-	-	130 80	-

Tableau II.2 (a et b) : Les niveaux d'énergie des défauts dans le CIS selon différentes équipes.**(a) type donneur ($E_v - E$)**

DONNEURS						
Type de défauts	In_{Cu}	V_{Se}	Cu_i	In_{Se}	Se_{Cu}	In_i
Energies de formation (eV) →	1.4	2.4	4.4	5	7.5	9.1
Références	Niveaux d'énergies (meV)					
[19]	35-45		55	95	50-60	70
[23]	25					
[19]		65-70				
[24]		60-80				
[25]	10	7-10				
[26]		70				
[16]	12	75				
[27]		60-80				
[28]	160	80				
[29]		60				

Les propriétés électriques du CIS varient beaucoup avec la composition. Le type de conductivité peut être modifié en agissant sur les rapports Cu/In et $\text{Se}/(\text{Cu} + \text{In})$. On note de façon générale que les couches riches en Cu sont de type p, alors que les couches riches en In sont de type n et présentent des résistivités élevées (1-10 Ωcm). Mais la conductivité dépend aussi de la nature des défauts intrinsèques. Les défauts les plus probables correspondant aux énergies de formations les plus faibles, en se basant sur l'énergie de formation calculée par Neumann [15] pour le CuInSe_2 résumées dans le

tableau (II.3).

(b) type accepteur ($E - E_c$)

Type de défauts	Cu_{In}	V_{Cu}	V_{In}	Se_{In}	Cu_{Se}	Se_i
Energies de formation (eV)	1.5	2.6	2.8	5.5	5.7	22.4
Références	Niveaux d'énergies (meV)					
[19]	30-50-60	30-45	40-85	85		
[23]	25	45				
[20]		40				
[24]		40				
[25]	40		90			
[25]			35		98-100	
[26]		40		80		
[16]			38			
[27]			40			
[28]			40			
[29]			20			

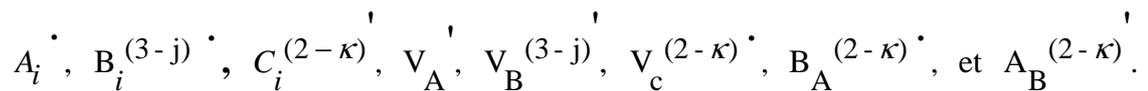
Tableau II.3 : Nature des défauts intrinsèques d'après Neumann [15].

Défauts intrinsèques	Energie de formation (eV) (eV)	Type de défauts
In _{Cu}	1.4	donneur
Cu _{In}	1.5	accepteur
V _{Se}	2.4	donneur- accepteur ^a
V _{Cu}	2.6	accepteur
V _{In}	2.8	accepteur
Cu _i	4.4	donneur
In _{Se}	5	donneur
Se _{In}	5.5	accepteur
Cu _{Se}	7.5	accepteur
Se _{Cu}	7.5	donneur
In _i	9.1	donneur
Se _i	22.4	accepteur

^a Accepteur dans le modèle de liaison covalente

II.6.2 Formation de défauts selon l'état de charge des constituants

Si l'état de charge des constituants des composés ternaire est considéré, les défauts intrinsèques qui sont susceptible d'être formés dans le composé du type A^IB^{III}C^{VI}₂ sont [22] :



avec (j= 0, 1 et 2 ; $\kappa = 0$ et 1) ; \bullet individuellement positif et \prime individuellement négatif.

Suivant ce modèle les déviations dans la composition des ternaires semiconducteurs du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ sont décrites par les deux paramètres ΔX et ΔY qui peuvent être exprimés en fonction des concentrations partielles [22].

D'après Groenink et Janse [22], il peut y avoir neuf états de charge positive et neuf états de charge négative. En les regroupant, cela nous permet d'avoir 81 défauts actifs.

II.6.3 Formation de paires de défauts

Les premières estimations d'après Zhang et ses co-équipiers [28] prouvent que la paire de défauts $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^+)$ dans le composé CuInSe_2 a une énergie de formation faible favorisant la formation des lacunes de Cu (V_{Cu}) aussi bien que les interactions attractives entre V_{Cu}^- et In_{Cu}^+ .

II.6.4 Exemples d'échantillons ayant des écarts dans la composition

Des différences significatives ont été observées sur les spectres de photoluminescence effectués à la température de 4 °K en fonction des compositions des échantillons selon qu'ils soient riches en Cu ou en In. Les échantillons riches en Cu sont peu luminescents et présentent généralement deux bandes d'émission distinctes alors que pour les échantillons riches en In, une très large bande d'émission est observée avec un déplacement du maximum vers les hautes énergies d'autant plus notable que l'on se rapproche de la composition correspondant à CuIn_3Se_5 [29].

II.6.4.1 Exemple d'un échantillon de composition stoechiométrique

Pour les échantillons quasi-stoechiométriques, on observe dans le diagramme de bande d'énergie de la Figure (II.4) deux types de défauts. L'un est observé à 0.935 eV et un autre à 0.995 eV. Ce défaut disparaît lorsque la composition en Cu augmente, cette émission est certainement liée à une lacune de Cu (V_{Cu}) introduisant un niveau accepteur à 45 meV de la bande de valence (Figure II.4).

Quand au premier défaut, il présente une largeur d'environ 60 meV, qui peut correspondre à la recombinaison d'une paire donneur – accepteur pouvant être la transition $(\text{In}_{\text{Cu}} - \text{Cu}_{\text{In}})$, qui sont les défauts dominants [28] pour des écarts à la molécularité (ΔX) et à la stoechiométrie (ΔY) quasiment nuls. En supposant qu'un

gap de l'ordre de 1.04 eV à une température de 4.2 K, les niveaux d'énergies pourraient être alors de 45 meV ($\text{BC} - \text{In}_{\text{Cu}}$) et 60 meV ($\text{Cu}_{\text{In}} - \text{BV}$).

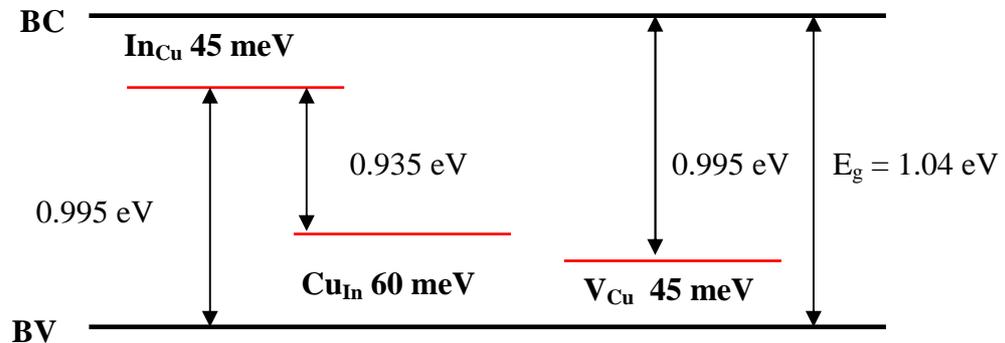


Figure II.4 : Diagramme de bande d'énergie d'un échantillon quasi stoechiométrique [28].

II.6.4.2 Exemple d'un échantillon riche en Cu

Les couches minces riches en Cu ont une conductivité de type p très forte, les défauts dominants sont probablement Cu_{In} , V_{Se} , Cu_i . Ces défauts sont attribués d'une part à une transition $\text{Cu}_i - \text{BV}$, et d'autre part à des transitions de type donneur – accepteur, respectivement, $\text{Cu}_i - \text{Cu}_{\text{In}}$ et $\text{V}_{\text{Se}} - \text{Cu}_{\text{In}}$. Ces transitions sont représentées sur le diagramme de bande d'énergie (Figure (II.5)).

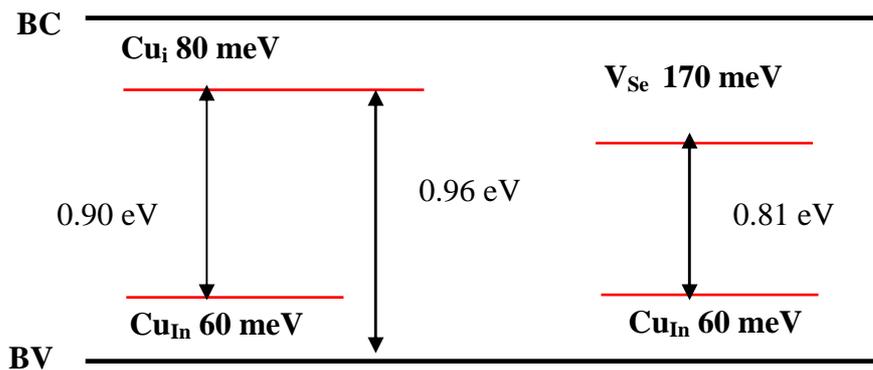


Figure II.5 : Diagramme de bande d'énergie d'un échantillon riche en Cu 31 % Cu, 20% In et 49 % Se [28].

II.6.4.3 Exemple d'un échantillon riche en In

Lorsque la composition devient riche en In, la bande d'émission se décale vers les hautes énergies. Le défaut déjà observée pour des compositions quasi-

stoéchiométriques est présent de nouveau à 0.995 eV. Le défaut à 0.950 eV (Figure (II.6)) est certainement dû à une transition d'un niveau donneur tel que In_{Cu} (45 meV) vers un niveau accepteur V_{Cu} (45 meV) avec sa réplique phonon observée à 0.923 eV. Le défaut à 0.90 eV pourrait correspondre à une transition d'un niveau donneur In_i (95 meV) vers un niveau accepteur V_{Cu} , la réplique de phonon est observée à 0.874 eV. Le défaut détecté à 0.988 eV est certainement lié aux défauts associés à des phases riches en In.

Les transitions que nous avons mises en évidence sont représentées sur le diagramme de bande d'énergie (Figure II.6).

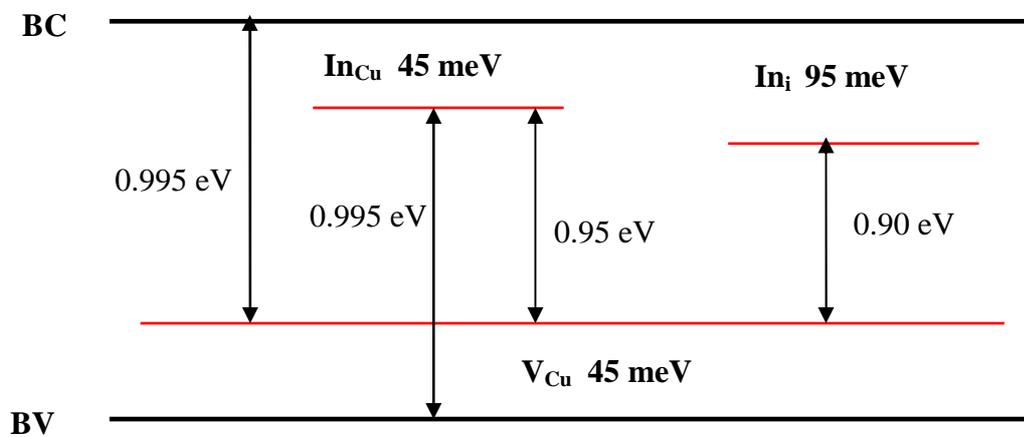


Figure II.6 : Diagramme de bande d'énergie d'un échantillon riche en In
composition : 14 % Cu, 31% In et 55 % Se [28].

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre on a revu les propriétés physiques du semiconducteur ternaire CuInSe_2 , certaines de ces propriétés nous seront très utiles dans la simulation et dans l'étude des spectres que l'on a mesuré. On a aussi étudié les différents modèles publiés jusqu'à maintenant pour comprendre la formation des défauts intrinsèques dans ce type de composé. Nous avons mis en évidence à l'aide des spectres de photoluminescence mesurés à partir de couches minces de CuInSe_2 l'effet de la composition du matériau sur la formation de défauts.

Références II

- [1] A. Zegadi, 'Photoacoustic Study of Single Crystal', thèse de PhD, Université de Salford (Grande Bretagne), 1992.
- [2] H.W. Schock, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, 34 (1994) p.19.
- [3] J.E. Jaffe and A. Zunger, 'Theory of the Band-Gap Anomaly in ABC_2 Chalcopyrite Semiconductors', Phy. Rev. B 29 (1984) p. 1882.
- [4] L.S. Palatnik and E.I. Rogocheva, soviet Phy. Dokl. 12 (1967) p. 503.
- [5] B. R. Pamplin, Journal de Physique, Colloque C3, supplément au n 9, Tome 36:C3 (1975) 53.

- [6] R.D. Tomlinson, 'Growth and Properties of Single Crystals of CuInSe_2 ', Solar Cells 16 (1986) p. 26.
- [7] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, 'Growth of Bridgman Ingots of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ for Solar Cells', Thin Sol. Films 481 (2005) p. 42.
- [8] G. Massé, L. Yarzhan and K. Djessas, 'Préparation et Etude des Couches Minces de CuXY_2 pour applications en cellules solaires', J. Phys. III. (France) 3 (1993) p. 2087.
- [9] P.Gallou, 'Mise en Oeuvre de Différents Processus de Dépôts MOCVD pour Croissance de Matériau Photovoltaïque CuInSe_2 ', Thèse d'état, Université Montpellier (France), 1997.
- [10] M.C. Artaud, Thèse d'état, Université de Montpellier, 1994.
- [11] F. Ouchen, Thèse d'état, Université de Montpellier, 1996.
- [12] H. Neumann, 'Optical Properties and Electronic Band Structure of CuInSe_2 ', Solar Cells 16 (1986) p. 317.
- [13] H. Neumann and R.D. Tomlinson, Sol. Stat. Commun. 57 (1986) p. 591.
- [14] Henry Mathieu, 'Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques', 4^e édition, Dunod, 2001.
- [15] H. Neumann 'Influence of Intrinsic Defects of the Electrical Properties of $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}_2$ Compounds', Cryst. Res. Technol. 18 (1983) p. 483.
- [16] C. Rincon, C. Bellarbarba, J. Gonzalez and G. Sanchez Perez, Solar Cells 16 (1986) p. 335.
- [17] P. W. Yu, J. Appl. Phys. 47 (1976) p. 677.

- [18] S. Blunier, A.N. Tiwari, K. Kessler, H. Zogg, M. Dobeli and M. Filzmoser, Proc. 1st World Conference on Photovolt. Energy Conversion, Waikoloa, IEEE, New York, (1994) p. 242.
- [19] P. Migliorato, J.L. Shay, H.M. Kasper and S. Wagner, J. Appl. Phys. 46 (1975) 1777.
- [20] F.A. Abou Elfotouh, H. Moutinho, A. Bakry, T.J. Coutts and L.L. Kazmerski, Sol. Cells 30 (1991) p.151.
- [21] R.A. Mickelsen, W.S. Chen, Y.R. Hsiao and V.E. Lowe, IEEE Trans. Electron. Devices 31 (1984) p. 542.
- [22] J.A. Groenik and P.H. Janse, Z. Phy. Chem 110 (1978) p. 17.
- [23] Tseng et al, J. Cryst. Growth 150 (1995) p. 1206.
- [24] H. J. Von Bardeleben, 'Selenium self- diffusion study in the 1-3-6₂ semiconductor: CuInSe_2 ' J. Appl. Phys. 56(2), 15 July (1984) p. 321.
- [25] H. Neumann, Seminar, Centro de Estudios de S.C, Université de los Andes Merida Venezuela, (1984).
- [26] P. Lang, H. Neff, M. Fearheiley and K.J. Bachmann, Physical Review B, 31 (1985) p. 4074.
- [27] S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, O. Hellman, J.P. Fons, A. Obara, Y. Okada, R. Shioda, H. Oyanagi and T. Kurafugi, J. Cryst. Growth 150 (1995) p. 1201.
- [28] S. Zott, K. Leo, M. Ruckh and H.W. Schock, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) p. 1144.
- [29] J. Krustok, J. Madasson, K. Hjelt and H. Callan, Solid State Commun. 94 (1994) p. 88.

CHAPITRE III

Simulation SRIM

Dans la poursuite du développement des cellules photovoltaïques à base des couches minces efficaces, l'industrie et la communauté photovoltaïque de recherche ont étudié divers semiconducteurs afin de réaliser des réductions des coûts par des améliorations des processus de fabrication. Des études ont été réalisées quant à l'exploitation à long terme des cellules photovoltaïques utilisées dans les applications terrestres et dans l'espace ainsi que les endommagements induits par des radiations. Au cours de ces dernières années la matière semiconductrice ternaire CuInSe_2 (CIS) est devenue un matériau important dans les dispositifs photovoltaïques [1].

Ces dispositifs à base de CIS sont particulièrement de haute résistance aux endommagements de rayonnement et montrent peu de sensibilité à la dégradation à long terme [2]. En conséquence il y a une grande importance sur les propriétés physiques de CIS irradié par des ions [3-4] afin d'essayer de comprendre pourquoi ces dispositifs montrent les niveaux exceptionnels de dureté aux rayonnements. Il a été observé que l'implantation ionique induit des changements cruciaux aux caractéristiques électriques [5] des matériaux. Des tentatives récentes ont été faites pour passiver les états extérieurs par l'implantation de proton [6]. Jusqu'à maintenant il n'y a aucun compte rendu dans la littérature sur les effets de l'implantation des ions lourds sur la morphologie de la région proche à la surface. Un de nos objectifs dans cette étude est d'analyser les effets produits par l'implantation d'ions de l'Oxygène dans le composé CuInSe_2 . Les effets internes produits suite à l'implantation ont été simulés en utilisant le logiciel **SRIM**. Cet outil de simulation est le plus utilisé dans ce genre d'étude.

III.1 Introduction

Quand un ion chargé rapide pénètre dans un solide, il cède progressivement son énergie au milieu traversé via deux processus d'interaction différents avec les éléments de la cible. Ses processus de pertes d'énergie dépendent essentiellement de la vitesse (v_1) de la particule incidente et de sa nature. Afin de pouvoir relier directement les énergies cinétiques des ions avec leur vitesse, nous exprimerons l'énergie cinétique en $\text{MeV} \cdot \text{Å}^{-1}$. L'énergie cinétique est ainsi la même pour des ions ayant la même vitesse [10].

Le ralentissement de l'ion résulte des deux processus suivants [9] :

- des collisions élastiques sur les atomes de la cible. L'énergie cinétique totale est conservée et la trajectoire de l'ion est modifiée comme représenté dans la figure (III.1).

- des collisions inélastiques. Elles font intervenir les électrons de l'ion incident, ainsi que ceux de la cible, et ont pour effet l'ionisation et/ou l'excitation des partenaires de collision.

A grande vitesse, les collisions élastiques ne contribuent pas de façon prépondérante à la perte d'énergie de l'ion, par contre, pour des vitesses faibles, ces collisions ne sont plus négligeables [10].

Si le solide irradié possède une épaisseur suffisante, l'ion est arrêté dans le solide, il s'agit de l'implantation ionique. Dans tous les cas, le passage de l'ion entraîne la création d'un certain nombre de défauts dans le matériau irradié. Ces défauts sont issus des chocs nucléaires entre l'ion et les atomes cibles. Ils résultent notamment des cascades de collisions. Les processus de création défauts par chocs inélastiques sont plus complexes [10].

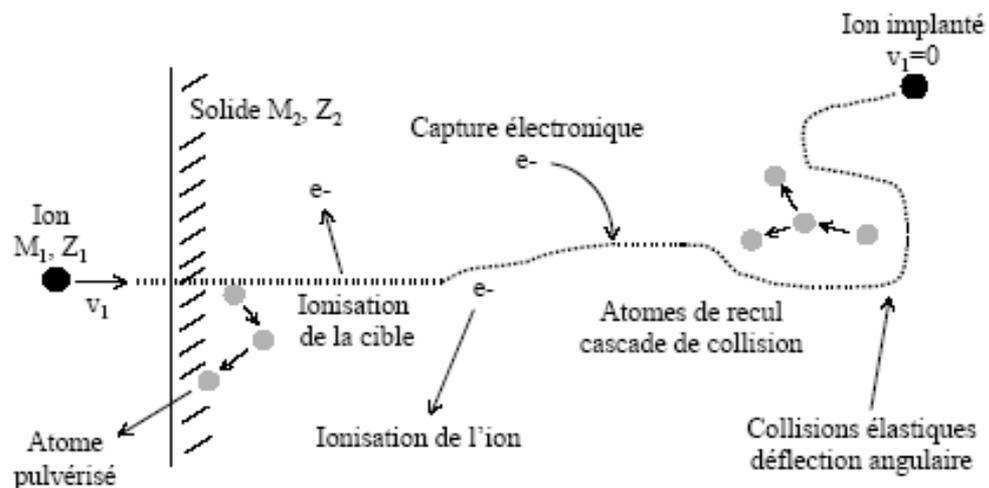


Figure III.1 : Les différents processus d'interaction d'un ion dans un solide.

III.2 Avantages et inconvénients de l'implantation ionique

Les principaux avantages de l'implantation ionique sur toute autre technique d'introduction d'impuretés sont les suivants [10] :

- La distribution en profondeur des impuretés implantées dans un substrat est facilement contrôlée par l'énergie de faisceau d'ions.

- L'implantation ionique est une méthode à basse température. Le profil d'implantation est contrôlé de façon précise et l'influence d'impuretés non désirées à la surface est considérablement réduite.
- Elle permet également de dépasser la solubilité limite et d'introduire des impuretés qui ne pourraient pas être introduites par d'autre méthode (diffusion, épitaxie).
- Les machines d'implantation peuvent être utilisées pour un grand nombre de dopants et elles peuvent facilement être automatisées.

Cette technique a aussi des inconvénients parmi lesquels on trouve [7- 8] :

- Le bombardement avec des ions lourds produit le dommage de radiation, qui est généralement indésirable à cause des changements qu'ils provoquent dans les propriétés électriques des semiconducteurs. En outre, la plupart des atomes dopants ne restent pas après l'implantation, sur les sites angulaires de la maille et sont donc électriquement non actifs,
- Le dopage par l'implantation est limité aux couches proches de la surface. Bien que de grandes profondeurs de pénétration puissent être atteintes par des tensions d'accélération élevées, les propriétés électriques des couches ainsi produites demeurent insatisfaisantes.

III.3 L'implanteur

III.3.1 Introduction

L'implantation ionique fournit un faisceau d'ion focalisé, énergétique et pur. Les impuretés à ioniser sont introduites sous forme de gaz dans une chambre située à une extrémité du système. Les électrons émis par un filament (cathode viennent de frapper les atomes du gaz et aussi les ioniser). Des champs magnétiques et électriques confinent le plasma et font croître le rendement d'ionisation. Un champ électrique est appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation permet l'extraction des ions. Ce faisceau ionique traverse ensuite un champ magnétique, une seule masse ionique et une seule énergie. Ainsi purifier, le faisceau d'ions est focalisé puis accéléré jusqu'à des énergies comprises entre 10 keV et 500 keV. Avant que les ions ne frappent la cible, un système de déflexion électrostatique permet de supprimer les atomes neutres et homogénéiser le faisceau sur une certaine profondeur, ainsi un faisceau d'ion homogène frappe la cible et il suffit de compter le nombre de charge arrivant sur cette cible pour déterminer la dose d'ions implantés.

Pour résumer cette description simple, on peut dire qu'un implanteur d'ions est une machine qui fournit des ions :

- D'une seule masse (M),
- D'une seule énergie bien précise (E),
- A une dose bien déterminée (ϕ).

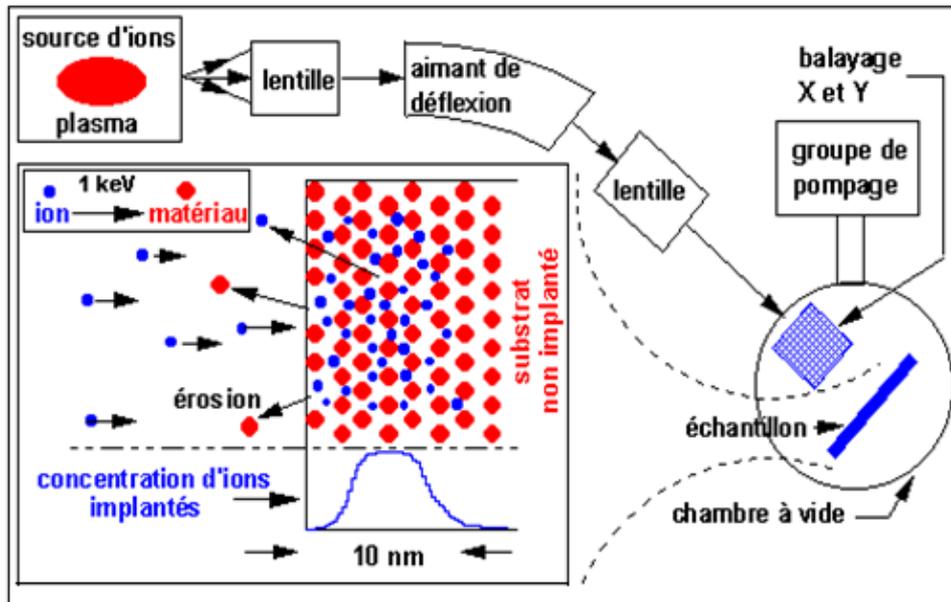


Figure III.2 : Schéma simplifié d'un implanteur d'ion avec une illustration du comportement des ions implantés.

Les machines implanteurs d'ions sont principalement constituées d'une source d'ions, de systèmes d'extraction et d'accélération des ions formés, d'un système magnétique analyseur de masse, d'un dispositif de balayage de la cible par les ions et d'une chambre de la cible. Toutes ces fonctions sont pilotées par un système de commande externe. L'implanteur est aussi doté d'un dispositif d'alimentation en haute tension et courant. Le schéma de principe de l'implanteur est représenté sur la figure (III.2)

III.3.2 Les sources d'ions

Tout processus qui transmet à un atome une énergie supérieure au premier potentiel d'ionisation peut produire des ions positifs. La méthode la plus commune pour la transmission d'énergie est au moyen de la décharge électrique dans un environnement gazeux d'atomes choisis. Si on arrache deux électrons de l'atome, et on produisant un ion à double charge positive, on fournit alors le double de l'énergie pour une tension donnée de l'accélérateur.

Le rendement cependant, est considérablement réduit et la plupart des machines fonctionnent avec des sources qui produisent en majorité des ions à une seule charge positive. Pour produire le courant requis, on a souvent besoin d'une décharge de plasma, et comme il est connu, le plasma est une chose difficile et instable à contrôler, il est également plus difficile d'extraire notre ion choisi à partir d'un plasma sans le perturber.

Plusieurs sources d'ions sont développées à partir de source d'ions à gaz et utilisent des atomes qui sont issus de vaporisation d'un solide dans un four (sputtering) ou à partir de composé ayant une haute pression de vapeur qui est dissocié dans la source pour fournir des ions requis libres. [10]

Pour l'implantation de l'oxygène, un séparateur d'ions isotopes utilisant une source du type FREEMAN est employé. Celui-ci appartient à l'université de Salford (Grande Bretagne). Il est constitué de :

La source d'ion peut être de différents types, mais elle est généralement constituée d'une chambre à décharge dans laquelle un plasma est entretenu par une excitation électrique appliquée à partir d'une cathode en forme d'hélice baignant dans un champ magnétique de confinement.

Un gaz approprié est introduit dans cette chambre. Ce gaz est constitué de l'espèce d'atomes à ioniser pour l'implantation. Sous l'action de l'excitation électrique, ce gaz s'ionise. Les ions subissent un confinement et une accélération vers l'ouverture de sortie de la source et atteignent l'analyseur de masse.

Différents types de composés solides peuvent être utilisés dans la source en chargeant alors dans un petit creuset de carbone qui est déplacé à l'intérieur à un gradient de température de la chambre de la source par un mouvement externe d'une tige en acier (chargeur arrière) qui est connecté au creuset par l'intermédiaire d'un isolateur fait d'une tige en alumina. Les vapeurs corrosives peuvent être dégagées à travers la ligne de gaz et extérieurement contrôlés à l'aide d'une valve de fuite (de taux à faible flux).

III.3.3 L'analyseur de masse

Le faisceau d'ions issu de la source passe à travers un système magnétique. Ce système est aimant ayant un rayon de courbure bien déterminé. Il permet de dévier les ions de leurs trajectoires selon le rapport de la charge de l'ion à sa masse. Seuls les ions possédant le rapport q/m choisi sont transmis vers le système d'accélération et de mise en

forme du faisceau d'ions. Toutes les autres espèces d'ioniques suivent des trajectoires différentes et s'éloignent de l'axe de l'implanteur et finissent par être stoppées.

Le système constitué par la source et l'analyseur de masse est posé sur un support bien isolé électriquement.

III.3.4 Chambre de la cible

La chambre de la cible est de forme cubique fabriquée en acier (creux) dans laquelle se trouve un support d'attache pour les échantillons plats ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) qui peut être refroidi ou chauffé.

Dans la chambre d'implantation, le vide secondaire est au maximum de 10^{-7} mbar afin de limiter toute contamination du matériau en cours d'implantation. Cette chambre d'implantation est équipée d'un système automatisé pour contrôler la cible à implanter et mesurer le courant d'implantation. Il faut noter que selon le type d'implanteur, soit la cible est fixe et le faisceau balaye la surface, soit le faisceau est fixe et la cible est mobile.

Les échantillons sont montés sur le support à travers une serrure d'air qui est ramenée à la pression primaire ($\approx 5 \cdot 10^{-2}$ Torr) avant ouvrir la valve de la porte du chargeur.

III.4 Simulation de Monte - Carlo : SRIM - Application au CuInSe_2

La méthode de Monte-Carlo est basée sur la simulation des trajectoires de particules individuelles à travers leurs collisions successives avec les atomes de la cible. Les collisions nucléaires et électroniques sont calculées de façon indépendante, et la sommation des pouvoirs d'arrêt est faite sur un nombre N de trajectoire (en général $N > 1000$). Chaque ion arrive à la surface de matériau avec une énergie, une position et une direction données. L'ion change ensuite la direction à chaque collision nucléaire, et il suit un chemin supposé rectiligne de longueur L_d entre les deux chocs élastiques. Les pertes d'énergie subies le long de ce chemin sont alors entièrement dues aux collisions inélastiques électroniques. L'histoire de la particule se termine lorsque son énergie descend au dessous d'une valeur spécifiée au préalable.

L'approche numérique consiste à discrétiser la cible en tranches élémentaires d'épaisseurs Δx , et à effectuer ensuite une sommation le long du chemin parcouru.

SRIM (Stopping and Range of Ion in the Matter) est basé sur la méthode de Monte - Carlo. SRIM c'est un groupe de programmes dédiés aux calculs des pertes d'énergie et du

parcours des particules chargées dans la matière. Initialement créé en 1983 par J.F. Ziegler et J.P Biersack [11], la dernière version de ce programme date de 2013. Le calcul de transport dans un matériau se base sur le programme **TRIM** (Transport of Ion in the Matter) dont la dernière version date de 1998. TRIM accepte une définition de cible selon une géométrie en couches parallélépipédiques successives. Un dictionnaire complet de matériaux composés programmés est disponible.

L'utilisateur peut choisir entre plusieurs modes de calcul lors des simulations TRIM :

- Un calcul condensé (rapide) qui permet de prendre en compte l'effet global d'un pas dans la cible sur la trajectoire de particule.
- Un calcul détaillé, où chaque collision va être simulée. Ce type de simulation est envisageable dans le cas de cible minces. Néanmoins, la nécessité de simuler le parcours d'un nombre important des particules pour obtenir des distributions implique des temps de calculs relativement long. Des simulations condensées sont alors indispensables.

III.4.1 Résultats de simulation et discussion

On simule les effets de l'irradiation du semiconducteur ternaire CuInSe_2 par des ions d'oxygène à partir de **SRIM – 2013**. Les simulations ont été effectuées pour un certain nombre d'ions d'oxygène, dans notre cas on a pris $N=5000$, dans une structure cristalline de CuInSe_2 prenant en compte une densité massique 5.77g/cm^3 . L'énergie d'implantation que l'on a considérée est de 40 keV suivant un angle d'incidence de 0° . Dans les ternaires les masses et les charges de chaque atome constituant la maille élémentaire, sont différentes. Ainsi la section efficace de collision et donc l'énergie transmise et la distance de déplacement de chaque élément du matériau cible sera donc propre à chaque atome de la maille.

III.4.1.1 Distributions des atomes du substrat (recoil atomes) :

Chaque fois qu'un ion d'oxygène subit une collision nucléaire avec les atomes de cible (CuInSe_2), une partie de son énergie initiale est transférée au noyau de l'atome – cible. Si la valeur de cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de ce dernier, celui-ci quitte son site et se déplace dans le matériau, constituant à son tour un projectile. Ainsi que chaque ion incident peut provoquer un déplacement de plusieurs atomes cibles au cours d'une trajectoire : c'est l'effet de recul. Dans notre cas on remarque que le

déplacement des atomes est limité à une région très proche à la surface. La figure (III.3) donne une représentation de la distribution des atomes déplacés pour chaque élément constituant le matériau cible implanté.

Les distributions des atomes déplacés de cuivre et d'indium sont similaires. Le maximum de concentration se situe à une profondeur allant de 300 Å à 500 Å. La courbe présente un pic plus accentué que dans le cas des ions implantés.

La distribution des atomes déplacés n'est pas symétrique. Elle présente la même caractéristique de symétrie que celle des ions d'oxygène. On observe une croissance très rapides de la concentration près de la surface pour une profondeur allant jusqu'à 380 Å correspondant au pic de concentration de $2.9 \cdot 10^{22}$ atomes. cm^{-3} pour une dose de 10^{15} ions. cm^{-2} .

La concentration maximale en atomes déplacés (Cu, In, Se) est beaucoup plus proche de la surface que les ions implantés. Les ions implantés se répartissent beaucoup plus en profondeur que les atomes déplacés comme représenté dans la figure (III.4).

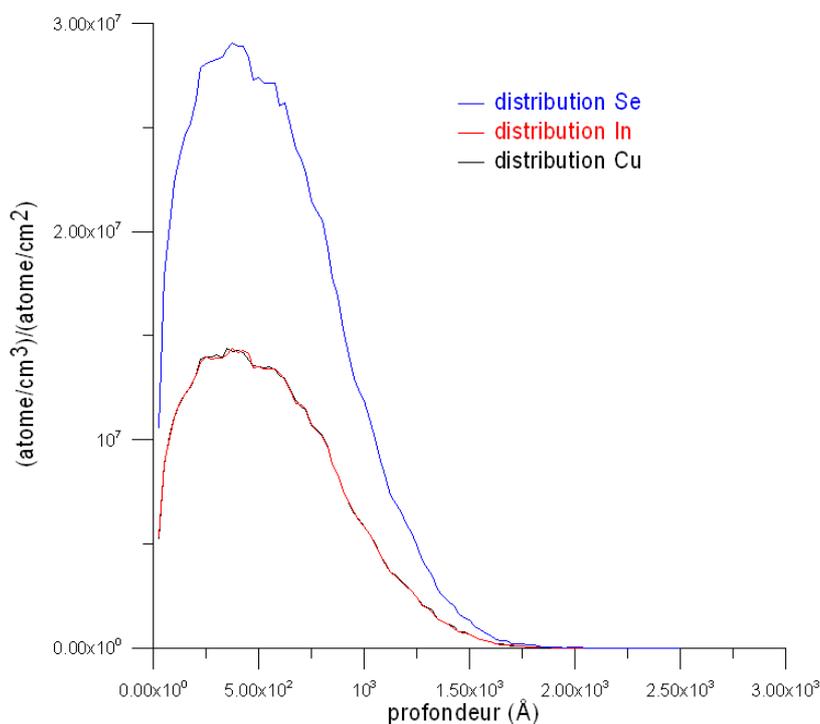


Figure III.3 : Distribution des atomes déplacés de Cu, d'In et de Se.

Au-delà de la profondeur de 1300 Å, la densité des atomes déplacés décroît très rapidement et devient nulle à la profondeur de 0.175 µm. Les effets de cette dose d'implantation d'oxygène à 40 keV sur la structure monocristalline du CuInSe₂ sont beaucoup plus accentués dans la zone allant de 300 Å à 500 Å.

Pour le sélénium, on remarque que la densité d'atomes déplacés est beaucoup plus importante comparativement aux interstitiels de Cu et d'In de l'ordre de 55%. Plus en profondeur la concentration d'atomes déplacés de Se est plus grande que celle des atomes de Cu et d'In pour la même région. On note que 99% des atomes déplacés se replacent sur des sites substitutionnels alors seul 1% participent aux défauts. Dans notre cas la densité d'atomes déplacés restante est $2.9 \cdot 10^{20}$ atomes.cm⁻³ correspondant à un taux de défauts de 0.7% par rapport à la densité du substrat.

Les ions de d'oxygène peuvent produire une pulvérisation de la cible, le physique de pulvérisation est le déplacement des atomes proches de la surface de la cible. Quand une cascade donne à un atome de cible une énergie plus grande que l'énergie de liaison extérieure de cette cible, l'atome peut être pulvérisé [11].

III.4.1.2 Distribution des ions d'oxygène implantés dans le CuInSe₂ :

La distribution spatiale dans le plan transverse des particules du faisceau est de type Gaussienne. En effet, le processus de diffusion multiple peut être globalement vu comme une marche aléatoire. Les «ailes» de diffusion, dues à la diffusion simple, n'apparaissent que lorsque le faisceau d'ions traverse des matériaux de très faible épaisseur.

La forme de la distribution des ions implantés présente deux régions comme représenté dans les figures (III.4 et 5). La première zone près de la surface (à une faible profondeur) dans laquelle la densité des ions implantés croît très rapidement avec la profondeur de leur pénétration. Cette profondeur varie de 100 Å à 720 Å où se trouve le pic de la densité correspondant à $9.8 \cdot 10^{19}$ ions.cm⁻³ pour une dose d'ions d'oxygène implantés de 10^{15} ions.cm⁻². Au niveau de ce pic de concentration des ions on déduit le parcours projeté (mean projected range) $R_p = 744.7$ Å, le parcours latéral (latéral range) de 364.3 Å, le parcours radial (radial range) de 570.3 Å correspondants aux différentes déviations (écarts types) de 372 Å, 453.4 Å et 289.7 Å. Ces paramètres montrent que les ions, sous incidence normale à la surface du substrat, se répartissent beaucoup plus dans la direction latérale que radiale.

La deuxième région allant du pic de profondeur de 720 Å jusqu'à 1500 Å montre une décroissance moins rapide de cette densité correspondant au troisième moment le skewness de 0.2623 Å. Pour les profondeurs dépassant 2000 Å la densité des ions implantés devient très faible.

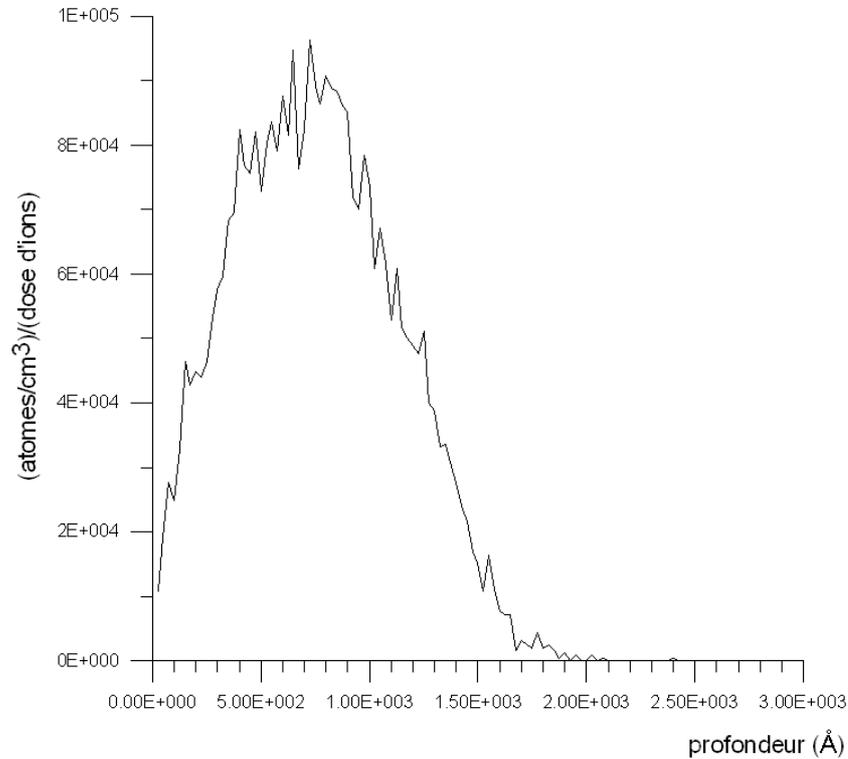


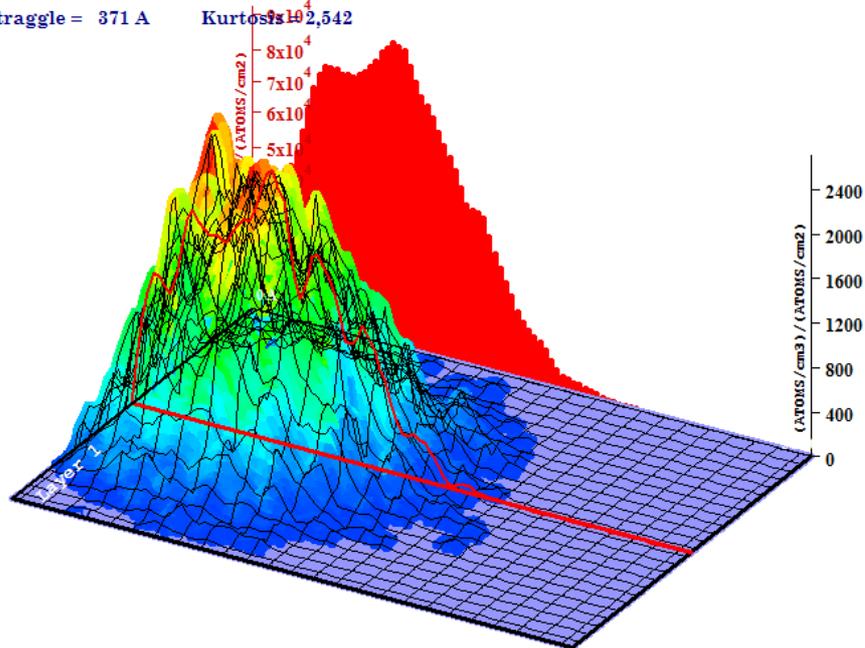
Figure III.4 : Distribution des atomes d'oxygène implantés dans le CuInSe₂.

Dans la zone allant de 500 Å à 1000 Å, la forme de la courbe de la densité des ions d'oxygène, au niveau du pic de la concentration, est assez pointu ou accentué, correspondant à un quatrième moment le kurtosiss de 2.5217.

La figure (III.5) donne une représentation à trois dimensions du profile de distribution des ions implantés. La répartition des ions O⁺ dans la direction latérale est plus significative que celle radiale. L'implantation s'est effectuée près de la surface. Chaque couleur représente une certaine densité de population d'ions.

Ion Distribution

Ion Range = 744 Å Skewness = 0,273
 Straggle = 371 Å Kurtosis = 2,542



Plot Window goes from 0 Å to 3000 Å; cell width = 30 Å
 Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

Ion = O (40, keV)

Figure III.5 : Distribution spatiale des ions O⁺ implantés.

III.4.1.3 Ionisation, Phonon

Dans le programme TRIM, l'énergie transférée à un atome cible (CuInSe₂) est analysée pour donner les résultats suivants l'ionisation induite par les atomes repoussés, le nombre de lacunes et d'interstitiels créés suite à une cascade de collisions transfèrent des énergies inférieures à E_d (énergie de déplacement), et qui produisent des phonons.

Dans la figure (III.6), l'énergie transférée par les ions O⁺ sous forme d'interactions avec les électrons des atomes du CuInSe₂, est concentrée près de la surface du substrat pour une profondeur allant de 0 à 10³ Å.

En contrepartie, l'énergie transférée par les atomes déplacés du substrat est beaucoup plus faible. On explique ce phénomène par le fait que les atomes déplacés entraînent des déplacements en cascades donc une interaction avec les noyaux des autres atomes comme on il apparait dans les figures (III.5 et 7). Un ion O⁺ peut déplacer un seul atome cible. Par contre un atome cible déplacé peut entraîner une cascades de déplacements. Ainsi l'interaction nucléaire est plus probable dans le cas des atomes déplacés que l'interaction électronique.

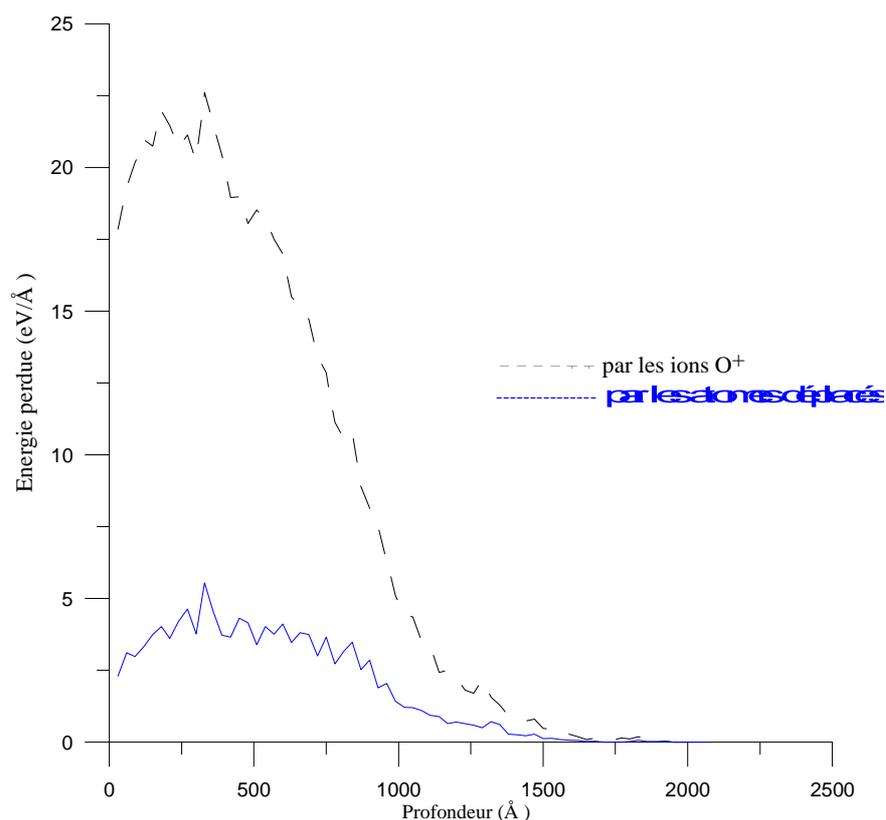


Figure III.6 : Energie transférée pour l'ionisation des atomes du CuInSe_2 .

III.4.1.4 Distributions des interstitiels

La figure (III.7) représente le nombre de sites vacants produits par ion par Å. Ces défauts correspondent aux sites correspondant aux atomes déplacés qui ne se sont pas replacés sur des sites substitutionnels. On fait remarquer que certains atomes déplacés se replacent sur des sites substitutionnels (soit en déplaçant un autre atome, soit en s'arrêtant sur un site substitutionnel libre).

La forme de la distribution des sites vacants suit la forme des atomes déplacés (interstitiels). Pour le Cu et l'In les deux courbes sont similaires. Le nombre max d'interstitiels correspond à la région allant de 250 Å à 500 Å. On observe un pic à la profondeur de 350 Å.

Les mêmes remarques que celles des courbes des sites vacants sont observées pour les interstitiels.

Le nombre max produit pour le Se est de 0.285 et pour le Cu et l'In il est de 0.14 correspondant à 50% de ceux du Se à cause du fait que dans maille élémentaire le nombre d'atomes de Se est le double de celui de deux autres éléments. La probabilité de collision est plus importante pour un atome de Se que pour un atome de Cu ou d'In.

Puisque 1% seulement de ces interstitiels va subsister alors pour une dose d'oxygène de 10^{15} ions cm^{-2} , il ne restera que $0.285 \cdot 10^{13}$ sites vacants stables par cm^2 par Å donc une densité de $0.285 \cdot 10^{21}$ sites vacants stables cm^{-3} . Donc le taux de sites vacants est de 0.69%. L'endommagement est assez faible.

La figure (III.7) en vert représente le nombre de chocs primaires (chocs primaires entre ions et atomes du substrat). On remarque que le maximum est de 0.05, donc les interstitiels sont surtout produits par les chocs en cascades des atomes déplacés.

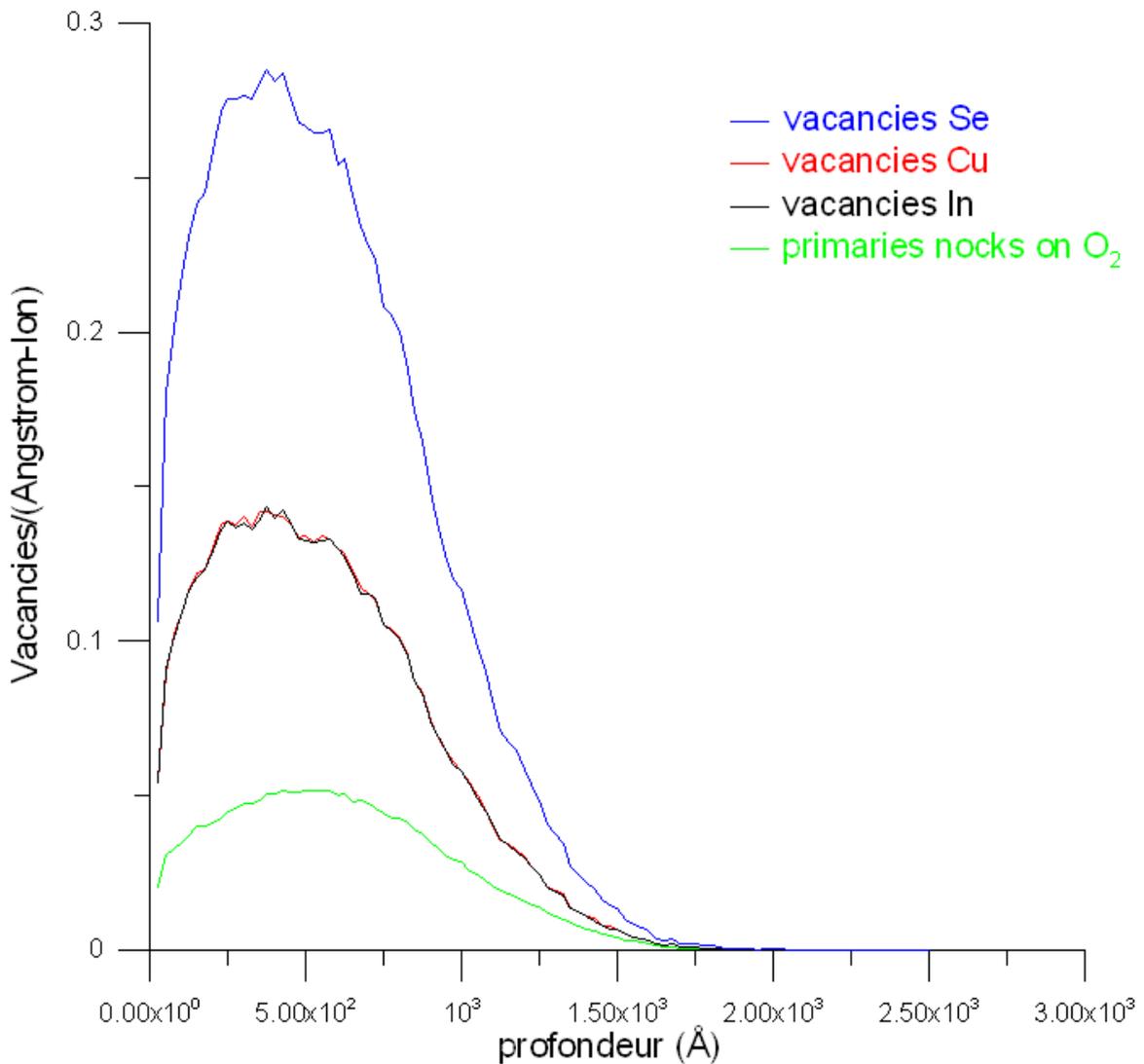


Figure III.7 : Distribution des interstitiels de Cu, d'In et de Se.

III.4.1.5 distribution des ions implantés de néon

On présente dans les figures (III.8) et (III.9), une analyse comparative de l'implantation des ions de néon à celle de l'oxygène. Les paramètres d'implantation sont identiques à ceux de l'oxygène.

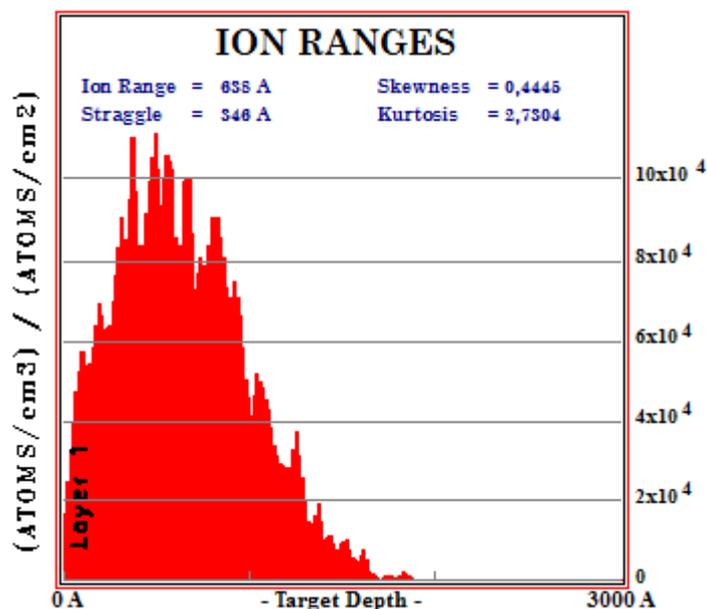


Figure III.8 : Distribution des ions implantés de Ne dans le cuInSe₂.

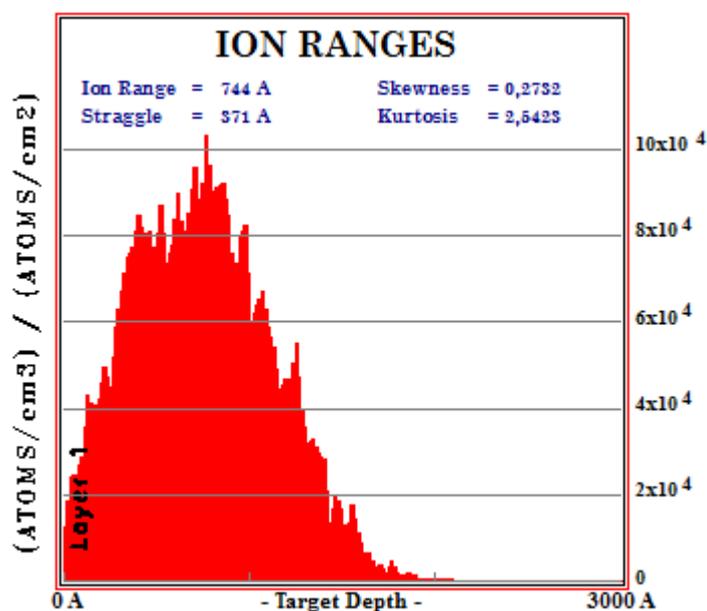
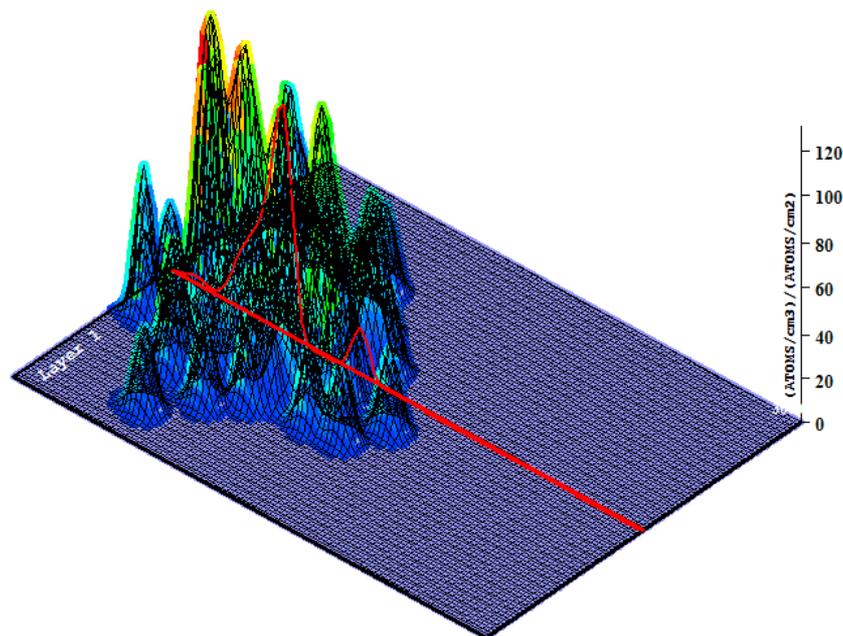


Figure III. 9 : Distribution des ions implantés d'Oxygène dans le cuInSe₂.

Ion Distribution

Ion Range = 634 Å Skewness = 0,451
 Straggle = 341 Å Kurtosis = 2,810



Plot Window goes from 0 Å to 3000 Å; cell width = 30 Å
 Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

Ion = Ne (40, keV)

Figure III.10 : Distribution spatiale des ions O+ implantés.

Tableau III.1 Paramètres de la distribution des ions implantés dans le CIS.

	Rp (Å)	ΔR_p (Å)	Skewness (γ)	Kurtosis (β)
O ⁺	744	571	0,2732	2,5423
Ne ⁺	635	346	0,4445	2,7304

L'analyse des résultats de simulation SRIM indiqués dans le tableau (III.1) montre que:

- Les ions d'oxygène pénètrent beaucoup plus en profondeur que ceux du Néon.
- L'écart-type est plus important pour les ions O+. On explique ce phénomène par le fait que l'oxygène s'implante plus en profondeur que le néon. Ainsi les fluctuations autour du parcours projeté R_p seront plus significatives dans les mêmes conditions d'implantation.
- Le Skewness γ indique une bonne symétrie de la distribution des ions O+ comparativement au néon voir les figures (III. 8 et 9).
- Concernant l'aplatissement au niveau du pic de la courbe de la distribution des ions, il est similaire pour les deux types d'ions.

- Dans les figures (III.5 et III.10), on trouve que la distribution des ions d'oxygène en volume est beaucoup plus significative et plus uniforme que celle des ions de néon.

III.5 Etude photoacoustique

La SPA est capable de détecter les désordres cristallins même aux doses inférieures à 10^{12} ion/cm². Jusqu'à nos jours, il y a peu de données dans la littérature reliant les effets de l'implantation ionique sur les propriétés optiques de CuInSe₂, c'est probablement dû à la difficulté de séparer la contribution d'absorption de la couche implantée de celle du substrat. A Zegadi et ses co-équipiers [12] ont montré l'utilité de la technique PA pour l'étude de l'absorption des échantillons implantés à différentes doses et à différentes énergies. D'après leurs travaux il serait utile de séparer l'absorption de la couche implantée de celle du substrat. Ceci permettra de suivre l'évolution des défauts par rapport aux originaux après l'implantation d'un certain ion. Récemment A. Zegadi et ses co-équipiers [13] ont montré l'utilité de la SPA dans l'étude de l'effet de l'implantation de l'oxygène dans le semiconducteur CuInSe₂.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a examiné les différents paramètres qui lient la technique de l'implantation ionique. On a étudié le parcours des ions de xénon dans le composé CuInSe₂. Enfin, on a simulé la distribution des ions d'oxygène dans la cible de CuInSe₂ avec le logiciel de simulation SRIM -2013.

Références III

- [1] A. Rockett et al., Thin Solid Films 237 (1994) p.1.
- [2] G.A. Landis and A.F. Hepp, Proc, Europ. Space Power Conf., Florence (Italie), (1991)
- [3] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, M. Imanieh, R.D. Pilkington, A. Boodbarmo Hammachi, M.A. Slifkin and M.V. Yakushev, J. Electronic Mater. 20 (1991) p. 659.
- [4] C.A. Mullan, C.J. Keily, M.V. Yakushev, M. Imanieh, R.D. Tomlinson and A. Rockett, Inst. Phys. Conf. Ser. 134 (1993) p. 547.
- [5] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, G.A. Stephens, M. Imanieh, P.A. Jones, R.D. Pilkington, P. Rimmer, M.V. Yakushev and H. Neumann, 11th Europ. Conf. Photovolt. Sol. Energy, Montreux (Suisse), (1992) p. 791.
- [6] M.V. Yakushev, H. Neumann, R.D. Tomlinson, P. Rimmer and G. Lippold, Cryst. Res. Technol. 29 (1994) p. 417.
- [7] R.D. Townsend, J.C. Kelly et N.E.W. Hartly, 'Ion implantation, Sputtering and their Application', Academic Press, London, (1976).
- [8] W. Wesch, 'Ion Implantation in III-V Compounds', B68 (1992) p. 342.
- [9] Mihai Bogdan Lazar, 'Etude du Dopage par Implantation Ionique d'Aluminium dans le Carbure de Silicium pour la Réalisation de Composants de Puissance', Thèse INSA de Lyon Cegely, 2003.
- [10] Pierre-Noel Favennec, 'l'implantation Ionique pour la Microélectronique et l'Optique', Thèse d'état, Université de Sherbrooke (1993).
- [11] Ziegler and J.P. Piersack, SRIM 2013-26.
- [12] A. Zegadi, I.A. Al-Saffar, M.V. Yakushev and R.D. Tomlinson, Rev. Sci. Instrum. 66 (8) (1995) p. 409.
- [13] A. Zegadi, A. Bouloufa, M. Rouha, A. Messous, M.V. Yakushev and R.D. Tomlinson, 17^{eme} Europ. Photovolt. Solar Energy Conf, Munich (Allemagne) (2002) p. 1062.

CHAPITRE IV

Effet Photoacoustique dans les échantillons solides

IV.1 Introduction

La technique de la spectroscopie de photoacoustique (SPA) a témoigné un développement très important dans plusieurs directions lors de ces dernières années. Cette technique offre aux chercheurs des informations sur le spectre d'absorption de n'importe quel échantillon quelque soit sa forme (solide, liquide, gel et gaz...) [1].

Le principe de base de cette technique est le suivant : la lumière absorbée par un échantillon enfermé dans une cellule résulte en une expansion et une relaxation du gaz qui entoure l'échantillon qui se traduit par une libération de chaleur. Cette source de chaleur provoque les variations de la température et de la pression de la couche surfacique de l'échantillon. Ces changements en pression et en température peuvent être détectés par soit un mécanisme thermique ou acoustique ou les deux à la fois.

IV.2 Historique

L'effet photoacoustique, dénommé (EPA), a été découvert en premier lieu par Alexander Graham Bell [2] en 1880. L'actuel renouement avec la spectroscopie photoacoustique semble avoir commencé avec le travail de Kreuzer [3].

C'est dans son rapport à l'association américaine de l'avancement scientifique que Bell a présenté brièvement sa découverte sur l'effet photoacoustique dans les échantillons solides. Il lui a attribué le nom de 'photophone de Bell'. Les outils qu'il a utilisés reposaient sur un miroir à activation sonore, d'une cellule de sélénium et d'un récepteur téléphonique électrique.

Un certain nombre de publications sur des études utilisant le spectrophone par plusieurs chercheurs tel que Rayleigh [4] suivirent le travail de Bell. Puisque les lois de base de gaz étaient bien connues dans les années 1880, la situation pour les échantillons gazeux a été assez bien maîtrisée.

Durant les années qui ont suivi, la technique de photoacoustique a été complètement délaissée et remplacée par d'autres techniques optiques spectroscopiques. Ce n'est qu'à partir de 1930 qu'une série d'expériences sur des mélanges gazeux a été faite rendant l'analyse de gaz l'application la plus importante et la plus répandue de la photoacoustique (PA).

Pour des échantillons semiconducteurs plusieurs modèles théoriques tenant compte de l'effet de la durée de vie des porteurs de charge, du coefficient de diffusion et de la

transition non radiative sur le signal PA ont été proposés et dont le plus complet est celui de Sablikov et Sandomirskii [5].

IV.3 Instrumentation

La figure (IV.1) montre les principaux éléments que comprend un spectromètre photoacoustique, et qui sont :

1. Une source de radiation périodique (onde modulée ou à impulsion) dans la gamme spectrale d'intérêt.
2. Une cellule contenant l'échantillon.
3. Un moyen de détection du signal PA, 'un microphone'.
4. Un équipement de traitement du signal PA.

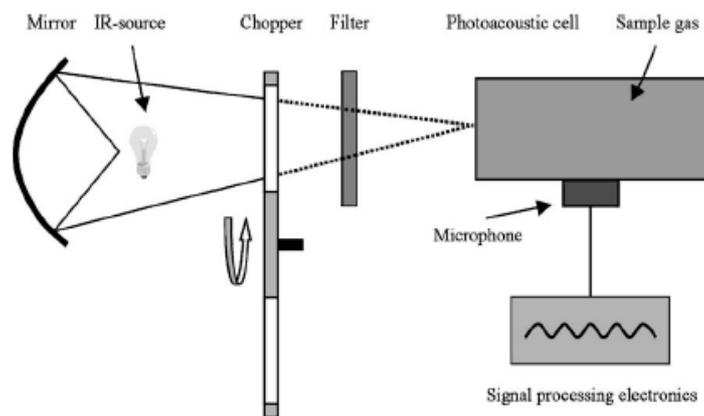


Figure IV.1 : Principaux éléments constituant le spectromètre PA [79].

IV.4 Modèle de Rosencwaig et Gersho ' Théorie – RG'

Selon le modèle de Rosencwaig et Gersho [6], la source principale du signal acoustique dans une cellule photoacoustique est produite par le flux de chaleur périodique transporté du solide vers le gaz lorsque ce solide est périodiquement chauffé par la lumière modulée. Seule une couche fine du gaz remplissant la cellule (0.2 cm pour une fréquence de 100 Hz, le gaz étant de l'air) est située à l'interface gaz-échantillon. Son principe de fonctionnement peut être vu comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détectée par le microphone.

IV.4.1 Equation de flux de chaleur

En considérant le cas d'une cellule de forme cylindrique (figure IV.2) ayant un diamètre (D) et une longueur L. En supposant que la longueur L est petite par rapport à la longueur d'onde du signal acoustique et le microphone doit avoir une sensibilité capable de détecter la pression produite dans la cellule [6].

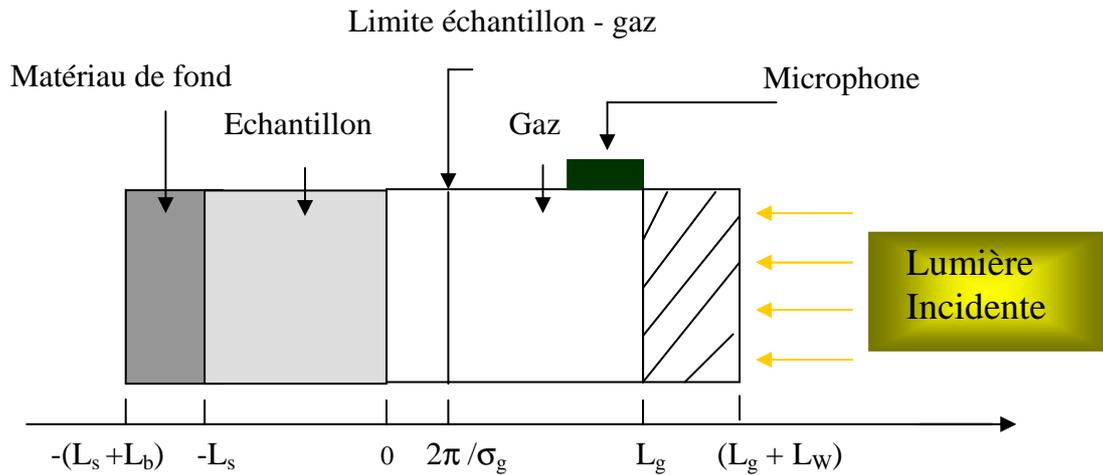


Figure IV.2 : La chambre cylindrique de l'échantillon.

L'échantillon est de forme cylindrique de diamètre D et d'épaisseur L_s . Celui-ci a sa face frontale exposée au gaz, et sa face arrière est tenue contre le matériau de fond de conductivité électrique négligeable.

On définit les paramètres suivants :

κ_i : la conductivité thermique du matériau i [cal/cm sec.°C].

ρ_i : densité du matériau i [g/cm³].

C_i : la chaleur spécifique du matériau i [cal/g °C].

$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i c_i}$: la diffusivité thermique du matériau i [cm²/sec]

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\beta_i}}$: le coefficient de diffusion thermique du matériau i [cm⁻¹]

$\mu_i = \frac{1}{a_i}$: la longueur de diffusion thermique du matériau i [cm]

i : peut prendre l'indice s, g ou b, représentant respectivement l'échantillon, le gaz et le matériau de fond.

ω : la pulsation de modulation du faisceau lumineux incident [rad/sec].

On utilise une source de lumière monochromatique, de longueur d'onde λ , sinusoïdale modulée avec une fréquence angulaire ω et incidente sur le solide avec une intensité :

$$I = (1/2) I_0 (1 + \cos \omega t) \quad \text{IV.1}$$

avec I_0 le flux lumineux monochromatique incident (W/cm^2). La densité de chaleur produite en un point x , due à l'absorption de la lumière en ce point est donnée par :

$$1/2 \alpha I_0 e^{\alpha x} (1 + \cos \omega t) \quad \text{IV.2}$$

avec α le coefficient d'absorption en (cm^{-1}) à la longueur d'onde λ .

x prend des valeurs négatives puisque l'échantillon s'étend de $x = 0$ à $x = -L_s$ avec une lumière incidente en $x = 0$. Le colonne de gaz prend des valeurs de $x = 0$ à $x = L_g$ et le matériau de fond de $x = -L_s$ à $x = -(L_s + L_b)$. L'équation de diffusion thermique dans le solide tenant compte de la distribution de la chaleur est [6] :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{B_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A e^{\alpha x} (1 + e^{j\alpha x}), \text{ pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad \text{IV.3}$$

où :

$A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2k_s}$, ϕ est la température et η le coefficient d'efficacité avec lequel la lumière absorbée est convertie en chaleur par les processus de dé-excitations non-radiatifs (pour la plupart des solides $\eta = 1$).

Pour le matériau de fond et la colonne du gaz, les équations de diffusion thermique sont :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{B_b} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \text{ pour } -(L_s + L_b) \leq x \leq -L_s \quad \text{IV.4}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{B_g} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \text{ pour } 0 \leq x \leq L_g \quad \text{IV.5}$$

La partie réelle de la solution complexe $\phi(x,t)$ des trois équations (IV-3 à IV-5) est la solution qui a un intérêt physique et représente la température dans la cellule de manière relative à la température ambiante comme une fonction de temps et de position. Donc, la température relative dans la cellule est donnée par :

$$T(x,t) = \text{réel}[\phi(x,t)] + \phi \quad \text{IV.6}$$

Pour compléter les solutions des équations (IV.3 à IV.5), en utilisant les conditions aux limites qui sont obtenues par des exigences de la continuité dans la température et du flux thermique aux limites $x = 0$ et $x = -L_s$, et aux limites de la cellule $x = -(L_s + L_b)$ et $x = L_g$ où la température est égale à la température ambiante. La dernière supposition est raisonnable pour des parois métalliques, puisqu'elles n'affectent en aucun cas la solution de la pression acoustique.

IV.4.2 Distribution de température dans la cellule

Les solutions des trois équations $\phi(x,t)$ proposées par Rosencwaig et Gersho [6] sont données comme suit :

$$\phi_b(x,t) = \frac{1}{L_b} (x + L_b + L_s) W_o + W e^{\sigma_b(x+L_s)+j\omega t}, \quad (L_b + L_s) \leq x \leq -L_s \quad \text{IV.7}$$

$$\phi_s(x,t) = e_1 + e_2 x + d e^{\alpha x} + [U e^{\sigma_s x} + V e^{-\sigma_s x} - E e^{\alpha x}] e^{j\omega t}, \quad -L_s \leq x \leq 0 \quad \text{IV.8}$$

$$\phi_g(x,t) = \left(1 - \frac{x}{L_g}\right) \theta_o + \theta e^{-\sigma_g x + j\omega t}, \quad 0 \leq x \leq -L_g \quad \text{IV.9}$$

où W, U, V, E et θ sont des nombres complexes, e_1, e_2, d, W_o et θ_o des constantes réelles, avec $\sigma_i = (1+j)a_i$. En particulier, θ et W sont des amplitudes complexes de la température périodique respectivement à la limite gaz-échantillon ($x = 0$), et le matériau de fond-échantillon ($x = -L_s$). Les quantités d et E sont déterminées par la substitution de l'équation (IV-8) dans (VI-3), donc :

$$d = -\frac{A}{\alpha^2} \quad \text{IV.10}$$

$$E = \frac{A}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\alpha l_o}{2k_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \quad \text{IV.11}$$

Les conditions de continuité de la température et du flux de chaleur aux deux extrémités de l'échantillon donnent les conditions aux limites suivantes :

$$\phi_g(o, t) = \phi_s(o, t) \quad \text{IV.12a}$$

$$\phi_b(-L_s, t) = \phi_s(-L_s, t) \quad \text{IV.12b}$$

$$k_g \frac{\partial \phi_g(o, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(o, t)}{\partial x} \quad \text{IV.12c}$$

$$k_b \frac{\partial \phi_b(-L_s, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(-L_s, t)}{\partial x} \quad \text{IV.12d}$$

En les appliquant, on obtient :

$$\theta_o = e_1 + d, \quad \text{IV.13a}$$

$$W_o = e_1 - e_2 L_s + d e^{-\alpha L_s} \quad \text{IV.13b}$$

$$-\left(\frac{k_g}{L_g}\right) \theta_o = k_s e_2 + k_s \alpha d \quad \text{IV.13c}$$

$$\left(\frac{k_g}{L_b}\right) W_o = k_s e_2 + k_s \alpha d e^{-\alpha L_s} \quad \text{IV.13d}$$

et leur application aux composantes sinusoïdales :

$$\theta = U + V - E \quad \text{IV.14a}$$

$$W = Ue^{-\sigma_s L_s} + Ve^{\sigma_s L_s} - Ee^{-\alpha L_s} \quad \text{IV.14b}$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_s \sigma_s U - k_s \sigma_s V - k_s \alpha E \quad \text{IV.14c}$$

$$k_b \sigma_b W = k_s \sigma_s Ue^{-\sigma_s L_s} - k_s \sigma_s Ve^{\sigma_s L_s} - k_s \alpha Ee^{-\alpha L_s} \quad \text{IV.14d}$$

L'évaluation des différents coefficients donne la distribution de la température dans la cellule en terme de paramètres optiques, thermique et géométrique du système. La solution explicite pour θ , l'amplitude complexe de la température périodique à la limite échantillon-gaz ($x=0$), est donnée par [6] :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{2 \kappa_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \right\} \quad \text{IV.15}$$

où :

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \\ g &= \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \end{aligned} \right\} \quad \text{IV.16}$$

L'équation (IV.15) peut être évaluée pour des valeurs spécifiques des paramètres donnant un nombre complexe dont sa partie réelle θ_1 , et sa partie imaginaire θ_2 déterminent les composantes en phase et en quadrature de la variation périodique de la température $T(0, t)$, à la surface de l'échantillon à $x = 0$:

$$T(0, t) = \phi + \theta_o + \theta_1 \cos(\omega t) - \theta_2 \sin(\omega t) \quad \text{IV.17}$$

où ϕ est la température ambiante sur les parois de la cellule, et θ_o est l'augmentation dans la température due à la composante stationnaire de la chaleur absorbée.

IV.4.3 Production du signal acoustique

La source principale du signal acoustique provient du flux de chaleur périodique passant du solide vers le gaz qu'il l'entoure. Ce processus de diffusion produit une variation périodique de la température dans le gaz, et dont celui-ci est donnée par la composante sinusoïdale de la solution de l'équation (IV.9) :

$$\phi_{ac}(x,t) = \theta e^{-\sigma_g x + j\omega t} \quad \text{IV.18}$$

où la partie réelle, $T_{ac}(x, t)$, représente la variation physique actuelle de la température dans le gaz, et qui est donnée par :

$$T_{ac}(x,t) = e^{-a_g x} [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad \text{IV.19}$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de l'équation (IV.15).

La figure (IV.3) illustre la dépendance spatiale de la température le long de la colonne de gaz partant de la surface de l'échantillon solide jusqu'au microphone. Les paramètres utilisés pour l'échantillon sont ceux de semiconducteur ternaire CuInSe_2 . En ce qui concerne les paramètres de la cellule : pour le matériau de fond et le gaz, on a utilisé respectivement, ceux du plexiglas, et de l'air, (Annexe N°1). Un programme utilisant Borland C++ est développé pour le calcul de la température, et pour le traçage des courbes, on a utilisé le logiciel Grapher de Golden software.

On remarque que toutes les courbes sont réduites à e^{-1} le long de la distance de la longueur de diffusion thermique $\mu_g = 1/a_g$, Rosencwaig et Gersho [6] ont défini une couche limite d'épaisseur $2\pi\mu_g$ qui est seule à répondre thermiquement aux variations périodiques de la température à la surface de l'échantillon.

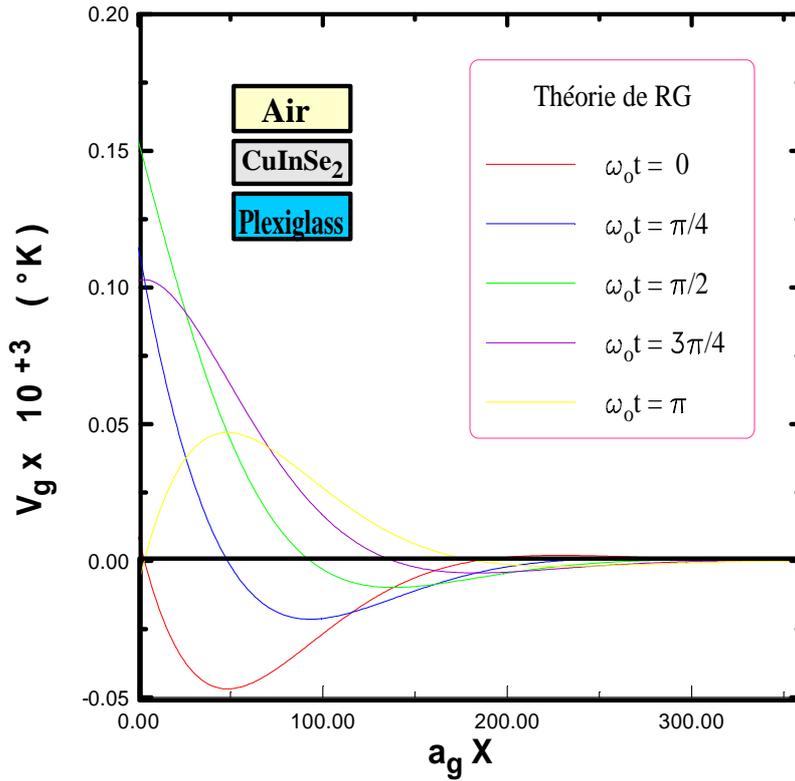


Figure IV.3 : La distribution spatiale de la dépendance temporelle de la température dans la colonne du gaz qui est adjacente à la surface du solide, avec $f_0=112$ Hz, $L_s = 1 \mu\text{m}$.

La température spatiale du gaz dedans cette couche limite comme une fonction temporelle peut être déterminée en évaluant :

$$\bar{\phi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x,t) dx \quad \text{IV.20}$$

Le développement de l'équation (IV.18), en utilisant l'approximation ($e^{-2\pi} \ll 1$) nous donne :

$$\bar{\phi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad \text{IV.21}$$

La couche limite de gaz subit une dilation puis une contraction suite à son chauffage périodique. Elle agit comme un piston sur le reste de volume de gaz produisant

ainsi, un signal acoustique. Le déplacement de ce piston peut être estimé en utilisant la loi du gaz idéal :

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\overline{\phi_{ac}(t)}}{T_o} = \frac{\theta\mu_g}{T_o\sqrt{2}} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad \text{IV.22}$$

Si on suppose que le reste de la colonne du gaz répond aux actions du piston adiabatique du gaz $PV^\gamma = \text{constante}$, où P est la pression, V est le volume du gaz dans la cellule, et γ est le rapport des capacités de chaleur spécifique.

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o}{V_o} \delta V = \frac{\gamma P_o}{L_g} \delta x(t)$$

où P_o est la pression ambiante, V_o est le volume ambiant, et δV est l'augmentation différentielle dans le volume alors on a :

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad \text{IV.23}$$

où :

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_o} \quad \text{IV.24}$$

La variation actuelle physique de la pression, $\Delta P(t)$ est donnée par la partie réelle de $\delta P(t)$:

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad \text{IV-25}$$

où :

$$\Delta P(t) = P_g \cos(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}) \quad \text{IV.26}$$

où Q_1 et Q_2 sont les parties réelle et imaginaire de Q, P_g est l'amplitude du signal photoacoustique et ψ est sa phase.

IV.5 Modèle de Sablikov et Sandomirskii : 'Théorie – SS'

Ce modèle est considéré comme étant le plus complet pour l'étude de l'effet PA dans les échantillons semiconducteurs. Il prend en considération la génération des électrons libres et de trous ainsi que leurs recombinaisons. Sablikov et Sandomirskii [5], ont trouvé qu'il existe généralement une couche d'épaisseur d , de l'ordre de Debye dans laquelle, l'approximation de la quasi-neutralité supposée dans l'équation (IV.27) n'est plus valide.

A l'interface entre cette couche et le volume règne la quasi-neutralité, le flux des porteurs est décrit par la vitesse de recombinaison S :

$$D \left. \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right|_{x=-d} = -SP(-d,t) - \frac{I_o}{2E_o} (1 - e^{-\alpha d}) e^{j\omega t} \quad \text{IV.27}$$

En considérant la même configuration de la cellule dans la figure (IV.2), la solution de l'équation de diffusion thermique pour un échantillon semiconducteur donne l'expression de la température à la surface, suivante [5] :

$$\Delta T = \frac{1}{k_s \sigma_s} \left(W_s + \frac{W_{Q1}}{\alpha + \sigma_s} e^{-\alpha d} + \frac{W_{Q2}}{m + \sigma_s} e^{-md} \right) \quad \text{IV.28}$$

où m , W_s , W_{Q1} , W_{Q2} , sont données dans l'annexe 2.

Le modèle de piston acoustique de RG et utilisé pur déterminer la variation de la pression dans le gaz toujours de la forme :

$$P_g(t) = \frac{\mathcal{P}_o}{\sqrt{2\alpha_g L_g T_o}} \Delta T e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad \text{IV.29}$$

IV.5.1 Comparaison avec le modèle de RG

La figure (IV.4) illustre la différence entre le modèle SS et le modèle conventionnel de RG concernant la dépendance de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation. La différence entre les deux modèles devient plus importante aux faibles absorptions, cette différence augmente avec l'augmentation en fréquence de modulation, elle est seulement due aux propriétés de transport du semiconducteur. Aux hautes absorptions les courbes de l'amplitude du signal PA pour les deux modèles SS et RG suivent la même tendance.

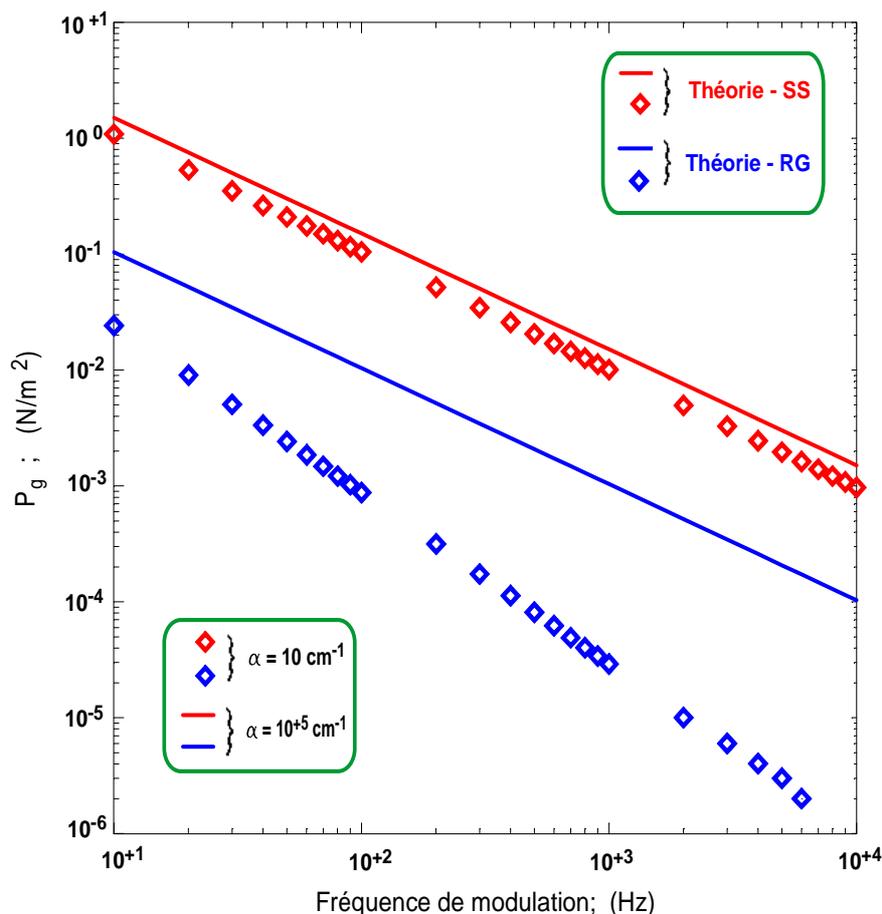


Figure IV.4 : Comparaison entre le modèle SS et le modèle RG, montrant la variation de l’amplitude de signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs de α .

IV.5.2 Commentaire sur les transitions directes et indirectes

Les mécanismes d’absorption optique diffèrent selon les transitions principales quelles soient directes ou indirectes. Si la bande interdite est directe, le coefficient d’absorption α est de la forme (au voisinage du seuil d’absorption) :

$$\alpha = A^{(d)} \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu} \tag{IV.30}$$

Par contre si la bande interdite est indirecte, il est nécessaire de faire intervenir les phonons (création ou absorption), donc le coefficient d’absorption est donné sous la forme suivante :

$$\alpha = A^{(i)} \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \tag{IV.31}$$

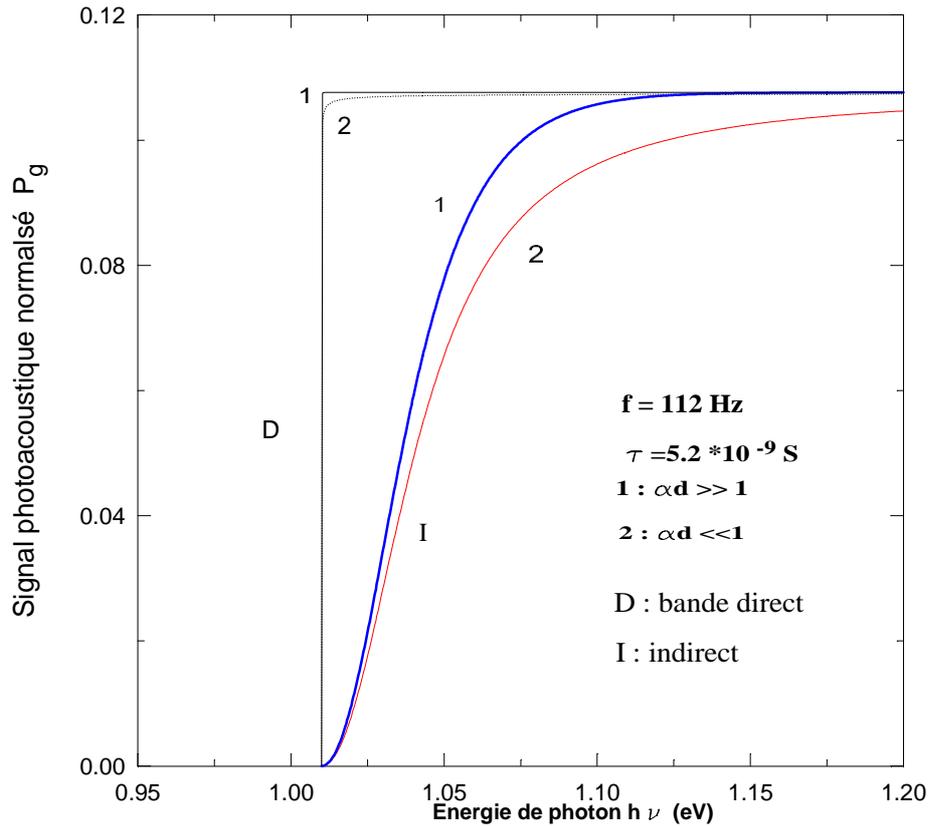


Figure IV.5 : Amplitude du signal PA en fonction de l'énergie de photon pour les deux types de bord de transition d'absorption. (Paramètres : $D = 1.28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $f = 112 \text{ Hz}$).

où $A^{(d)}$, et $A^{(i)}$ sont des constantes indépendantes de l'énergie de photon.

Finalement on peut dire qu'il existe deux formes possibles de spectre PA en dépendance de coefficient d'absorption. La dépendance d'amplitude du signal PA sur l'énergie de photon pour ces deux types de transitions mentionnées ci-dessus est illustrée dans la figure (IV.5).

La théorie de l'effet PA dans les semiconducteurs bipolaires en tenant compte des processus d'absorption de la lumière et de la génération de la chaleur, aboutit à des résultats différents de ceux de la théorie de RG. Les deux modèles coïncident seulement aux fréquences de modulation basses.

Dans cette partie de notre travail nous avons étudié l'effet PA selon deux modèles les plus couramment utilisés dans l'interprétation des résultats pratiques dans l'analyse des échantillons. Ceux sont les modèles de RG et SS. On a trouvé qu'en ce qui concerne l'amplitude du signal PA, on peut toujours utiliser le modèle RG pour l'interprétation des résultats pratiques.

IV.6 Effet des multiples réflexions

IV.6.1 Introduction

La théorie de RG qui a été proposée pour les échantillons solides, ne prend pas en considération l'effet des multiples réflexions de la lumière se propageant aux interfaces échantillon - matériau de fond et échantillon-gaz. Dans cette partie, on étudie un modèle qui tient compte de ces effets et qui a été développé par Fuji et ses co-équipiers [7]. Actuellement, dans le domaine des semiconducteurs amorphes il existe une grande demande pour la détermination du coefficient d'absorption optique au dessous de la bande interdite optique dû au fait que cette région inclut d'importantes informations sur les défauts contenus dans l'échantillon.

L'influence des paramètres de transport sur l'amplitude du signal PA dans le modèle SS est très faible en comparaison avec celui prédit par le modèle RG, alors que ce n'est pas le cas en ce qui concerne la phase du signal PA. Ici, on s'intéresse à l'amplitude du signal PA, et par conséquent le modèle RG est suffisant pour analyser l'amplitude du signal PA en tenant compte des multiples réflexions.

IV.6.2 Equation de densité de chaleur

Le modèle est basé sur une cellule unidimensionnelle (comme auparavant) montrée dans la figure (IV.6), en tenant compte des effets d'interférence de la lumière se propageant dans l'échantillon causé par les multiples réflexions aux interfaces $x = 0$ et $x = -L_s$.

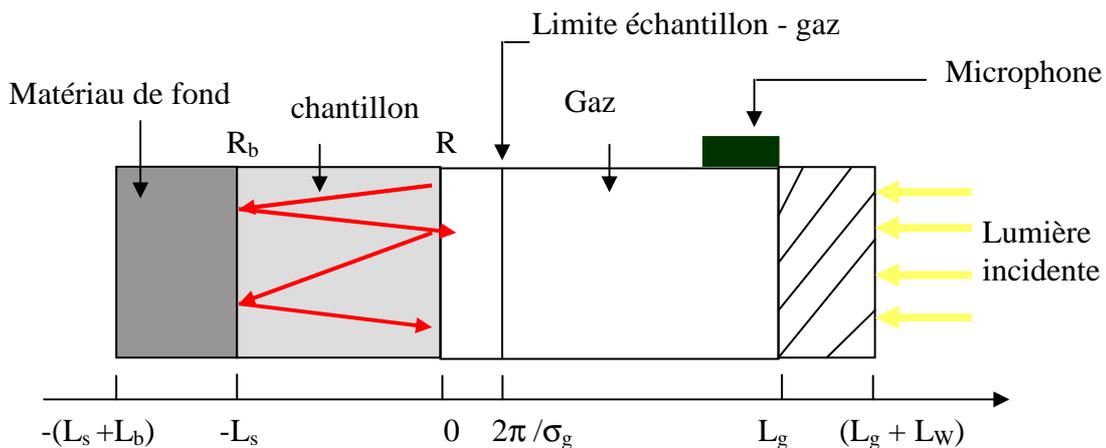


Figure IV.6 : Cellule PA montrant les effets d'interférence aux interfaces d'un échantillon solide.

La lumière monochromatique de longueur λ , et incidente perpendiculairement sur l'échantillon avec une intensité I_0 est d'amplitude ξ_o du vecteur électrique, c'est-à-dire que :

$$I_o = |\xi_o|^2$$

On définit, en plus, les paramètres suivants :

t_{ij} : coefficient de transmission complexe lorsque la lumière traverse le matériau i au matériau j ;

r_{ij} : coefficient de réflexion complexe

R_{ij} : réflectivité où $R_{ij} = (r_{ij})^2$;

T_{ij} : transmissivité où $T_{ij} = (t_{ij})^2 = 1 - R_{ij}$;

En tenant compte de la différence de phase, l'amplitude de chaque vecteur électrique à tout point x dans l'échantillon [7] est :

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= t_{g1} \xi_o \exp\left(\frac{1}{2} \alpha x\right), \\ \xi_2 &= t_{g1} r_{12} r_{1g} \xi_o \exp\left\{\frac{1}{2} \alpha(x - 2L_s)\right\} \\ \xi_3 &= t_{g1} r_{12}^2 r_{1g}^2 \xi_o \exp\left\{\frac{1}{2} \alpha(x - 4L_s)\right\} \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \text{IV.32a}$$

$$\left. \begin{aligned} \xi'_1 &= t_{g1} r_{12} \xi_o \exp\left\{-\frac{1}{2} \alpha(x + 2L_s)\right\} \\ \xi'_2 &= t_{g1} r_{12}^2 r_{1g} \xi_o \exp\left\{-\frac{1}{2} \alpha(x + 4L_s)\right\} \\ \xi'_3 &= t_{g1} r_{12}^3 r_{1g}^2 \xi_o \exp\left\{-\frac{1}{2} \alpha(x + 6L_s)\right\} \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \text{IV.32b}$$

L'amplitude du vecteur électrique est alors représentée comme suit :

$$\xi = \sum_{i=0}^{\infty} \xi_i + \sum_{i=0}^{\infty} \xi'_i = \frac{t_{g1} \xi_o [\exp(\frac{1}{2} \alpha x) + r_{12} \exp(-\frac{1}{2} \alpha(x + 2L_s))]}{1 - r_{12} r_{1g} \exp[-\alpha L_s]} \quad \text{IV.33}$$

et l'intensité $I(x) = \xi \xi^*$ en tout point x de l'échantillon, est :

$$I(x) = \frac{(1-R) I_o [e^{\alpha x} + R_b e^{-\alpha(x+2L_s)}]}{1 - R_b R e^{-2\alpha L_s}} \quad \text{IV.34}$$

où $R = (r_{1g})^2$ est la réflectivité à l'interface échantillon - gaz, $R_b = (r_{12})^2$ est la réflectivité à l'interface entre échantillon - matériau de fond.

La densité de chaleur produite au point x de l'échantillon suite à l'absorption de la lumière est :

$$H(x,t) = \eta \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\kappa_s} \frac{(1-R) I_o [e^{\alpha x} + R_b e^{-\alpha(x+2L_s)}]}{[1 - R R_b e^{-2\alpha L_s}]} \quad \text{IV.35}$$

où η est l'efficacité à laquelle la lumière absorbée est convertie en chaleur (pour la plupart des solides $\eta = 1$).

IV.6.3 Equation du flux de chaleur

Les équations de diffusion dans les différentes parties dans la cellule sont [7] :

$$\frac{\partial^2 \phi_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \phi_b(x,t)}{\partial t} = 0, \quad \text{pour } -L_b - L_s \leq x \leq -L_s \quad \text{IV.36}$$

$$\frac{\partial^2 \phi_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \phi_s(x,t)}{\partial t} + A I_1(x) (1 + e^{j\omega t}) = 0, \quad \text{pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad \text{IV.37}$$

$$\frac{\partial^2 \phi_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \phi_g(x,t)}{\partial t} = 0, \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L_g \quad \text{IV.38}$$

où $I_1(x)$ est donné par :

$$I_1(x) = e^{\alpha x} + A_1 e^{-\alpha x} \quad \text{IV.39}$$

où:

$$A_1 = R_b e^{-2\alpha L_s} \quad \text{et} \quad A = \eta \frac{(1-R)I_o \alpha}{2\kappa_s [1 - RR_b \exp(-2\alpha L_s)]}$$

IV.6.4 Distribution de la température

Les solutions des équations (IV.36) à (IV.38) sont de la forme suivante :

$$\phi_b(x,t) = \frac{1}{L_b} (x + L_s + L_b) W_o + W e^{\sigma_b(x+L_s)} e^{j\omega t}, \quad \text{pour} \quad -L_b - L_s \leq x \leq -L_s \quad \text{IV.40}$$

$$\phi_s(x,t) = e_1 + e_2 x + d e^{\alpha x} + d_1 e^{-\alpha x} + \left[U e^{\sigma_s x} + V e^{-\sigma_s x} - E e^{\alpha x} + E_1 e^{-\alpha x} \right] e^{j\omega t}, \quad \text{pour} \quad -L_s \leq x \leq 0 \quad \text{IV.41}$$

$$\phi_g(x,t) = \left(1 - \frac{x}{L_g} \right) \theta_o + \theta e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t}, \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq L_g \quad \text{IV.42}$$

où $W, U, V, E, E_1,$ et θ sont des valeurs constantes complexes. $W_o, e_1, e_2, d, d_1,$ et θ_o sont des valeurs réelles constantes. La substitution de l'équation (IV.41) dans l'équation (IV.37) donne :

$$\left. \begin{aligned} d &= -A/\alpha^2 \\ d_1 &= -AA_1/\alpha^2 \\ E &= A/(\alpha^2 - \sigma_s^2) \\ E_1 &= -AA_1/(\alpha^2 - \sigma_s^2) \end{aligned} \right\} \quad \text{IV.43}$$

Etant donné qu'on a les mêmes conditions aux limites qu'auparavant et qui sont données comme suit :

$$\phi_g(o,t) = \phi_s(o,t) \quad \text{IV.44a}$$

$$\phi_b(-L_s,t) = \phi_s(-L_s,t) \quad \text{IV.44b}$$

$$\kappa_g \frac{\partial \phi_g(o,t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \phi_s(o,t)}{\partial x} \quad \text{IV.44c}$$

$$k_b \frac{\partial \phi_b(-L_s, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(-L_s, t)}{\partial x} \quad \text{IV.44d}$$

La variation de température à l'interface gaz – échantillon ($x=0$) est donnée par :

$$\theta = \frac{A}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \left\{ \frac{1}{\alpha^2 - \sigma_s^2} \left[(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s} \right] - A_1 \left[(r+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} - 2(b+r)e^{\alpha L_s} \right] \right\} \quad \text{IV.45}$$

On peut noter que lorsqu'on néglige les paramètres de réflexion ($R = 0 ; R_b = 0$) dans l'équation (IV.45) on retrouve la même équation que celle de RG.

IV.6.5 Production du signal PA

Comme dans le modèle de Rosencwaig et Gersho [6], le signal photoacoustique est donné par :

$$P_g(t) = Q e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}$$

où

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_o}$$

IV.6.6 Comparaison avec le modèle RG

La figure (IV.7) montre la comparaison entre le modèle RG (sans les effets de réflexion) et son extension (avec réflexion) pour la dépendance de l'amplitude du signal PA sur la fréquence de modulation pour trois valeurs du coefficient d'absorption α . L'amplitude du signal PA est vue à décroître avec l'augmentation de la fréquence de modulation, une amélioration du signal est obtenue sous l'effet de multiple réflexion, qui devient importante avec la décroissance de α (région de transparence).

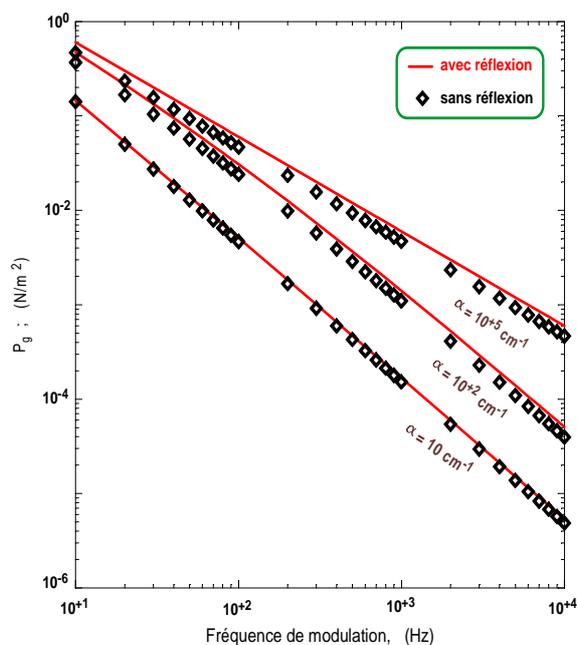


Figure IV.7 : Variation de l’amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation, pour trois valeurs de α . (Les paramètres de la cellule sont : $l_s = 1\text{mm}$, $l_g = 3\text{ mm}$, $R = 0.22$, $R_b = 0.95$).

La figure (IV.8) illustre la variation de l’amplitude du signal PA en fonction du coefficient d’absorption α pour trois valeurs de la fréquence de modulation.

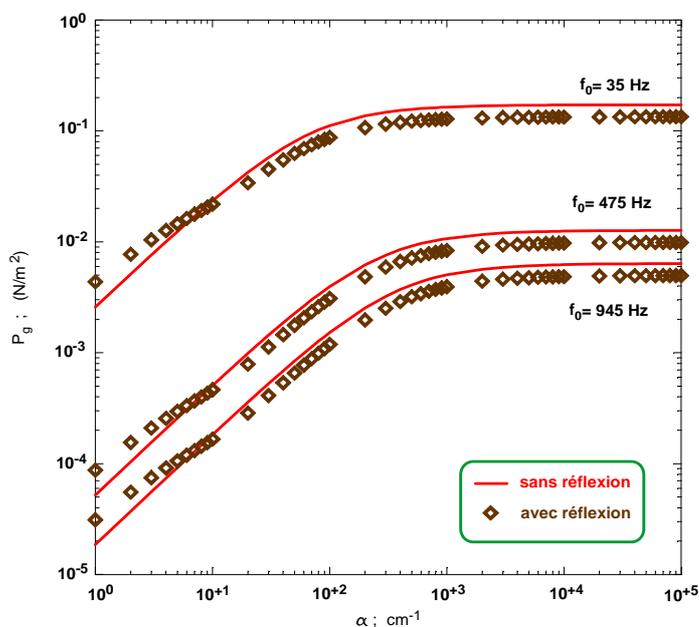


Figure IV.8 : Variation de l’amplitude du signal PA en fonction de α , pour différentes valeurs de la fréquence de modulation.

On remarque qu'il existe deux régions distinctes : la première région qui s'étend jusqu'à des coefficients d'absorption $\alpha=10^{+3} \text{ Cm}^{-1}$ ou l'amplitude est linéairement proportionnelle à α , la deuxième région est celle de la saturation du signal PA. L'amélioration apportée en considérant les multiples réflexions est distincte. On doit remarquer que d'après la figure (IV.8) que la région de saturation de l'amplitude du signal PA est étendue sous l'effet de réflexions.

La théorie RG [6] est conçue essentiellement pour un échantillon qui ne tient pas compte des effets des multiples réflexions. Dans cette partie, on a étudié l'effet photoacoustique en tenant compte des multiples réflexions. On peut dire que ces effets doivent être pris en compte dans l'analyse du signal PA dans le cas où l'échantillon très mince donc soit optiquement transparent [8].

IV.7 Effet photoacoustique dans les échantillons à double couches

Jusqu'à maintenant notre étude n'a porté que sur des échantillons composés que d'une seule couche et qui sont optiquement homogènes. Afromowitz, Yeh et Yee [9] ont présenté un modèle où l'échantillon considéré soit thermiquement et optiquement non-homogène. Fujii et ses coéquipiers [7] ont développé un modèle se basant sur celui de RG pour le cas d'un échantillon composé de deux couches.

Dans cette partie de ce chapitre, on présente un modèle théorique pour l'analyse de l'effet PA dans un échantillon solide constitué de deux couches afin de l'appliquer dans l'étude des semiconducteurs implantés, cellules photovoltaïques, et les dispositifs électroniques.

IV.7.1 Théorie de l'effet PA issu d'un échantillon composé de deux couches

La lumière absorbée par un échantillon solide est convertie partiellement ou entièrement en chaleur par des processus de dé-excitation non radiatifs dans le solide. On formule un modèle unidimensionnel du flux de chaleur dans une cellule contenant un matériau de fond, une colonne de gaz et un échantillon composé de deux couches (figure IV.9). La première couche, dont la face arrière est tenue contre la colonne de gaz, cette couche a un coefficient d'absorption (α_1) et une épaisseur (L_1) et la deuxième couche dont

la face frontale est plaquée contre le matériau de fond a un coefficient d'absorption (α_2) et une épaisseur (L_2) [11-63].

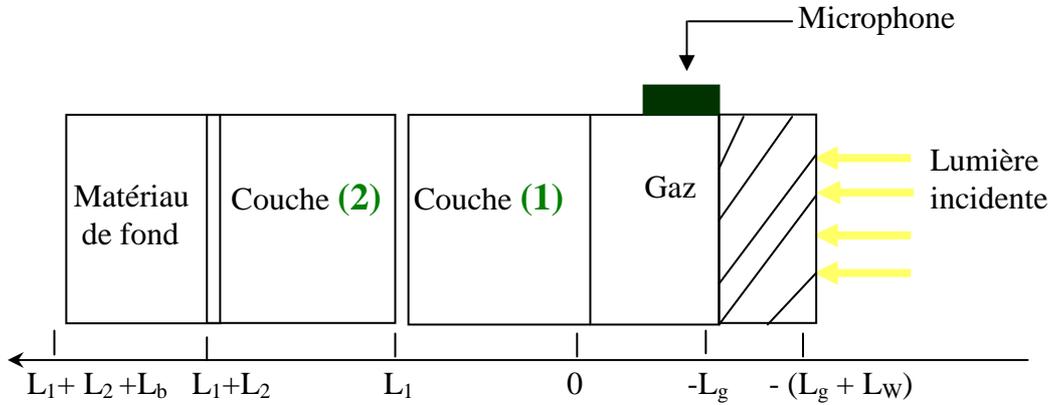


Figure IV.9 : Chambre photoacoustique de l'échantillon composé de deux couches.

IV.7.2 Equation de flux de chaleur

On suppose que le matériau de fond et le gaz n'absorbent pas la lumière. Une lumière monochromatique, sinusoïdale et incidente sur la couche (1) avec une intensité :

$$I_1 = \frac{1}{2} I_o (1 + e^{j\omega t}) \quad \text{en } x = 0 \quad \text{IV.46}$$

et sur la couche (2) avec une intensité :

$$I_2 = \frac{1}{2} I_o e^{-\alpha_1 l_1} (1 + e^{j\omega t}) \quad \text{IV.47}$$

avec I_0 qui est le flux lumineux monochromatique incident, son unité est $[W/cm^2]$. On suppose que les coefficient des deux couches sont (α_1) et (α_2) à la longueur d'onde λ . La densité de chaleur produite en un point x de l'échantillon, suite à l'absorption de la lumière en ce point dans la couche (1) est donnée par :

$$\frac{1}{2} I_o \alpha_1 e^{-\alpha_1 x} (1 + e^{j\omega t}) \quad 0 \leq x \leq L_1 \quad \text{IV.48}$$

et dans la couche (2) par :

$$\frac{1}{2} I_o \alpha_2 e^{-\alpha_2 (x-l_1)} e^{-\alpha_1 l_1} (1 + e^{j\omega t}) \quad L_1 \leq x \leq L_1 + L_2 \quad \text{IV.49}$$

Les équations de diffusion thermique dans les différentes parties de la cellule sont [11-63]:

Dans la colonne de gaz :

$$\frac{\partial^2 \phi_g}{\partial x^2}(x,t) = \frac{1}{B_g} \frac{\partial \phi_g}{\partial t}(x,t), \quad -L_g \leq x \leq 0 \quad \text{IV.50}$$

Dans la couche 1 :

$$\frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2}(x,t) = \frac{1}{B_1} \frac{\partial \phi_1}{\partial t}(x,t) - Ae^{-\alpha_1 x} [1 + e^{j\omega t}], \quad 0 \leq x \leq L_2 \quad \text{IV.51}$$

Dans la couche 2 :

$$\frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2}(x,t) = \frac{1}{B_2} \frac{\partial \phi_2}{\partial t}(x,t) - Be^{-\alpha_2(x-l_1)} e^{-\alpha_1 l_1} [1 + e^{j\omega t}], \quad L_1 \leq x \leq L_1 + L_2 \quad \text{IV.52}$$

Dans le matériau de fond:

$$\frac{\partial^2 \phi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{B_b} \frac{\partial \phi_b}{\partial t}(x,t), \quad L_1 + L_2 \leq x \leq L_1 + L_2 + L_b \quad \text{IV.53}$$

où :

$$A = \eta_1 \frac{\alpha_1 I_o}{2k_1} \quad \text{et} \quad B = \eta_2 \frac{\alpha_2 I_o}{2k_2}$$

η_i ($i = 1$ ou 2), étant l'efficacité avec laquelle la lumière absorbée est convertie en chaleur.

Les solutions générales des équations (IV.50) jusqu'à (IV.53) proposées par Morita [10] dans la cellule sont données comme suit :

$$\phi_g(x,t) = \frac{1}{l_g} (l_g + x) \theta_o + \theta e^{\sigma_g x} e^{j\omega t}, \quad -L_g \leq x \leq 0 \quad \text{IV.54}$$

$$\phi_1(x,t) = e_1 - e_2 x + de^{-\alpha_1 x} + \left[Ue^{-\sigma_1 x} + Ve^{\sigma_1 x} - Ee^{-\alpha_1 x} \right] e^{j\omega t}, \quad 0 \leq x \leq L_1 \quad \text{IV.55}$$

$$\phi_2(x,t) = f_1 + f_2(l_1 - x) + he^{\alpha_2(l_1-x)} + \left\{ Xe^{\sigma_2(l_1-x)} - Ye^{-\sigma_2(l_1-x)} - Ze^{\alpha_2(l_1-x)} \right\} e^{j\omega t}$$

$$L_1 \leq x \leq L_1 + L_2 \quad \text{IV.56}$$

$$\phi_b(x,t) = \frac{1}{l_b}(l_1 + l_2 + l_b - x)\omega_o + \omega e^{\sigma_b(l_1+l_2-x)} e^{j\omega t}, \quad L_1 + L_2 \leq x \leq L_1 + L_2 + L_b$$

$$\text{IV.57}$$

où θ , U , V , ω , X , Y et Z sont des valeurs constantes complexes. e_1 , e_2 , d , ω_o , f_1 , f_2 et θ_o sont des valeurs réelles constantes, $\sigma_i = (1+j)a_i$. On peut noter que θ et ω sont des amplitudes complexes de la température périodique. Les quantités d et E sont déterminées en remplaçant l'équation (IV.51) dans l'équation (IV.55), et les quantités h et Z sont déterminées en remplaçant l'équation (IV.52) dans l'équation (IV.56). Ce qui donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} d = -\frac{I_o \eta_1}{2k_1 \alpha_1} \\ h = -\frac{I_o \eta_2}{2k_2 \alpha_2} e^{-\alpha_1 l_1} \\ E = -\frac{\alpha_1 I_o \eta_1}{2k_1} \frac{1}{\sigma_1^2 - \alpha_1^2} \\ Z = -\frac{-\alpha_2 I_o \eta_2}{2k_2} \frac{1}{\sigma_2^2 - \alpha_2^2} e^{-\alpha_1 l_1} \end{array} \right. \quad \text{IV.58}$$

Les conditions de continuité de la température et du flux de chaleur aux deux extrémités de l'échantillon (deux couches) donnent les conditions aux limites suivantes :

$$\phi_g(o,t) = \phi_1(o,t) \quad \text{IV.59}$$

$$\phi_1(l_1,t) = \phi_2(l_1,t) \quad \text{IV.60}$$

$$\phi_b(l_1 + l_2, t) = \phi_2(l_1 + l_2, t) \quad \text{IV.61}$$

$$k_g \frac{\partial \phi_g}{\partial x}(o,t) = k_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial x}(o,t) \quad \text{IV.62}$$

$$k_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial x}(l_1, t) = k_1 \frac{\partial \phi}{\partial x}(l_1, t) \quad \text{IV.63}$$

$$k_b \frac{\partial \phi_b}{\partial x}(l_1 + l_2, t) = k_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial x}(l_1 + l_2, t) \quad \text{IV.64}$$

En appliquant ces conditions aux limites, on obtient :

$$\theta_o = e_1 + d \quad \text{IV.65}$$

$$\omega_o = f_1 - f_2 l_2 + h e^{-\alpha_2 l_2} \quad \text{IV.66}$$

$$\left(\frac{k_g}{l_g} \right) \theta_o = -k_1 e_2 - k_1 \alpha_1 d \quad \text{IV.67}$$

$$\left(\frac{k_b}{l_b} \right) \omega_o = k_2 f_2 + h k_2 \alpha_2 e^{-\alpha_2 l_2} \quad \text{IV.68}$$

On tire les coefficients e_1 , e_2 , ω_o et θ des composantes qui sont indépendantes du temps à partir des équations (IV.65)- (IV.68). En appliquant les équations (IV.59)- (IV.64) à la composante sinusoïdale de la solution on obtient :

$$\theta = U + V - E \quad \text{IV.69}$$

$$\omega = X e^{-\sigma_2 l_2} + Y e^{\sigma_2 l_2} - Z e^{-\alpha_2 l_2} \quad \text{IV.70}$$

$$k_g \sigma_g \theta = -k_1 \sigma_1 U + k_1 \sigma_1 V + k_1 E \alpha_1 \quad \text{IV.71}$$

$$k_b \sigma_b \omega = k_2 \sigma_2 X e^{-\sigma_2 l_2} - k_2 \sigma_2 Y e^{\sigma_2 l_2} - Z k_2 \alpha_2 e^{-\alpha_2 l_2} \quad \text{IV.72}$$

La solution explicite pour θ , l'amplitude complexe de la température périodique aux limites : $x = 0$, $x = L_1$ et $x = L_1 + L_2$, est donnée par :

$$\theta = \frac{I_o}{2k_1 D} \left[\frac{\alpha_1}{(\alpha_1^2 - \sigma_1^2)} fn1(\alpha_1) + 2 \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{\alpha_2}{(\alpha_2^2 - \sigma_2^2)} e^{-\alpha_1 l_1} fn2(\alpha_2) \right] \quad \text{IV.73}$$

où :

$$\begin{aligned} fn1(\alpha_1) = & (r_1 - 1)(s + 1)(b + 1)e^{\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} - (r_1 + 1)(s + 1)(b - 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \\ & - (r_1 + 1)(s - 1)(b + 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} + (r_1 - 1)(s - 1)(b - 1)e^{\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \\ & - 2e^{-\alpha_1 l_1} \left[(r_1 - s)(b + 1)e^{\sigma_2 l_2} - (r_1 + s)(b - 1)e^{-\sigma_2 l_2} \right] \end{aligned}$$

$$fn2(\alpha_2) = (r_2 - 1)(b + 1)e^{\sigma_2 l_2} - (r_2 + 1)(b - 1)e^{-\sigma_2 l_2} + 2(b - r_2)e^{-\alpha_2 l_2}$$

$$\begin{aligned} D = & (g + 1)(s + 1)(b + 1)e^{\sigma_2 l_2} e^{\sigma_1 l_1} - (g - 1)(s + 1)(b - 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \\ & + (g + 1)(s - 1)(b - 1)e^{\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} - (g - 1)(s - 1)(b + 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} \end{aligned}$$

L'équation de θ que nous avons obtenue est la même que celle obtenue par Zammit et ses co-équipiers [11], la seule différence entre les deux équations est que Zammit et ses co-équipiers ont négligé g .

IV.7.3 Production du signal photoacoustique

De la même manière que dans le modèle RG, la température actuelle à l'interface gaz – couche (1) est donnée par la partie réelle de l'équation (IV.73) :

$$T(o, t) = T_o + \theta_o + \theta_1 \cos(\omega t) - \theta_2 \sin(\omega t) \quad \text{IV.74}$$

La variation de la température dans le gaz est donnée, quant à elle, par la composante sinusoïdale de l'équation (IV.54) dont la partie réelle représente la variation de la température physique dans le gaz et qui est représentée par :

$$T_{ac}(x, t) = [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \exp(-a_g x) \quad \text{IV.75}$$

ou θ_1 et θ_2 représentent, respectivement, les parties réelle et imaginaire de θ .

La figure (IV.10) illustre la variation de la température le long de la distance x partant de la surface de la couche (1) jusqu'au microphone. On remarque d'après cette figure que toutes les courbes sont réduites à e^{-1} le long d'une distance de l'ordre de la longueur de diffusion thermique du gaz $2\pi\mu_g$ ($\mu_g = 1/a_g$), ceci permet de définir une couche limite d'épaisseur $2\pi\mu_g$ qui est la seule qui répond thermiquement aux variations périodiques de la température à la surface de la couche (1).

L'application du modèle du piston vibratoire de RG mène à la détermination de la variation de la pression :

$$P_g(t) = Q \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \tag{IV.76}$$

avec :

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_o}$$

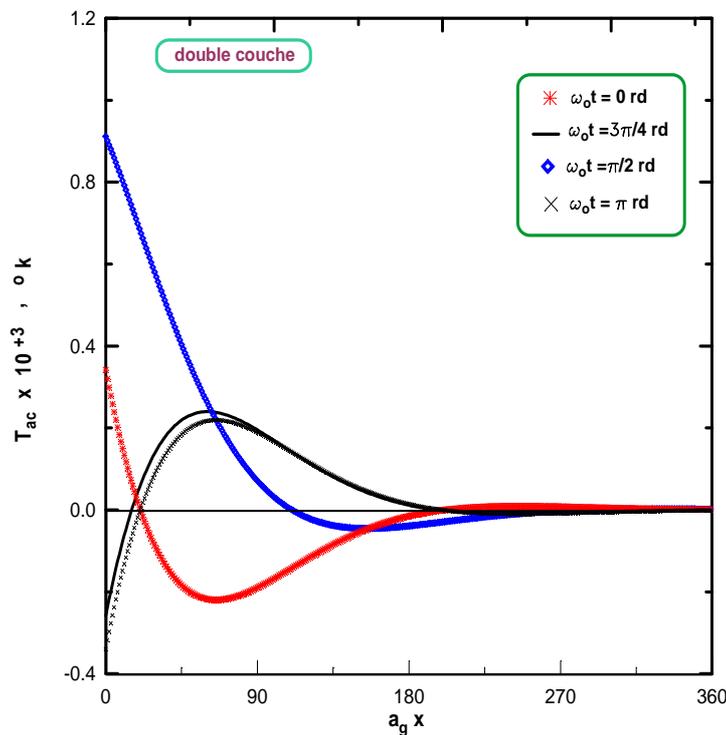


Figure IV.10 : Distribution spatiale de la température dans la couche de gaz : $I_0 = 390$ W/m^2 , $f = 112$ Hz, et $\alpha_1 = \alpha_2 = 100$ cm^{-1} .

(Les paramètres de la cellule sont : CdS pour la couche (1) avec $L_1 = 1$ μm , CuInSe₂ pour la couche (2) avec $L_2 = 1$ mm, l'air pour le gaz avec $L_g = 1.5$ cm, l'acier inoxydable pour le matériau de fond avec $L_b = 6$ mm).

La figure (IV.11) montre les résultats de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de α_1 , α_2 des couches (1) et (2), respectivement, les paramètres utilisés sont ceux de la structure d'une cellule solaire (CdS/CIS), (voir annexes N°1 et 2 pour les paramètres physiques et géométriques).

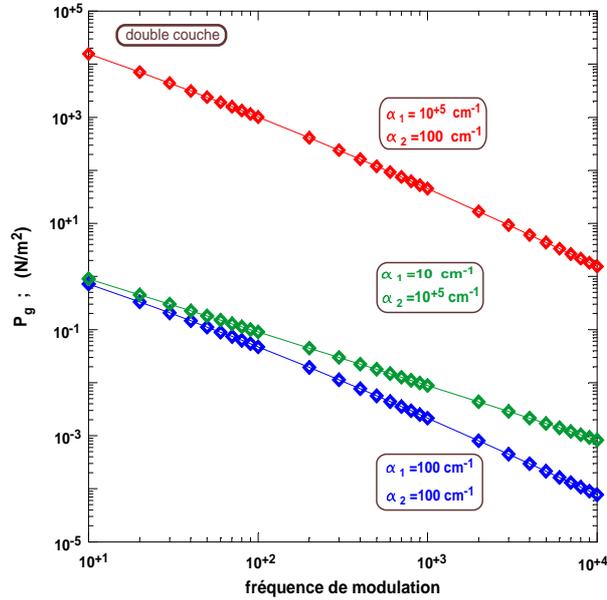


Figure IV.11 : Amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation. (Les paramètres utilisés sont ceux donnés dans la figure (IV.10)).

On distingue que plus α_1 est grand, l'amplitude du signal PA devient importante, cette dernière est vue à décroître avec l'augmentation dans la fréquence. Ceci peut justifier par le fait que, puisque α_1 est grand la lumière est absorbée par la couche (1), donc seule la couche (1) est responsable de la production du signal PA.

Pour la normalisation du signal PA de deux couches, on suppose que la couche (1) est thermiquement mince ($L_1 \ll \mu_1$) et la deuxième couche 2 d'être thermiquement épaisse ($L_2 \ll \mu_2$). Donc l'équation (IV.73) se simplifie :

$$e^{\pm \sigma_1 l_1} \approx 1, e^{\pm \alpha_1 l_1} \approx 0 \text{ et } e^{\pm \alpha_2 l_2} \approx 0$$

et puisque : ($g \ll 1$) alors :

$$\theta = \frac{I_o}{2} \left[\frac{\alpha_2}{k_2(\alpha_2^2 - \sigma_2^2)} e^{-\alpha_1 l_1} \left(\frac{\alpha_2}{\sigma_2} - 1 \right) - \frac{\alpha_1}{k_1(\alpha_1^2 - \sigma_1^2)} \left(1 - \frac{\alpha_1}{\sigma_1 s} \right) \right] \quad \text{IV.77}$$

En supposant en plus que les deux couches (1) et (2) ont les mêmes paramètres thermiques, c'est-à-dire :

$$k_1 = k_2 = k \text{ et } \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma = \frac{(1+j)}{\mu}$$

$$\theta = \frac{I_o}{2k\sigma} \left[\frac{\alpha_2}{(\alpha_2 + \sigma)} e^{-\alpha_1 l_1} + \frac{\alpha_1}{(\alpha_1 + \sigma)} \right]$$

En remplaçant σ par son expression, et en supposant que $x_1 = \mu\alpha_1$ et $x_2 = \mu\alpha_2$ on trouve donc :

$$\theta = \frac{I_o \mu}{2k(1+j)} \left[\frac{x_2}{(x_2+1)+j} e^{-\alpha_1 l_1} + \frac{x_1}{(x_1+1)+j} \right]$$

En plus :

$$Q = \frac{P_g(t)}{A} / A = \frac{\gamma P_o I_o}{2\sqrt{2} L_g a_g T_o k}$$

Le signal photoacoustique normalisé est donné par l'équation suivante :

$$Q = \frac{1}{\sqrt{(x_1^2 + 2x_1 + 2)(x_2^2 + 2x_2 + 2)}} \left\{ \begin{aligned} &x_1^2(x_2^2 + 2x_2 + 2) \\ &+ 2x_1 x_2(x_1 x_2 + x_1 + x_2 + 2)e^{-\alpha_1 l_1} + x_2^2(x_1^2 + 2x_1 + 2)e^{-2\alpha_1 l_1} \end{aligned} \right\}^{1/2} \quad \text{IV.78}$$

La figure (IV.12) représente le spectre PA normalisé pour un échantillon composé de deux couches.

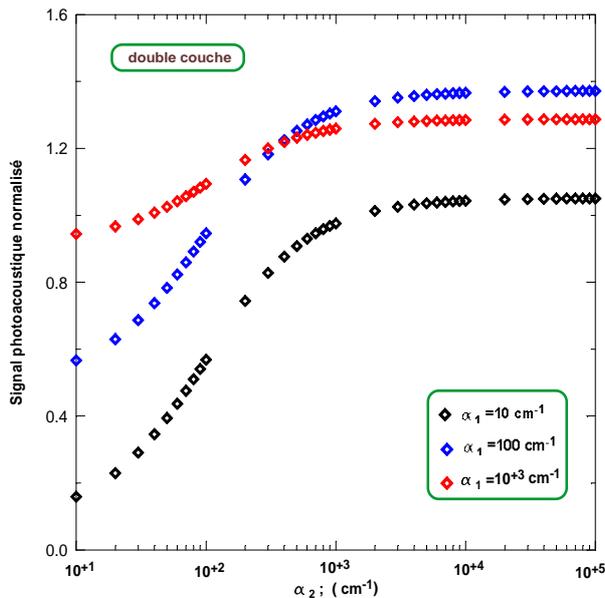


Figure IV.12 : Dépendance du signal PA normalisé en fonction du coefficient d'absorption α_2 pour différentes valeurs de α_1 .

On note que normalement le signal PA ne dépasse pas 1 après la normalisation quelque soit la valeur de α_1 , mais dans notre cas il dépasse 1 jusqu'à la valeur de 1.4, donc on a un facteur de 0.4 plus, est ça reste un problème à résoudre.

IV.8 Conclusion

En se basant sur le modèle RG, on a développé un modèle théorique pour l'étude de l'effet photoacoustique dans un échantillon composé de deux couches. On a obtenu un signal PA qui dépend des deux coefficients d'absorption des deux couches. A partir de ce signal, il est possible d'extraire le coefficient d'absorption de la première couche de celui de l'ensemble.

Références IV

- [1] A. Zegadi, 'Photoacoustic Study of Single Crystal', thèse de PhD, Université de Salford (Grande Bretagne), 1992.
- [2] A.G.Bell, Am. J. Sci. 20 (1880) p. 305.
- [3] L .B. Kreuzer, J. Appl. Phys. 42 (1971) p. 2936.
- [4] Rayleigh (Lord), Nature 23 (1881) p. 274.
- [5] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, Phys. Stat. Sol. (b) 120 (1983) p. 471.
- [6] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. 47 (1976) p. 64.
- [7] Y. Fujii, A. Moritani and J. Nakia, J. Appl. Phys. 20 (1981) p. 361.
- [8] N. Mazouz, 'Etude Photoacoustique des Couches Minces', Mémoire d'Ingéniorat, Université F.A de Sétif, Département d'Optique et Mécanique de Précision, 2001.
- [9] M.A. Afromwtiz, P.S. Yeh and S. Yee, J. Appl. Phys. 48 (1977) p. 209.
- [10] M. Morita, 'Theory on the Photoacoustic effect Double- Layer Solids', Jpn. J. Appl. Phys 20 (1981) p. 835.
- [11] U. Zammit, M. Marinelli, F. Scudieri and S. Martellucci, Appl. Phy. Lett. 50 (1987) p. 13.

CHAPITRE V

Résultats et interprétations

V.1 Introduction

On présente dans cette partie une description de la technique expérimentale utilisée pour l'acquisition des données de caractérisation des effets d'irradiation par les ions O^+ , de la méthode de croissance du matériau ternaire utilisé et sa préparation pour l'analyse et on termine par une discussion et une interprétation des résultats obtenus. Cette analyse est axée sur les défauts induits par l'implantation des ions d'oxygène dans le $CuInSe_2$. Les spectres sont obtenus à partir du spectromètre photoacoustique à haute résolution dans la gamme proche de l'infrarouge.

Les échantillons de haute qualité et de conductivité de type n, sont obtenus à partir de lingots préparés par la technique de croissance verticale de Bridgman du matériau ternaire $CuInSe_2$. Ensuite il a été procédé à leur implantation à température ambiante avec des ions O^+ avec une énergie de 40 keV avec deux doses de 10^{15} et 10^{16} ions.cm⁻². Les spectres photoacoustiques ont été mesurés avant et après implantation.

Afin de caractériser la contribution au signal photoacoustique (PA) de la couche implantée seule, un nouveau modèle théorique est développé. Ce modèle nous permet d'extraire les propriétés optiques de la couche implantée seule. Ces données obtenues sont exploitées pour évaluer et déduire le spectre d'absorption, l'énergie de gap, les énergies d'ionisation des différents défauts suite au processus de l'implantation ionique de l'oxygène.

Les résultats ainsi obtenus sont comparés à ceux publiés et rapportés dans la littérature pour le $CuInSe_2$.

L'interaction de l'oxygène dans le CIS est d'une grande importance pratique. Il a été établi et observé que le recuit, en atmosphère d'air ou d'oxygène, des dispositifs à bases du matériau ternaire CIS accroît leurs performances [1-2]. Ainsi, l'étude des effets dus à l'introduction de l'oxygène dans le $CuInSe_2$ par la technique d'implantation ionique, montre que les ions O^+ implantés induisent non seulement une conversion de type de conductivité de n vers p mais ils apportent aussi un accroissement significatif dans la réponse photoconductive du matériau [3]. Il a été suggéré que l'oxygène annihile les états donneurs très probablement par le remplacement des atomes de sélénium. Il résulte ainsi, une compensation des défauts en faveur de la population des états donneurs. L'accroissement de l'amplitude de la réponse photoconductive est associé et est attribuée aux états donneurs [3]. Un modèle de défauts ponctuels est proposé lequel assume que d'une part les défauts V_{Se} (donneurs) sont neutralisés par l'incorporation d'oxygène et d'autre part que les défauts In_{Cu} (donneurs) sont passivés par la formation de liaisons In-O

[4]. Les études réalisées à l'aide de la résonance paramagnétique électronique [5] et la spectroscopie des niveaux transitoires profonds [6], confirment le phénomène de réduction de la concentration en donneurs lors du processus de recuit en atmosphère d'air ou d'oxygène. D'autre part, il a été prouvé de manière expérimentale que l'incorporation d'oxygène dans le CIS affecte considérablement la concentration en accepteurs [5] et entraîne par conséquent des états accepteurs supplémentaires [7]. De plus, il a été établi que l'introduction du composé In_2O_3 dans les films minces à base de CIS, induit l'augmentation du taux d'atomes de cuivre à celui d'indium (Cu/In) [8].

La spectroscopie photoacoustique (PAS) est une importante technique permettant l'étude et la caractérisation des semiconducteurs. Elle présente l'intérêt d'être sans contact, non destructive et par conséquent elle offre plusieurs avantages par rapport aux techniques conventionnelles [9]. La technique PAS offre l'avantage quant à la séparation de la contribution de l'absorption de la couche implantée qui est de quelques centaines de nanomètres, de celle du substrat dont l'épaisseur est de quelques micromètres [10-11].

Le spectre photoacoustique peut être obtenu rapidement à partir de cristaux et de films. La PAS permet l'obtention directe des informations sur le processus d'absorption non radiative, lequel est souvent associé à la structure des bandes et aux défauts relatifs aux mécanismes de pertes d'énergie [9]. Toute information sur le matériau est essentielle pour son application à la fabrication de dispositifs électroniques et leur application optimale.

L'implantation ionique est la technique utilisée pour introduire une quantité contrôlée et précise d'impuretés dans les solides de manière uniforme et reproductible. Cette technique n'est pas sans certains inconvénients. Les endommagements induits par les radiations peuvent conduire à la création de zones amorphes pour des doses d'implantation suffisamment élevées.

V.2 Description de la mesure expérimentale

Le spectromètre photoacoustique des figures (V.1) [12] et (V.2) est composé d'une lampe de 300 W au xénon faisant office de source de radiation lumineuse. Une lentille transforme le faisceau divergent de la lampe en un faisceau quasi parallèle. Ce dernier est modulé par un hacheur commandé mécaniquement par un cerveau-contrôleur. Le monochromateur Triax 180 de John Yvon est utilisé pour disperser cette radiation lumineuse. Après son passage à travers un filtre proche de l'infrarouge (IR), un miroir elliptique focalise le faisceau IR ainsi obtenu sur l'échantillon à étudier qui est placé dans la cellule photoacoustique. Cette dernière est de forme parallélépipédique en acier

inoxydable. Un microphone à haute sensibilité sert à la détection du signal PA généré. Un amplificateur à courant alternatif de haute sensibilité amplifie ce signal PA issu du microphone. Un amplificateur lock-in (LI5640 de NF-corporation) à détection très sensible de la phase permet la séparation du signal utile du bruit. Un microordinateur est utilisé pour le stockage des données mesurées et le contrôle de tout le système de mesure.

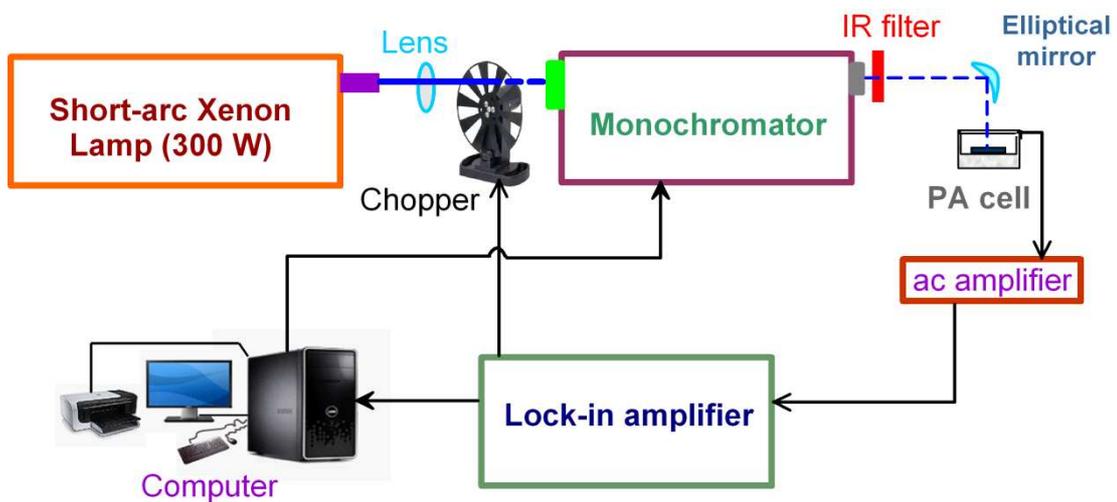


Figure V.1 : Schéma de mesure du signal PA.

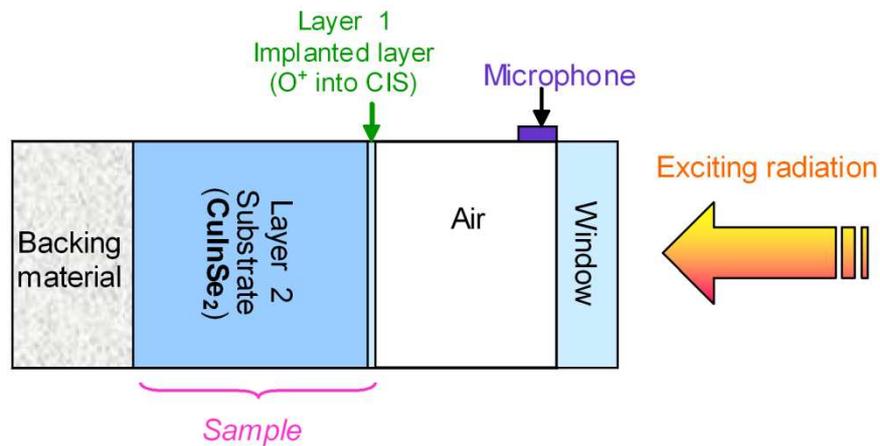


Figure V.2 : Diagramme de la cellule photoacoustique contenant l'échantillon à analyser.

Dans la figure (V.3) on donne une photographie du système de mesure photoacoustique.



Figure V.3 : Photographie du banc de mesure PA.

Les caractéristiques des échantillons sont choisies très proches de celles de la littérature dans le cas des couches minces et des dispositifs à base du CuInSe_2 . On a utilisé des monocristaux CuInSe_2 de haute qualité dans toutes nos mesures. A partir de lingots CIS fabriqués avec la technique de croissance verticale de Bridgman [13], on a découpé ces échantillons. Leur composition est déterminée par les mesures effectuées à l'aide d'une microsonde électronique. Ils sont respectivement composés de 22.0 à 23.7 at.% de cuivre, 26.7 à 27.9 at.% d'indium et de 49.0 à 50.5 at.% de sélénium. Il a été observé que les monocristaux d'une telle composition peuvent être de conductivité de type n ou p [14-15], en dépendance des défauts spécifiques intrinsèques à l'équilibre. On a procédé ensuite (avant toutes mesures) au polissage mécanique des deux faces de l'échantillon à l'aide d'un vibratoire en utilisant une poudre d'alumine (Al_2O_3), dont les grains ont une dimension de $0.05 \mu\text{m}$, puis on les a rincé pendant une minute dans une solution de 1 % de brome dans du méthanol. Les échantillons ont une épaisseur de $500 \mu\text{m}$.

L'implanteur d'ions de l'université de Salford (UK) a été utilisé pour implanter les échantillons avec des ions O^+ à température ambiante, avec une énergie de 40 keV et à des doses de 10^{15} et 10^{16} ions. cm^{-2} en utilisant un courant de 2 à $5 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

Les spectres photoacoustiques sont mesurés avant après implantation, dans le but de caractériser les différents effets des ions ainsi implantés. Ces spectres sont normalisés par rapport à ceux de fines particules de carbone noir pour prendre en considération la distribution spectrale du système optique, du microphone et de la cellule. Tous les spectres

sont obtenus à température ambiante et à la fréquence de 112 Hz (la longueur de diffusion thermique $\mu_s = 120 \mu\text{m}$).

V.3 Interprétations et discussion des résultats

On rappelle que l'introduction d'une certaine quantité d'impuretés dans les semiconducteurs altère leurs propriétés physiques et électriques. Il est indispensable de connaître d'une part la profondeur de pénétration des ions et leur distribution dans le substrat implanté. D'autre part, il est nécessaire de bien identifier et caractériser les défauts induits par cette implantation.

V.3.1 Simulation SRIM

V.3.1.1 Distribution des ions d'oxygène

On commence par une simulation d'implantation d'oxygène à 40 keV dans un substrat CuInSe_2 dans le but de déterminer la profondeur de pénétration des ions et leur distribution représentée dans la figure (V.4).

Ce profile est généré par le simulateur SRIM 2013 [16-17] pour lequel la composé ternaire CuInSe_2 est utilisé avec une densité de 5.77 g/cm^3 . La simulation est réalisée pour une quantité de 10000 ions implantés à travers une couche d'épaisseur 2500 \AA .

Comme la trajectoire des ions dans le substrat s'effectue de manière aléatoire, elle différente pour chaque ion. On définit alors le parcours moyen R , ou parcours de l'ion, la longueur moyenne sa la trajectoire depuis la surface de l'échantillon jusqu'à son immobilisation. On utilise le parcours moyen projeté R_p représentant la projection du parcours moyen R dans la direction d'incidence de l'ion.

Ce profile est caractérisé par le parcours projeté moyen $R_p = 744 \text{ \AA}$, l'écart type $\Delta R_p = 364 \text{ \AA}$, comme indiqué dans la figure (V.4).

La distribution de ions s'étend jusqu'à une profondeur de 2000 \AA . Le tableau (V.1) résume les résultats de simulations pour chaque échantillon utilisé. L'implantation s'effectue sur une très faible profondeur en comparaison avec l'épaisseur de l'échantillon.

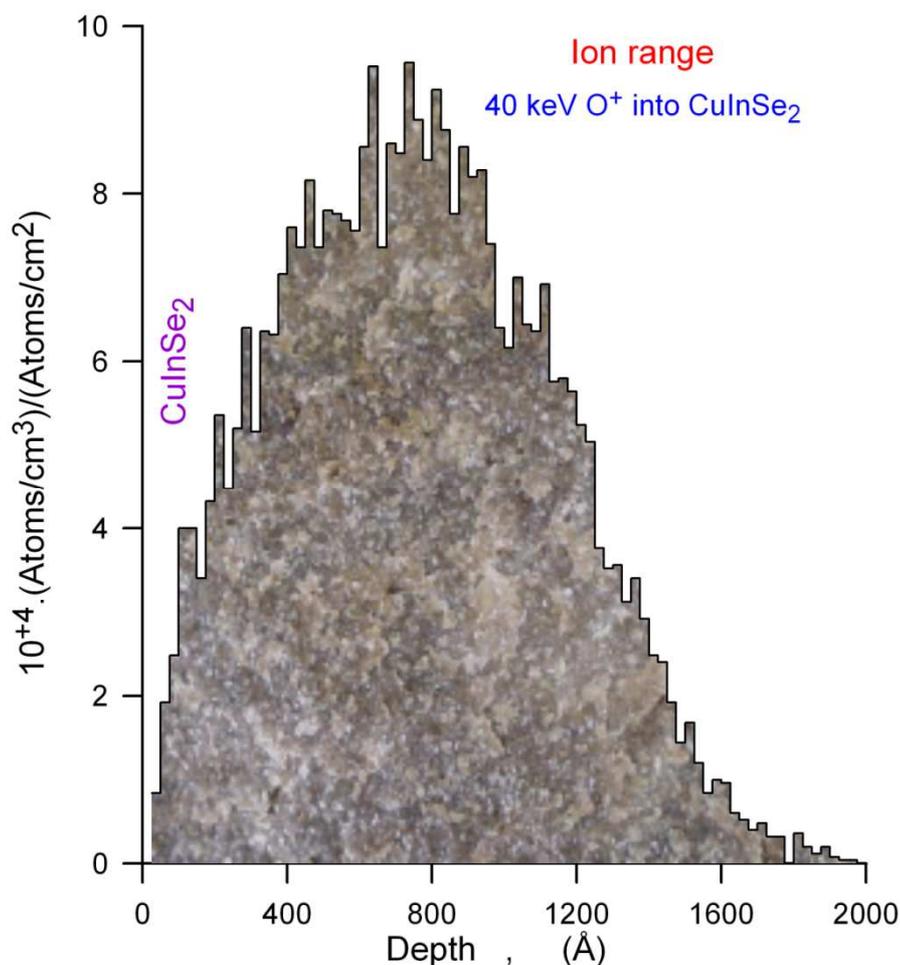


Figure V.4 : Distribution des ions O+ implantés dans le CIS.

Tableau V. 1 : Résumé des caractéristiques pour les échantillons utilisés.

Echantillon N°	Epaisseur (μm)	Type	R_p (Å)	ΔR_p (Å)	Energie (keV)	Dose (ions. cm^{-2})
CIS-1	500	n				
CIS-2	500	n	550	247	40	10^{15}
CIS-3	500	n	550	247	40	10^{16}

Le profil de la distribution des ions d'oxygène implantés dans le CIS représenté dans la figure (V.4) présente deux régions. Celle près de la surface de l'échantillon où on observe une croissance rapide la densité des ions avec la profondeur de pénétration des ions. Cette région s'étend de 100 Å jusqu'à 720 Å où la concentration atteint son

maximum. A partir de ce maximum que l'on détermine R_p et ΔR_p . La seconde région, s'étend du pic de la concentration de 720 Å jusqu'à 2000 Å. On observe dans cette région une décroissance beaucoup plus lente de la densité des ions. Il n'y a pas de symétrie par rapport au maximum de la distribution des ions. Au-delà de la profondeur de 2000 Å, la densité des ions implantés devient négligeable. La caractérisation de ces paramètres sera exploitée pour l'extraction du coefficient d'absorption de la couche implantée seule. La profondeur de pénétration trouvée concorde bien avec les observations expérimentales de la littérature [18-19].

V.3.2 Résultats et discussions

Les mesures expérimentales ont montrées que l'amplitude du signal photoacoustique (PA), à chaque énergie, croit avec l'augmentation de la dose des ions d'oxygène implantés dans le CuInSe_2 . Dans la figure (V.5), on observe la dépendance de l'amplitude du signal PA sur la dose d'ions O^+ implantés. Les mesures sont données pour une énergie, rapportée dans la littérature, proche de l'énergie de gap à $h\nu = 1.02 \text{ eV}$ [20]. Ce maximum est indique par un cercle sur la figure (V.6). On observe une variation linéaire de cette amplitude du signal PA en fonction de la dose selon l'équation linéaire :

$$y = 0.234x + 1.257$$

avec y représentant l'amplitude PA et x la dose d'ions O^+ implantés.

On attribut cette augmentation du signal PA avec la dose à la génération croissante de la chaleur avec la dose.

Dans la figure (V.5), on donne la mesure de l'amplitude normalisée des spectres du signal PA pour les deux doses d'implantation d'ions O^+ de 10^{15} et $10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ ainsi que le spectre de l'échantillon non implanté dans un but comparatif. La normalisation est effectuée sur le maximum de l'amplitude du signal PA pour chaque spectre dans la zone de saturation.

Les trois spectres correspondants respectivement aux différents échantillons, le vierge, les deux implantés, présentent trois régions distinctes.

a) La région 1, de transparence pour laquelle $h\nu \leq 0.92 \text{ eV}$, le cristal est presque transparent. On observe plusieurs pics dont les amplitudes sont variables de l'un à l'autre. Ils sont attribués soit aux transitions impureté-bande de conduction ou bien bande de valence-impureté [14-15].

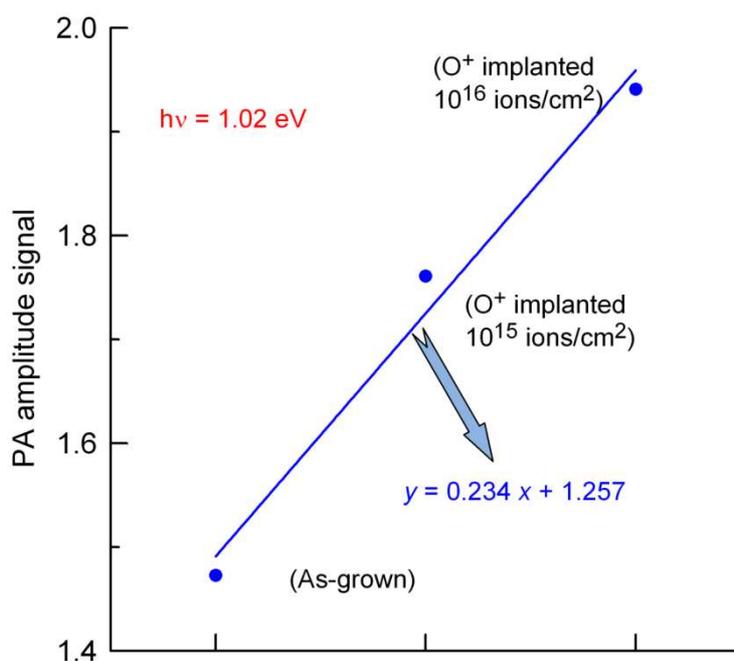


Figure V.5 : Amplitude PA en dépendance de la dose d'ions O^+ .

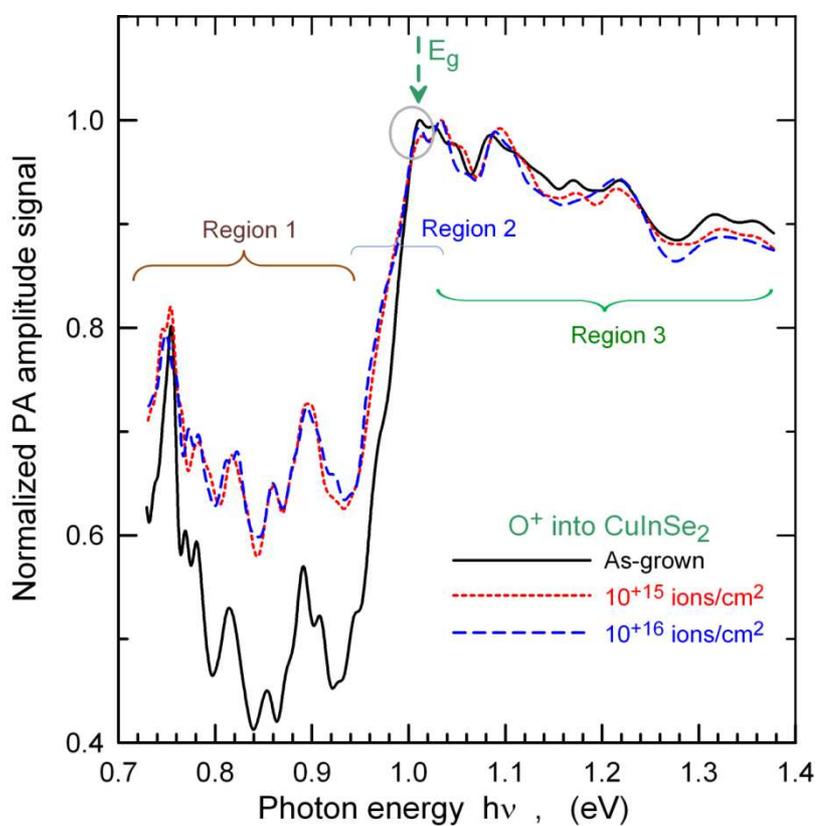


Figure V.6 : Spectres PA des trois échantillons.

En comparant le spectre de l'échantillon vierge à ceux implantés, on observe plusieurs modification.

b) La région 2 du bord fondamental, située dans la bande $0.92 \leq h\nu \leq 1.02$, les spectres montrent clairement la nature de la transition directe bande à bande. Le bord d'absorption max coïncide bien avec celui rapporté dans la littérature dont la valeur du gap d'énergie du CIS est de $E_g = 1.01 \text{ eV}$ à 1.02 eV . Il est indiqué par la flèche sur la figure. L'effet de l'introduction de l'oxygène dans le CuInSe_2 apparait bien au niveau de ce maximum. Ce défaut est indiqué par un cercle sur la figure. On note que l'échantillon utilisé dans cette étude a subi une conversion de type de conductivité suite à l'implantation de l'oxygène. Il est passé à la conductivité de type p. Ce résultat est vérifié en utilisant la technique de la sonde thermique. L'apparition de l'épaule (shoulder) au dessous du cercle, au niveau du bord d'absorption est une indication et une caractéristique du changement de type de conductivité [14-15].

c) La région 3 de saturation, dans la bande d'énergie $h\nu > 1.02 \text{ eV}$, correspondant au phénomène d'absorption de toute la lumière incidente par la couche mince de l'échantillon. Cette région caractérise l'état de surface qui est déterminé par les effets de réflexions [21]. Les pics observés dans le spectre PA de cette région sont attribués aux effets d'absorption additionnelle [22].

Les effets de l'introduction de l'oxygène dans le CuInSe_2 monocristal, seront mieux mis en évidence en considérant et en utilisant la représentation de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption des différents échantillons utilisés. Dans la perspective de séparer les effets induits uniquement par l'oxygène sur les propriétés optiques du matériau, on doit analyser en détail le spectre d'absorption du spécimen non implanté (vierge) en premier lieu.

A partir du spectre photoacoustique mesuré et normalisé, on extrait le spectre du coefficient d'absorption. Neumann [23] a suggéré que dans le cas où l'amplitude du signal PA est faible, $q < 0.2 \text{ eV}$, on doit tenir compte des réflexions multiples de la radiation incidente avec l'échantillon. Pour les valeurs de l'amplitude normalisée du signal photoacoustique $q \geq 0.2 \text{ eV}$, cet effet est négligeable.

Dans notre cas, on observe dans la figure (V.6), que le minimum détectable du signal PA normalisé est supérieur à 0.2 eV . Ainsi la dépendance du coefficient d'absorption avec le signal PA normalisé est donnée par l'équation (V.1) [23] :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + \sqrt{2 - q^2}}{1 - q^2} \quad (\text{V.1})$$

avec μ_s la longueur de diffusion thermique donnée par la relation (V.2) :

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2K_s}{\omega C_s \rho_s}} \quad (\text{V.2})$$

Dans le cas du substrat CIS utilisé, les valeurs des différents paramètres de l'équation (V.2) sont données par [24] :

$$K_s = 8.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_s = 294 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\rho_s = 5770 \text{ kgm}^{-1}$$

représentant respectivement, la conductivité thermique, la capacité spécifique d'échauffement et la densité du substrat utilisé CuInSe₂. La fréquence de modulation de la lumière incidente ω en rd/s.

La figure (V.7) représente la dépendance du spectre du coefficient d'absorption avec l'énergie de photons.

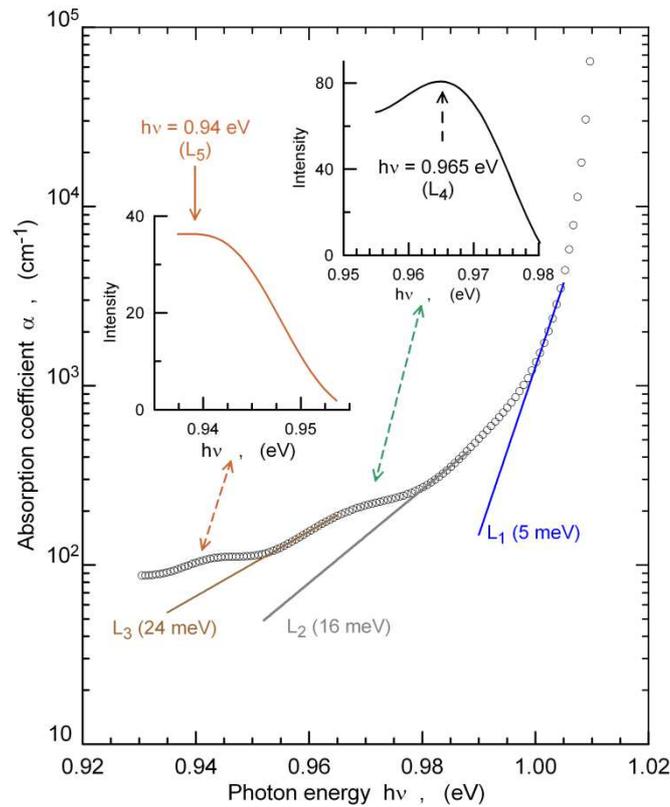


Figure V.7 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dans la gamme proche du bord fondamental (échantillon vierge).

Ce spectre est directement extrait à partir du signal PA mesuré et normalisé pour l'échantillon vierge, dans la gamme d'énergie de photons correspondant au bord fondamental. Dans cette région, on observe la présence de deux épaules caractéristiques de niveaux de défauts superficiels (peu profonds). L'énergie de la position centrale des deux épaules a été résolue [25-26]. L'intensité des pics correspondants (L_4 et L_5), caractérise la concentration des défauts dans l'échantillon. De part et d'autres de ces épaules, le spectre d'absorption suit une dépendance exponentielle sur l'énergie de photons [26] donnée par l'équation (V.3) :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_0}} \quad \text{V.3}$$

avec E_0 le paramètre d'énergie caractérisant l'extension de la queue de la densité des états dans la bande interdite.

On détecte trois niveaux de défauts intrinsèques L_1 à $E_0 = 5 \text{ meV}$, L_2 à $E_0 = 16 \text{ meV}$, L_3 à $E_0 = 24 \text{ meV}$. Au dessus de ces épaules, le spectre d'absorption présente une croissance rapide vers 10^5 cm^{-1} .

Pour évaluer les énergies d'ionisation de ces états de défauts, on doit déterminer l'énergie du gap de l'échantillon. Cette énergie est déterminée à partir de la région de croissance rapide du spectre PA normalisé α au environ de l'énergie de photon de 1eV suivant la procédure décrite dans la littérature [14-15 et 24].

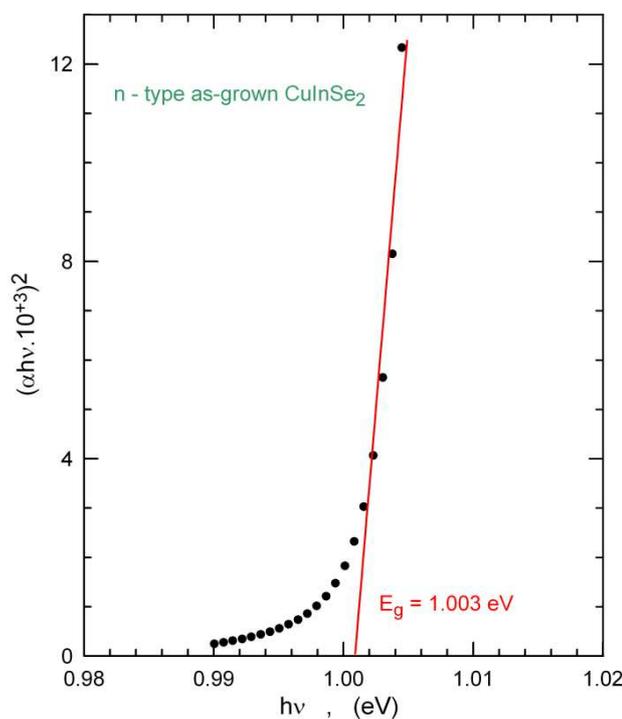


Figure V.8 : Dépendance de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photons de l'échantillon vierge.

La nature directe de la transition fondamentale de l'échantillon vierge est confirmée par la représentation de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv comme indiqué dans la figure (V.8).

L'analyse des données expérimentales montre que la partie linéaire de la courbe est due à la transition directe décrite par l'équation (V.4) :

$$\alpha = \frac{A}{hv} \sqrt{hv - E_g} \quad (\text{V.4})$$

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe à $\alpha = 0$, permet de déduire l'énergie du gap à $E_g = 1.003 \text{ eV}$.

Dans la figure (V.9) on donne la représentation de la variation du coefficient d'absorption α que l'on extrait à partir du spectre du signal PA mesuré et normalisé, dans la gamme d'énergie de photons allant jusqu'à la région du bord fondamental.

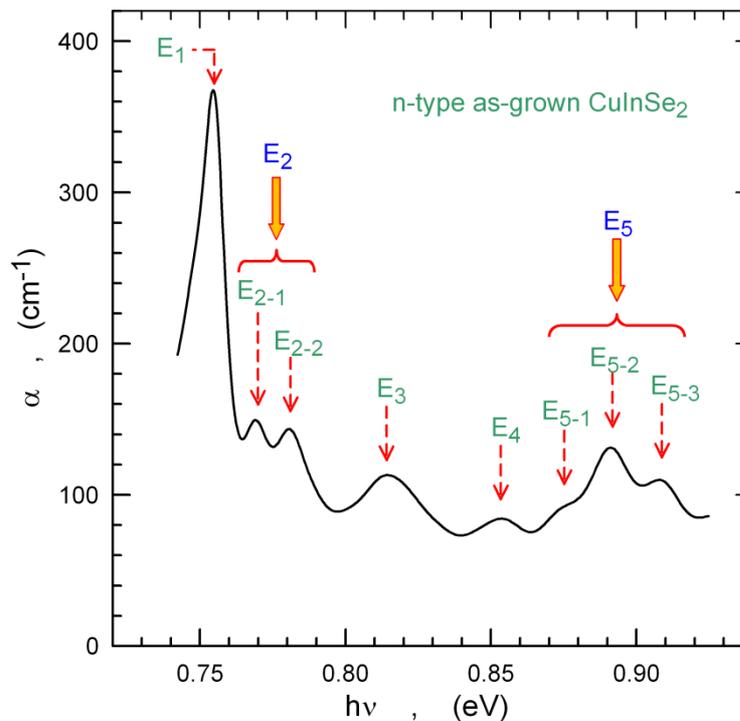


Figure V.9 : Coefficient d'absorption indiquant les états profonds de transitions pour l'échantillon vierge.

On observe dans ce spectre, cinq pics majeurs de différentes intensités. Ces pics sont associés aux transitions entre les états de défauts non radiatifs et les transitions entre bande de conduction celle de valence. Les énergies caractéristiques des défauts induits par les transitions optiques ont été identifiées avec les positions correspondantes aux intensités maximales des pics [14-15 et 24]. L'énergie E_n avec $n = 1$ à 5, correspond à l'écart entre

l'énergie de gap E_g et l'énergie de chaque pic, nous permet de déterminer la distance énergétique l'état de défaut mesurée à partir du niveau minimum de la bande de conduction ou du maximum de la bande de valence. La précision de la mesure de l'énergie de gap est d'environ 0.5 meV et celle des énergies des défauts E_n ne dépasse pas ± 1 meV. On remarque que ces échantillons présentent un nombre plus important de niveaux de défauts que d'habitude. Le niveau E_2 est composé de deux niveaux alors que E_5 est constitué de trois pics. Ces observations ne sont pas étonnantes vue la complexité de la structure de ce composé [27-28].

L'analyse des spectres du coefficient d'absorption des figures (V.7-V.9), nous a permis de déterminer les énergies de ces défauts qui sont résumées dans le tableau (V.2). Dans ce tableau, on a indiqué les différentes affectations des différents défauts intrinsèques en concordance avec Zhang et al. [29] et en prenant en considération les caractéristiques de notre échantillon (conductivité de type n). Ces affectations constitueront le critère essentiel et la référence dans l'interprétation des effets induits par l'implantation de l'oxygène dans le CIS.

Tableau V.2 : Niveaux de défauts avec leurs énergies d'ionisation, affectation et leur activité électrique.

Niveau de défaut	Position hv (eV)	Energie d'ionization (meV)	Activité électrique	Affectation du défaut [31]
$E_g = 1.003$ eV				
E_1	0.754	249	A	$V_{In} (-/0)$
E_{2-1}	0.769	234	D	$Cu_i (0/+)$, $In_{Cu} (0/+)$
E_{2-2}	0.780	223	D	$Cu_i (0/+)$ or $In_{Cu} (0/+)$
E_3	0.814	189	A	$V_{In} (-/0)$
E_4	0.853	150	A	$V_{In} (-/0)$
E_{5-1}	0.875	128	D	$Cu_i (0/+)$ or $In_{Cu} (0/+)$
E_{5-2}	0.891	112	A	$Cu_{In} + Cu_i (-/0)$
E_{5-3}	0.907	96	A	$Cu_{In} + Cu_i (-/0)$
L_5	0.94	65	D	$(In_{Cu} + V_{Cu}) (0/+)$ or $V_{Se} (+/+2)$
L_4	0.965	38	A	$V_{Cu} (-/0)$
L_3	-	24	D	V_{Se}
L_2	-	16	A	$V_{Cu} (-/0)$
L_1	-	5	D	V_{Se}

*A :Acceptor; D : Donor

Pour séparer le spectre d'absorption de la couche implantée de celui du substrat, une relation théorique a été développée en considérant que l'échantillon implanté est constitué de deux couches, le substrat et la couche implantée [30]. Ce modèle permet l'extraction du coefficient d'absorption de la couche implantée seule lorsqu'on connaît celui de l'échantillon vierge ainsi que la profondeur d'implantation (l'épaisseur de la couche implantée). L'épaisseur de la couche implantée est déterminée par la simulation SRIM et représentée dans la figure (V.4).

L'amplitude normalisée du signal photoacoustique, dans laquelle est incluse la combinaison des réponses de la couche implantée et celle du substrat est donnée par l'équation (V.5) :

$$q = \left\{ \frac{1}{(x_1^2 + 2x_1 + 2)(x_2^2 + 2x_2 + 2)} \left[x_2^2(x_1^2 + 2x_1 + 2)e^{-2y_1(x_1+1)} + x_1^2(x_2^2 + 2x_2 + 2)(1 - 2e^{-y_1(x_1+1)}\cos y_1 + e^{-2y_1(x_1+1)}) + 2x_1x_2(x_1x_2 + x_1 + x_2 + 1)(e^{-y_1(x_1+1)}\cos y_1 - e^{-2y_1(x_1+1)}) + 2x_1x_2(x_2 - x_1)e^{-y_1(x_1+1)}\sin y_1 \right] \right\} \quad \text{V.5}$$

avec : $x_1 = \alpha_1\mu_s$, $x_2 = \alpha_2\mu_s$ et $y_1 = \frac{L_1}{\mu_s}$

Les paramètres α_1 , α_2 , μ_s et L_1 représentent respectivement le coefficient d'absorption de la couche implantée, le coefficient d'absorption de la région non implantée du substrat, la longueur de diffusion thermique et l'épaisseur de la couche implantée.

A partir de la distribution spectrale du coefficient d'absorption de l'échantillon avant l'implantation, de la profondeur de la couche implantée et de l'amplitude normalisée du spectre photoacoustique mesurée de l'échantillon implanté, on extrait le spectre du coefficient d'absorption de la couche implantée seule. Un programme que l'on a développé est utilisé pour l'extraction. Dans la figure (V.10) on montre la dépendance du spectre du coefficient d'absorption des échantillons, de la dose implantée des ions d'oxygène. Cette représentation est donnée pour la gamme des énergies de photon correspondant aux faibles absorptions.

En analysant ces spectres, on déduit que l'introduction de l'oxygène, a affecté la région de transparence correspondant à $0.72 \leq hv \leq 0.92 \text{ eV}$ ainsi que la région du bord fondamental correspondant à $0.92 \leq hv \leq 1.02 \text{ eV}$. On distingue l'accroissement du minimum détectable du coefficient d'absorption pour les deux échantillons implantés. On note aussi un accroissement du coefficient d'absorption à la limite des bandes au environ

de l'énergie de photon de 1 eV. Ce résultat permet d'expliquer l'augmentation de l'efficacité de conversion des cellules solaires à base du matériau CuInSe_2 lorsqu'elles sont soumises à un recuit en présence d'air ou d'oxygène. Cette augmentation est d'autant plus importante lorsque la dose d'implantation est plus importante.

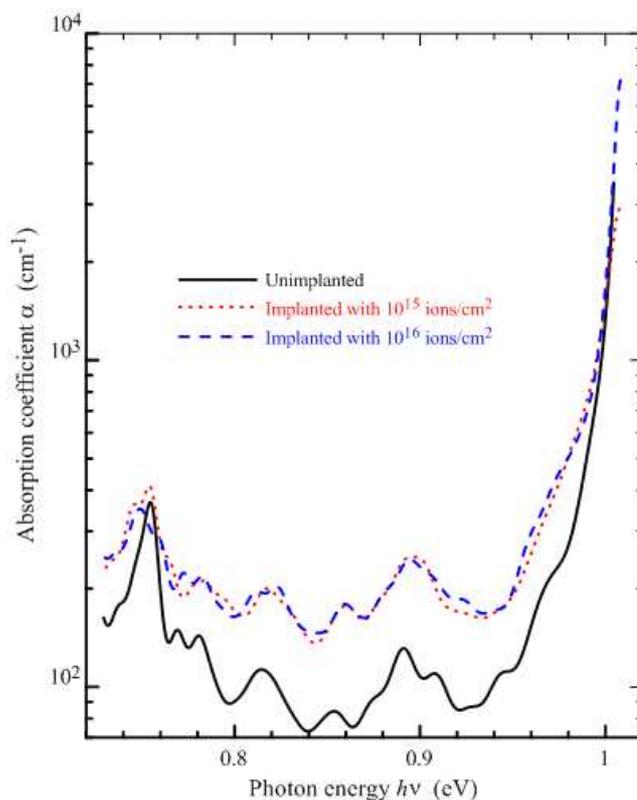


Figure V.10 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption des échantillons CuInSe_2 avant et après implantation de O^+ à différentes doses.

Une analyse plus détaillée de la région du bord fondamental donne plus d'informations. Les figures (V.11) et (V.12) présentent la distribution spectrale du coefficient d'absorption de la couche implantée déterminée à partir des spectres de l'échantillon vierges et de celui des spécimens implantés avec des doses respectives de 10^{15} et 10^{16} ions. cm^{-2} .

On note d'une part que le niveau du défaut peu profond L_5 qui apparaît à $h\nu = 0.94$ eV, dans l'échantillon vierge voir figure (V.7), dont l'énergie d'activation est de 65 meV, a complètement disparu après implantation dans les deux échantillons.

D'autre part, on note la disparition du niveau de défaut L_2 déterminé à partir du spectre de l'échantillon vierge et ayant une allure exponentielle.

Un nouveau niveau d'impureté apparaît en tant que pic à $h\nu = 0.972 \text{ eV}$ dans le spectre de l'échantillon implanté avec la dose de $10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ comme indiqué dans la figure (V.12). Ce défaut présente une énergie d'ionisation de 31 meV. Il est probablement dû à un état accepteur puisque l'échantillon change de la conductivité en devenant de type p après implantation. Ce résultat est en concordance avec les travaux publiés sur le dopage du CuInSe_2 avec l'oxygène [31]. Le niveau de défaut L4 apparaissant au pic à $h\nu = 0.96 \text{ eV}$, est resté inchangé pour les deux doses d'implantation.

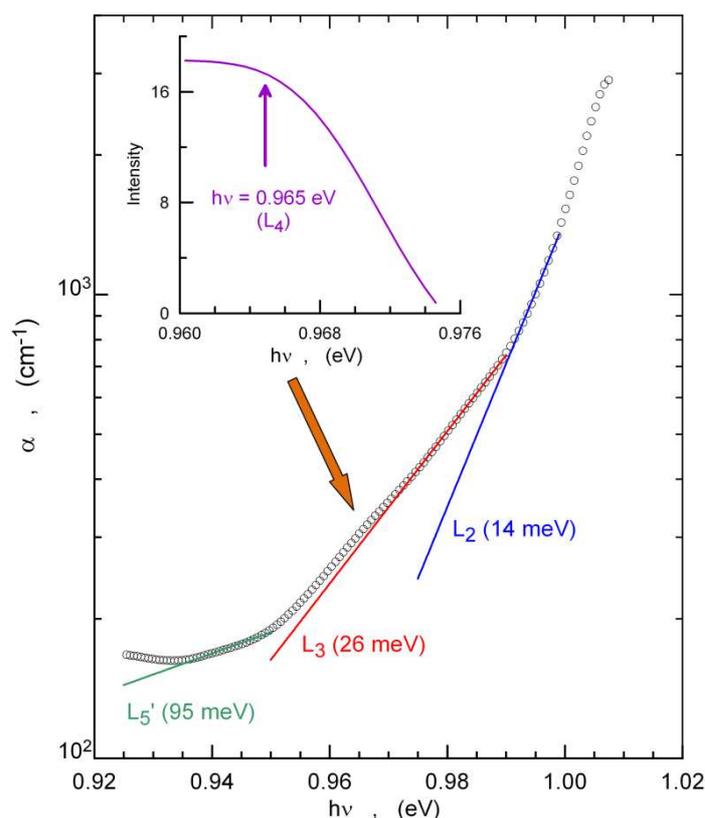


Figure V. 11 : Coefficient dans la gamme d'énergie proche du bord fondamental d'absorption de la couche implantée ($10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$).

Au niveau de la zone d'énergie correspondant au minimum détectable du signal PA, on note l'augmentation de l'intensité du coefficient d'absorption extrait du signal mesuré après avoir éliminé la contribution au signal PA du substrat. L'introduction de l'oxygène n'a pas modifié de façon importante l'équilibre intrinsèque dans cette partie du spectre. Son principal effet est observé sur le niveau de défaut E_1 dont l'énergie d'ionisation est de 250 meV (figure (V.13)). Au voisinage de ce pic, on observe l'apparition d'un nouveau pic à la position correspondant à $h\nu = 0.47 - 0.49 \text{ eV}$. Ce pic

E_1' est caractéristique d'un niveau profond dont l'énergie d'ionisation est évaluée à 256 ± 2 meV.

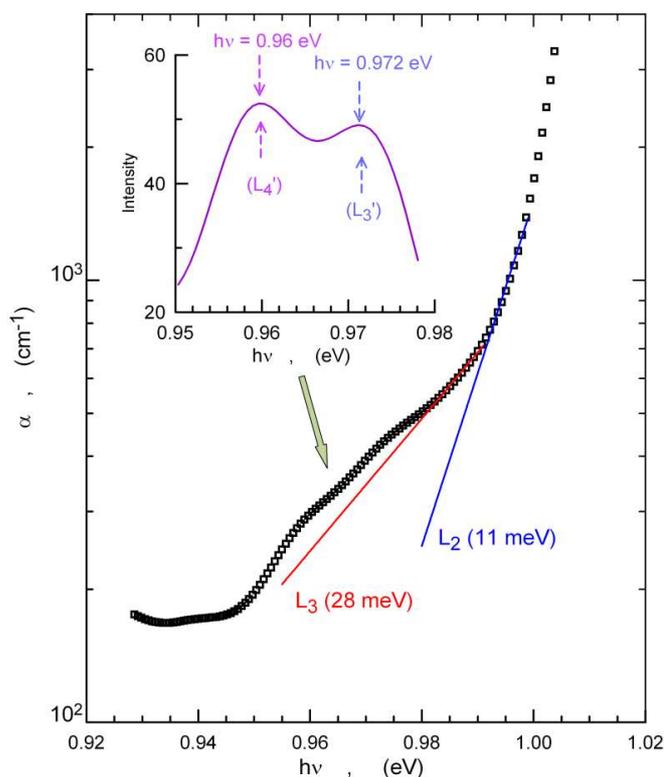


Figure V. 12 : Coefficient d'absorption de la couche implantée (10^{16} ions. cm^{-2}) dans la gamme d'énergie proche du bord fondamental.

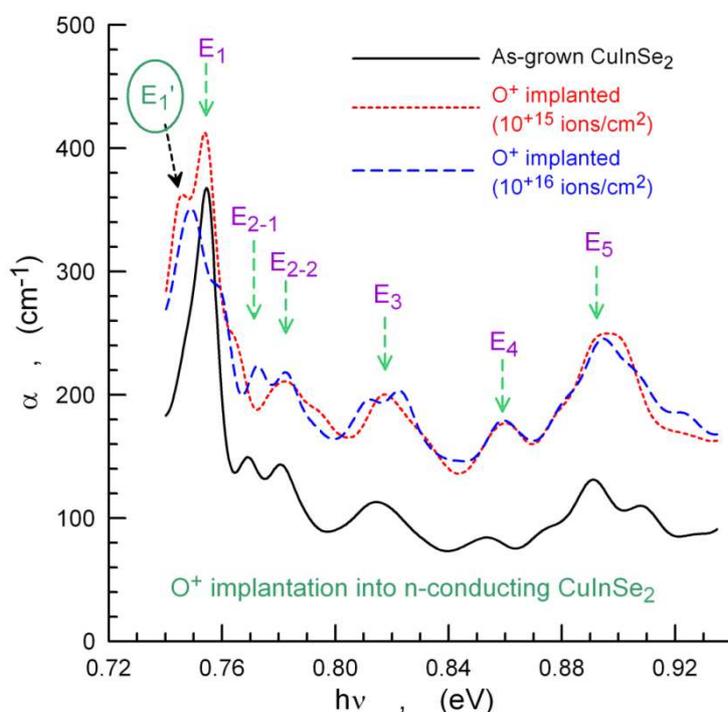


Figure V. 13 : Comparaison entre les coefficients d'absorption indiquant les états profonds de transition avant et après implantation de O^+ .

Le tableau (V.3) résume les résultats relatifs aux niveaux des états de défauts qui sont détectés suite au processus d'implantation de l'oxygène dans le CuInSe₂.

Tableau V.3 : Energies des défauts additionnels observés après implantation de l'oxygène dans le CuInSe₂.

Niveau de défaut	Energie du défaut (meV)		
	As-grown	Dose = 10 ¹⁵ ions/cm ²	Dose = 10 ¹⁶ ions/cm ²
E ₁ '	-	256	256
E ₁	250	249	-
E ₂₋₁	234	-	230
L ₅ '	-	95	-
L ₄ '	-	-	43
L ₃ '	-	-	31

L'interprétation des effets d'implantation sur les propriétés optiques du CIS est une tâche difficile, car nous devons tenir compte non seulement des effets du dopage des impuretés implantées elles-mêmes, mais aussi des modifications apportées aux concentrations absolues et relatives de défauts intrinsèques causés par les endommagements produits lors de l'implantation qui affectent de manière significative les propriétés du matériau [18-19].

L'étude, par la technique de la spectroscopie photoacoustique, du matériau CuInSe₂ de conductivité de type n, indique que l'oxygène affecte non seulement la concentration en donneurs mais aussi celle des accepteurs [31]. Ce résultat a été confirmé par la récente étude combinée des propriétés électriques à température ambiante et à 77 °K et celle de l'absorption optique à 300°K des échantillons CIS dopés avec différentes concentrations d'oxygène. Cette étude a révélée la présence de niveaux superficiels à 30 meV et à 36 meV [32]. L'impact de ces observations et de ces résultats, est que l'on peut obtenir plus d'améliorations dans les performances des cellules solaires à base de CIS. Il est par conséquent indispensable d'avoir une très bonne compréhension des mécanismes induits par l'insertion d'oxygène dans le CuInSe₂ et le rôle de cet élément dans les propriétés électro-optique de ce composé.

V.4 Conclusion

L'analyse des résultats des mesures effectuées sur les échantillons CuInSe₂ monocristallins implantés avec de l'oxygène s'est avérée une tâche très complexe. On a

observé une modification des défauts chimiques proches de la surface du cristal. Ces modifications incluent non seulement une variation de la concentration des défauts déjà existants mais aussi la création de nouveaux défauts. Il reste encore à clarifier la nature des défauts qui sont fortement touchés par l'oxygène et sont supposés influencer essentiellement sur les propriétés photoélectriques de la matière et probablement aussi des dispositifs.

On a obtenu, à partir des spectres PA, une conversion de type de conductivité des deux échantillons pour les deux doses d'implantation. L'oxygène affecte certains niveaux de défauts, en crée d'autres plus particulièrement le défaut peu profond à 31 meV et le défaut profond à 256 ± 2 meV. L'introduction de l'oxygène entraîne aussi la disparition de niveaux peu profonds et profonds. Les changements très importants dans le spectre PA, particulièrement au niveau du bord fondamental expliquent et justifient le changement de type de conductivité après implantation d'oxygène dans le CuInSe_2 .

Il a été démontré que la spectroscopie photoacoustique est unique dans l'extraction du spectre du coefficient d'absorption de la couche mince implantée à partir du spectre d'absorption du substrat et donc dans l'appréciation de la structure des défauts d'ions semi-conducteurs implantés.

Références V

- [1] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To and R. Noufi, *Prog. Photovolt.* 16 (2008) 235-239.
- [2] R. Noufi, R.J. Matson, R.C. Powell and C. Herrington, *Sol. Cells* 16 (1986) 479-493.
- [3] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, M. Imanieh, R.D. Pilkington, A. Roodbarmohammadi, M.A. Slifkin and M.V. Yakushev, *J. Electron. Mater.* 20 (1991) 659-663.
- [4] R. Noufi and D. Cahen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 148 (1989) 451-456.
- [5] G.K. Padam, G.L. Malhotra and S.K. Gupta, *Solar Energy Mater.* 22 (1991) 303-318.
- [6] A.L. Li and I. Shih, *J. Electron. Mater.* 22 (1993) 195-199.
- [7] M. Matsushita, S. Endo and T. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 2687-2688.
- [8] B. Haba, C.W. Bates, B.J. Brown, Z. Ndlela and G. Smestad, *Solar Cells* 28 (1990) 177-183.
- [9] A. Rosenwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1981.
- [10] A. Zegadi, I.S. Al-Saffar, M.V. Yakushev and R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 4095-4101.
- [11] F.Z. Satour and A. Zegadi, *Proc. 25th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., 5th World Conf. Photovolt. Energy Conv., Valencia (Spain), 6 – 9 Sept. (2010)*, pp. 3418 – 3421.
- [12] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2238-2243.
- [13] R.D. Tomlinson, *Sol. Cells* 16 (1986) 17-26.
- [14] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson and H. Neumann, *Sol. Stat. Commun.* 83 (1992) 587-591.

- [15] A. Zegadi, M.V. Yakushev, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 41/42 (1996) 295-305.
- [16] J.P. Biersack, in : *Beam Modification of Insulators*, Eds. G. Arnold and P. Mazzoldi, Elsevier, Amsterdam, (1987) 1.
- [17] J.F. Ziegler, SRIM-2010, srim.org.
- [18] V.P. Crowther, M. Imanieh, G.A. Stephens and R.D. Tomlinson, *Nucl. Instrum. Methods B* 67 (1992) 428-431.
- [19] C.A. Mullan, C.J. Kiely, M.V. Yakushev, M. Imaneith, R.D. Tomlinson and A. Rockett, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 134 (1993) 547-550.
- [20] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter and T.M. Peterson, *Thin Solid Films* 237 (1994) 1-11.
- [21] H. Tokumoto, M. Tokumoto and T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.* 50 (1981) 602-605.
- [22] K.T.R. Reddy, M.A. Slifkin and A.M. Weiss, *Opt. Mater.* 16 (2001) 87-91.
- [23] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73-82.
- [24] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 83-88.
- [25] P. Lange, H. Neff, M. Fearheiley and K.J. Bachmann, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 4074-4076.
- [26] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [27] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1983) 483-490.
- [28] H. Neumann and R.D. Tomlinson, *Sol. Cells* 28 (1990) 301-313.
- [29] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 9642-9656.
- [30] F.Z. Satour and A. Zegadi, "Optical properties of ion implanted semiconductors by photoacoustic spectroscopy", in press.

-
- [31] A. Zegadi, M.V. Yakushev, H. Neumann, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) 517-530.
- [32] J.G. Albornoz, S.M. Wasim and C. Rincon, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 1191-1196.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans cette thèse a pour objectif, l'étude des effets de l'implantation ionique dans le matériau semiconducteur ternaire CuInSe_2 . Les composés présentant une structure chalcopyrite sont des matériaux prometteurs quant à leur utilisation dans les dispositifs non linéaires et à jonction.

Les échantillons à base de ce matériau ont été synthétisés à l'Université de Salford (Grande Bretagne), en utilisant la technique de croissance de Bridgman à translation verticale. Ces échantillons intrinsèques monocristallins ont été découpés et traités.

Dans le but d'isoler les défauts d'irradiations, on a procédé à l'étude et la caractérisation des propriétés physiques, électriques, optiques et des défauts intrinsèques. Le spectre d'absorption du matériau vierge a été mesuré en utilisant le spectromètre photoacoustique à haute résolution. L'analyse de ce spectre a permis de déterminer d'une part plusieurs niveaux de défauts intrinsèques (de surface et profond). D'autre part, la hauteur de la bande interdite a été déduite. L'énergie de gap a été déterminée à partir de ce spectre et elle est en concordance avec celle déterminée par les autres auteurs.

Ces échantillons ont été ensuite implantés avec des ions d'oxygène à des doses de $10^{1.5}$ et 10^{16} atomes. cm^{-2} avec une énergie d'implantation de 40 keV en utilisant l'accélérateur de Salford. Leurs spectres photoacoustiques ont été mesurés. Dans ces spectres, on retrouve la contribution à la réponse photoconductive du substrat et de la couche implantée. En utilisant un modèle théorique que l'on a développé au niveau de notre laboratoire, on a extrait le spectre photoacoustique propre à la couche implantée. L'étude et la caractérisation du spectre du coefficient d'absorption de la couche implantée avec des ions O^+ , nous permis d'identifier plusieurs types de défauts, dont certains sont surfaciques et d'autres profonds. Les énergies d'activation de chaque défaut ont été déterminées. De nouveaux états de défauts dans les deux échantillons étudiés ont été détectés. Ces niveaux de défauts modifient de manière significative les propriétés optoélectroniques de la couche implantée du matériau CIS. La mesure la conductivité électrique de la couche implantée, a révélé un changement de type en passant de la conductivité de type donneur ('n') au type accepteur ('p') en concordance avec l'analyse

des spectres photoacoustiques du coefficient d'absorption des échantillons au voisinage du bord fondamental.

En perspective à ce travail, on propose le recuit de ces échantillons. Ce traitement conduira à l'activation et à la diffusion des ions O^+ . Le choix de la durée et la température du recuit représentent des paramètres dont l'impact est très important et influant sur les défauts intrinsèques et extrinsèques du $CuInSe_2$.

ANNEXES

ANNEXE 1

ANNEXE N° 1

Propriétés de quelques matériaux utilisées dans la simulation

Matériau	Conductivité thermique $K=W/m^{\circ}K$	Densité $\rho=kg/m^3$	Capacité de chaleur spécifique $Cp=J/kg^{\circ}K$
Air	0.0258	1.19	1000
Helium	0.142	0.18	5232
H ₂ O	0.61	1000	4186.8
Aluminium	237	2700	900
Acier inoxydable	13.8	7500	503
Plexiglas	0.188	1190	1466
Laiton	108.8	8500	373
Silicium	142	2330	700
CuInse ₂	8.6	5770	294
Nickel	90.8	8910	444
Cuivre	401	8930	390
Quartz	0.921	2660	787
Verre (Crown)	1.05	2600	670

ANNEXE 2

ANNEXE N° 2

Propriétés Physiques du semiconducteur CuInSe₂

Paramètre	
Formule	CuInSe₂
Poids moléculaire	336.286 g
Groupe d'espace	142d-d _{2d} ¹²
Couleur	Gris
Densité	5.77 g/cm ³
Bande interdite E _g (Température ambiante)	1.02 eV
Point de fusion	987 °C
symétrie	Chalcopyrite
Paramètres de la maille	a = 5.7859Å c = 11.612Å c/a = 2.006
Coefficient thermique d'expansion	$\alpha^a = 8.3182 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha^a = 7.89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha^a = 8.1755 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique	0.086 Wcm ⁻¹ K ⁻¹
Chaleur spécifique	0.294 Jg ⁻¹ K ⁻¹
Indice de réfraction complexe	n = 0.26 , k = 0.53
Concentration des porteurs	10 ⁺¹⁶ -10 ⁺¹⁷ cm ⁻³
Mobilité	Electrons :140 - 700 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ Trous :4 - 60 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

ANNEXE 3

ملخص :

الهدف الرئيسي في هذا العمل هو تطوير نموذج نظري لدراسة الخصائص الضوئية للمركبات الثلاثية بعد أن خضعت لزرع الأيونات. هذا النموذج يسمح باستخراج خصائص الطبقة المزروعة من خصائص الركيزة وهو يستند إلى التحليل الطيفي-صوتي، التي تستغل مواصفات العينات متعددة-الطبقات.

كتطبيق، قمنا بدراسة تأثير إدخال الأكسجين في مركب CuInSe_2 . من المعروف أن الخلايا الشمسية المبنية على أسس CuInSe_2 المعرضة للأكسجين مردودها يتحسن. رغم تعدد الدراسات عن آثار الأكسجين في CuInSe_2 فإنه لا يوجد أي عمل قام باستخراج طيف الامتصاص للطبقة المزروعة وحدها.

توفر هذه الدراسة للمرة الأولى الخصائص البصرية بالقرب من الحافة الأساسية لل CuInSe_2 بعد إدخال الأكسجين بواسطة زرع الأيونات. نقدم نقاش حول تشكل العيوب على ضوء المنشورات الحديثة.

كلمات مفتاحية : CuInSe_2 ، زرع الأيونات ، التحليل الطيفي-صوتي، الأكسجين ، العيوب.

Résumé

L'objectif principal dans ce travail consiste à développer un modèle théorique permettant l'étude des propriétés optiques des échantillons ternaires ayant subi une implantation ionique. Le modèle permet l'extraction des propriétés de la couche implantée de celle du substrat. Il est à base de la spectroscopie photoacoustique qui exploite une configuration d'échantillons multicouches.

A titre d'application, on étudie l'effet de l'introduction de l'oxygène dans le composé CuInSe_2 . L'oxygène est connu pour son impact dans l'amélioration des performances des cellules solaires à base de CuInSe_2 traité sous atmosphère d'oxygène. Les études effectuées dans la littérature sont nombreuses, mais elles n'isolent pas la contribution de la couche implantée du spectre du matériau. Ainsi il n'existe pas une image claire de l'effet de l'oxygène dans le CuInSe_2 .

Cette étude donne pour la première fois les propriétés optiques proche au bord fondamental du CuInSe_2 suite à l'introduction de l'oxygène par implantation ionique. Une discussion sur la formation des défauts est donnée à la lumière des publications récentes.

Mots clés : CuInSe_2 , Implantation ionique, Photoacoustique, Oxygène, Défauts.

Abstract

The main objective in this work consists on developing a theoretical model that allows the study of the optical properties of ternary samples that have been subjected to an ion implantation process. The model allows the extraction of the properties of the implanted layer from that of the substrate. It is based on the photoacoustic spectroscopy technique by assuming a multilayer samples configuration.

As an application, we analyze the effect of introducing oxygen in the compound CuInSe_2 . Oxygen is known for its impact in improving the performance of solar cells based on CuInSe_2 as the absorber layer. Previous studies in the literature are numerous; however, they were not able to isolate the contribution of the substrate to the implanted layer. Thus, no clear image on the effect of oxygen in CuInSe_2 does exist.

This study gives for the first time the optical properties near the fundamental edge of CuInSe_2 following oxygen introduction by ion implantation. A discussion on defect formation is given in the light of current literature.

Keywords : CuInSe_2 , Ion implantation, Photoacoustic, Oxygen, Defects.