2m11.3347.4

Université de Montréal

# Préparation et caractérisation du germanium amorphe pour étude de diffraction de rayons X

par :
Mohamed Droui
Département de physique
Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître És sciences (M.Sc.)
en physique

Août, 2005

© Mohamed Droui, 2005

Faculté des Études Supérieures
Grade octroyé
à compter du
02 FEV 2006
Université de Montréal

QC
3
U54
2006
V.006

Université de Montréal

Direction des bibliothèques

**AVIS**

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Préparation et caractérisation du germanium amorphe
pour étude de diffraction de rayons X

présenté par :

Mohamed Droui

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

| | |
|---|---|
| M. Michel Côté, | président-rapporteur |
| M.Sjoerd Roorda, | directeur de recherche |
| M.Carlos Silva, | membre du jury |

Mémoire accepté le : 13/12/05

## Abstract

**Keywords:** Amorphous germanium, X-ray diffraction, ion implantation, chemical etching, relaxation.

This thesis presents a method of manufacture of thin pure amorphous germanium membranes intended for a high energy X-ray diffraction study in order to determine an accurate radial distribution function with high resolution.

These samples were prepared by sequential implantation of Ge ions of various energies (0,5-40 MeV) and fluences (1-8 x $10^{13}$ ions/$cm^2$) in crystalline germanium, followed by an anisotropic chemical attack by a solution of ($H_3PO_4$:$HO_2$:$C_2H_5OH$) in the concentration (1:1:1) at the room temperature.

One of the two prepared samples was annealed in vacuum at 350°C during 15 minutes in order to reach a state of relaxation with an aim of comparing its atomic structure with that of the other sample which did not undergo any treatment.

The techniques used for the characterization of these samples are: Fourier transform infra-red spectroscopy to measure the thickness of the membrane, Raman spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry to check the amorphous nature of the membranes and Elastic Recoil detection with time of flight to test the chemical purity.

Finally, a preliminary study of X-ray diffraction study enabled us to confirm the amorphous nature, to compare the two samples and compare the relaxation with amorphous silicon and with others reports on amorphous germanium.

## Résumé

**Mots-clés :** germanium amorphe, diffraction de rayons X, implantation ionique, gravure chimique, relaxation.

Ce mémoire présente une méthode de fabrication des membranes minces de germanium amorphe pur destinées à l'étude de diffraction de rayons X à haute énergie pour déterminer une fonction de distribution radiale précise et de haute résolution.

Ces échantillons ont été préparés d'abord par implantation séquentielle d'ions de Ge de différentes énergies (0,5-40 MeV) et fluences (1-8 x $10^{13}$ ions/$cm^2$) dans du germanium cristallin, suivi d'une attaque chimique anisotrope par la solution ($H_3PO_4$ :$H_2O_2$ :$C_2H_5OH$) dans les concentrations (1 :1 :1) à la température ambiante.

Un des deux échantillons préparés a été recuit sous vide à 350°C pendant 15 minutes afin d'atteindre un état de relaxation dans le but de comparer sa structure atomique avec celle de l'autre échantillon qui n'a subi aucun traitement.

Les techniques utilisées pour la caractérisation de ces échantillons sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour mesurer l'épaisseur de la membrane, spectroscopie Raman et spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford pour vérifier la nature amorphe des membranes et la détection par recul élastique en mode temps de vol pour tester la pureté chimique.

Enfin, une étude préliminaire de diffraction de rayons X nous a permis d'une part, de confirmer la nature amorphe et comparer les deux échantillons et puis comparer la relaxation avec le silicium amorphe et avec d'autres rapports sur le germanium amorphes.

## Remerciements

Je voudrais tout particulièrement remercier mon directeur de recherche, Sjoerd Roorda, pour son soutien continu, sa générosité illimitée et ses conseils judicieux. Ce mémoire s'est effectué grâce à l'accueil et à la confiance qu'il m'a accordés. Pendant ces deux années de maîtrise, il a assuré ma formation avec une disponibilité sans pareille.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à l'équipe dans laquelle j'ai évolué : Martin Chicoine, François Schiettekate, Rachid Karmouch, Chahineese Harkati, Zhi yu Li, Peng Wei.

Je voudrais aussi remercier, Marie-Hélène Bernier et Souleymane Bah de la salle Blanche à l'École Polytechnique, Ghaouti Bentoumi du laboratoire d'optique, Samir El ouatik du laboratoire de caractérisation des matériaux et Subhash C. Gujrathi du laboratoire René Levesque pour leur aide et soutien qui m'ont permis de réaliser ce travail .

Merci à ceux qui rendent le travail du laboratoire possible : Louis Godbout et Real Gosselin pour leur soutien technique durant les longues journées d'implantation.

Ce travail est supporté par le Fonds Québécois de Recherche en sciences Naturelles et Technologies (FQRNT).

# Table des matières

**Résumé**.....i

**Abstract**.....ii

**Tables des matières**.....iii

**Liste des figures**.....vi

**Liste des tableaux**.....viii

**Remerciements**.....ix

**Introduction**.....1

**Chapitre I : Implantation ionique et amorphisation**..... 5

1. Introduction .....6

2. Généralités sur l'interaction ion-matière.....6

2-1.Processus d'interaction .....6

2-2. Pouvoir d'arrêt.....7

2-3. Expression de la perte d'énergie .....7

2-3-1. Grande vitesse : domaine de la perte d'énergie électronique.....9

2-3-1-1. Perte d'énergie nucléaire .....9

2-3-1-2. Perte d'énergie électronique.....10

2-3-1-3. Comparaison entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique à grande vitesse .....12

2-3-2. Faible vitesse : domaine de la perte d'énergie nucléaire.....12

2-3-2-1. Perte d'énergie électronique.....13

2-3-2-2. Perte d'énergie nucléaire.....13

2-3-2-3. Comparaison entre pertes d'énergie nucléaire et électronique à faible vitesse .....14

2-4. Dégâts créés par le dépôt d'énergie nucléaire.....15

2-4-1. Dispersion en énergie du faisceau incident : le « straggling » .....17

2-4-2. Parcours des ions.....17

3. Simulation de la pénétration des ions dans la matière par le logiciel TRIM.....18
3-1. Exemple de calcul du nombre moyen de déplacements par atome dans une matrice.....19
4. Procédure expérimentale de l'implantation..... ...22
5. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C) .....24
5-1. Principe..... .....24
5-2.Conditions expérimentales d'une analyse par RBS.....27
5-3. La canalisation couplée à la RBS..... .....27
6. Recuit thermique post-implantation ..... .....30
**Chapitre II : Gravure chimique**.....33
1. Introduction .....34
2. Photolithographie.....34
2-1. Définition.....34
2-2. Principe.....34
2-3. Choix du masque.....35
2-4. Procédure.....35
2-4-1. Nettoyage des surfaces.....35
2-4-2. Dépôt de la résine.....36
2-4-3. Alignement de masque et exposition aux UV.....38
2-4-4. Développement.....39
2-5. Mesure de l'épaisseur de la résine.....39
3. Gravure chimique .....39
3-1. Définition.....39
3-2. Choix de la solution de gravure.....40
3-3. Dispositif expérimental.....40
3-4.Vitesse de gravure.....41
4. Conclusion.....42

**Chapitre III : Caractérisation du germanium amorphe**.....44
1. Introduction.....45
2. Spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourrier.....45
2-1. Principe .....45
2-2. Procédure expérimentale .....49
2-3. Conclusion.....51
3. Spectroscopie Raman .....51
3-1. Introduction.....51
3-2. Principe.....52
3-3. Disposition expérimentale. .....54
3-4. Résultats et discussions.....54
3-5. Conclusion.....57
4. Détection par recul élastique .....57
5. Conclusion. .....59
**Chapitre IV : Étude préliminaire de diffraction des rayons X** .....60
1. Introduction.....61
2. Fonction de distribution radiale.....61
3. Étude théorique de diffractions des rayons X.....65
4. Étude expérimentale préliminaire des rayons X .....69
4-1. Instrumentation et mesures.....69
4-2. Résultats et discussion.....70
5. Conclusion .....74
**Conclusion**.....75
**Bibliographie**.....77

## Liste des figures

Figure I-1 : Interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact.....10
Figure I-2 : Pouvoir d'arrêt nucléaire et pouvoir d'arrêt électronique.....15
Figure I-3 : Formation d'une cascade de déplacement.....16
Figure I-4: Parcours projeté Rp et parcours total R d'un ion pénétrant dans la matière.....18
Figure I-5 : Simulation du profil des dégâts d'irradiation des ions germanium de 1MeV dans du germanium.....20
Figure I-6: Simulation du profil des dégâts d'irradiation des ions germanium de différentes énergies utilisées dans le germanium cristallin.....21
Figure I-7 : dpa moyenne en fonction de profondeur.....22
Figure I-8 : Schéma simplifié de l'implantation ionique.....23
Figure I -9 : Schéma d'une collision élastique dans le système du laboratoire, entre un ion incident sur un atome de la cible au repos.....24
Figure I-10 : Diffusion d'un ion sur un atome.....26
Figure I-11 : Schéma d'une expérience de rétrodiffusion élastique.....27
Figures I- 12 : Canalisation d'un ion incident dans une direction privilégiée d'un monocristal à l'échelle microscopique. .....28
Figure I-13 : Allure du nombre de particules He rétrodiffusées en fonction de l'angle d'incidence ψ par rapport à une direction privilégiée du cristal .....28
Figure I-14 : Principe de l'analyse par RBS en canalisation.....29
Figure I-15 : Spectres en énergie d'échantillons analysés par RBS-C.....30
FigureII-1 : Forme géométrique du masque utilisé.....35
FigureII-2 : Variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation .....37
Figure II-3 : Dépôt d'une couche de la photorésine négative SPR220 d'épaisseur 6μm sur les deux faces.....38
FigureII-4 : Alignement de masque et exposition.....38

FigureII-5: Échantillon après développement.....39
Figure II-6: Schéma longitudinal du dispositif utilisé.....41
Figure II-7: L'épaisseur du Ge gravé en fonction du temps.....41
Figure II-8: Membrane du germanium amorphe pur.....42
Figure II-9 : Photo d'un échantillon de germanium amorphe.....43
Figure III-1 : Diagramme schématique du spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....46
Figure III-2 : Interférogramme en sortie du détecteur.....47
Figure III-3 : Schéma des mesures en transmission.....47
FigureIII-4: Spectre de la lumière incidente et la lumière transmise.....49
Figure III-5 : Coefficient de transmission en fonction du nombre d'onde.....50
FigureIII-6 : Spectre Raman du c-Ge, les spectres du a-Ge non recuit et a-Ge recuit à 350°C .....55
Figure III-7 : Profile en profondeur de germanium et de toutes les impuretés détectées à la surface (du coté gravé) du a-Ge.....59
Figure IV-1 : Géométrie de diffusion par une charge ponctuelle.....66
Figure IV-2 : Diagramme du diffraction du rayons X sur le germanium amorphe.....70
Figure IV-3 : Diffractogrammes des rayons X sur a-Ge recuit à 350°C et a-Ge non recuit.....72
Figure IV-4 : Diffractogrammes des rayons X sur a-Si recuit à 600°C(pendant 1h) et a-Si non recuit.....73

## Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Recette calculée pour irradiation séquentielle avec des énergies et doses correspondantes.....21

Tableau 4-1 : Pics de Bragg du germanium cristallin.....71

# Introduction

Durant les dernières décennies, les matériaux amorphes ont bénéficié d'un intérêt tout particulier dans la communauté scientifique. Ce sont des matériaux à haute valeur ajoutée dont l'importance stratégique dans la technologie moderne est unanimement reconnue. En effet, leur applications couvrent plusieurs champs d'intérêt tels que les télécommunications (les fibres optiques, guides d'ondes, etc.), l'industrie des piles solaires (cellules photovoltaïques), l'électronique, etc.

Mais jusqu'à présent, il reste que beaucoup des propriétés fondamentales de ces matériaux ne sont pas encore comprises. Ainsi, une connaissance précise et satisfaisante de la structure atomique de ces matériaux peut contribuer à une compréhension détaillée de leurs propriétés physiques et chimiques.

Les solides amorphes se caractérisent, d'un point de vue structural, par l'absence de périodicité des arrangements atomiques. Ils ne possèdent pas de symétrie et ne présentent pas d'ordre à longue distance, et par conséquent la caractérisation d'une telle structure atomique présente un problème d'une extrême complexité.

L'étude du germanium amorphe intrinsèque est d'une grande importance. En effet, le germanium amorphe, comme le silicium amorphe, peut constituer une représentation typique de ce qu'on appelle un réseau aléatoire continu d'atomes, ou « continuous random network » (CRN).

L'étude expérimentale de diffraction de rayonsX, neutrons ou électrons est utilisée pour caractériser la structure atomique. La fonction de distribution radiale (RDF) est une représentation unidimensionnelle de la topologie du réseau amorphe et peut être déduite à partir de la transformée de Fourier des intensités de diffraction obtenues [1-3]. Elle permet d'obtenir des informations pertinentes tel que la coordination atomique et la position entre proches voisins ainsi que les paramètres du désordre (largeurs des pics).

Plusieurs modèles théoriques, qui décrivent la structure tétraédrique des matériaux amorphes, sont élaborés [4-9] et autres sont proposées [10-13].

La validité de ces modèles peut être testée par la fonction de distribution radiale (RDF) obtenue à partir de mesure de diffraction. Ainsi, une RDF expérimentale précise et fiable est nécessaire pour vérifier l'authenticité de ces modèles. D'une part, l'utilisation de diffraction de rayons X à haute énergie permet de contribuer à une fonction de distribution radiale avec haute résolution. En effet les mesures de diffraction couvrent une partie large de l'espace réciproque Q. D'autre part, une préparation minutieuse des échantillons de germanium pur intrinsèque non contaminés peut assurer la fiabilité de la fonction de distribution radiale (RDF).

La majorité des échantillons de germanium amorphe utilisés dans le cadre de ces expériences de diffraction sont produits par des techniques de dépôts telles que l'évaporation sous vide ou la pulvérisation. Ces méthodes de dépôt ont le désavantage de produire des matériaux amorphes présentant des hétérogénéités structurelles macroscopiques (cavité de vide), ainsi que l'introduction d'impuretés à différents degrés de concentration [14]. Ceci aura pour résultat de fausser les données de la RDF.

De fait, ce problème peut être résolu en préparant du germanium amorphe (a-Ge) par implantation d'ions de Ge dans du germanium cristallin. En effet, des études [15-18] ont montré, qu'une préparation par implantation ionique produit des matériaux amorphes de haute pureté avec une excellence homogénéité, et qui ne contient pas de nanostructure dans le vide.

L'implantation ionique est une technique qui permet de bombarder un matériau solide avec des ions, dont l'énergie s'étend de quelques dizaines d'eV pour les implantations de surface jusqu'à plusieurs MeV pour les implantations dites à haute énergie [15,19,20,21].

Dans ce travail, on présente une description des différentes étapes de préparation et de caractérisation des membranes de germanium amorphe pur dans le but de les utiliser pour une étude de diffraction de rayons X à haute énergie. Deux membranes de germanium amorphe pur de ~10μm d'épaisseur sont préparées, par implantation ionique séquentielle et ensuite par attaque chimique pour éliminer la partie cristalline.

Alors que le premier échantillon tel qu'implanté n'a subi aucun traitement (état non relaxé), l'autre a été recuit sous vide afin de d'atteindre un état de relaxation dans le but de comparer leur structure atomique et étudier la nature de la relaxation structurale induite par recuit.

Ensuite ces échantillons sont caractérisés par des différentes techniques. L'épaisseur des échantillons est mesurée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La nature amorphe des échantillons est vérifiée par spectroscopie Raman et confirmée par une étude préliminaire des rayons X. Enfin, on utilise la détection par recul élastique en mode temps de vol pour vérifier la pureté chimique de nos échantillons.

Une étude de diffraction de rayons X à haute énergie sur le silicium amorphe réalisée par Laaziri et al [22] montre que la coordination du silicium amorphe passe de 3.79 ± 0.01 à 3.88 ± 0.01 après recuit à la température 600°C pendant une heure soit un changement de coordination de l'ordre de 2% accompagné par des changements au niveau des pics correspondant aux plus grands voisins qui interviennent lors de la relaxation structurelle, ainsi ils ont interprété la relaxation structurelle dans le silicium amorphe comme étant due en grande partie à une annihilation mutuelle des défauts genre interstitiels et lacunes plutôt qu'à une réorganisation globale du réseau amorphe.

Dans une autre étude, Glover et al. [23] ont utilisé EXAFS (Extended X ray Absorption fine structure) pour étudier la microstructure de a-Ge. Ils ont trouvé que la distance interatomique du germanium amorphe dépend de la fluence des ions de germanium implantés, elle passe de 2.459 ± 0.002 Å à 2.461 ± 0.002 Å après recuit à la température 200°C pour une fluence de l'ordre de $5.10^{14}$ions/cm$^2$ et de 2.468 ± 0.002 Å à 2.458± 0.002 Å pour une fluence $10^{16}$ ions/cm$^2$. Ils ont constaté une augmentation de la longueur des liaisons et une anharmonicité sans changement du nombre de coordination et que la valeur moyenne de la distribution des distances interatomiques évolue avec la fluence des ions et la température d'implantation.

Ainsi, ils ont conclu que la relaxation structurale du a-Ge se manifeste par une réduction de la distribution moyenne des longueurs et des angles de liaison.

On s'attend à une interprétation de la relaxation du germanium amorphe de façon similaire à celle du silicium amorphe mais cette étude menée par Glover et al. [23] ne s'accorde pas avec cette interprétation.

On se pose les questions : Est-ce que la relaxation structurale du germanium amorphe est similaire à celle du silicium amorphe ? Peut-on interpréter la relaxation du germanium amorphe d'une manière différente ?

On propose à la fin de ce mémoire une étude préliminaire de diffraction de rayons X sur le germanium amorphe dans le but de confirmer la nature amorphe des échantillons et comparer la relaxation avec le silicium amorphe et avec l'étude réalisée par Glover et al. [23].

# Chapitre I :
# Implantation ionique et amorphisation

## 1. Introduction :

L'implantation ionique est une technique qui consiste à introduire des atomes chargés (les projectiles) dans un matériau (la cible) en leur communiquant suffisamment d'énergie pour qu'ils pénètrent au-delà de la région superficielle.

C'est en 1954 que Schockley décrit pour la première fois l'implantation ionique comme nouvelle méthode pour introduire des impuretés étrangères dans un substrat. Dans les années 1960, les premières réalisations de dispositifs semi-conducteurs avec des caractéristiques viables suscitent un grand intérêt pour le développement théorique et technologique de l'implantation ionique dans les semi-conducteurs.

L'énergie des projectiles la différencie donc nettement des techniques qui visent à réaliser un traitement ou un dépôt superficiels (plasma, jet moléculaire). De plus, l'implantation se distingue de ces autres procédés par la pureté du faisceau, sélectionné au niveau isotopique.

L'avantage essentiel de l'implantation est le contrôle précis du nombre et de la profondeur (ou profil) de pénétration des ions. La fluence (dose) désigne le nombre d'ions implantés par unité de surface de la cible et l'énergie des ions est le paramètre qui permet de contrôler la répartition spatiale des atomes.

## 2. Généralités sur l'interaction ion-matière

### 2-1. Processus d'interaction

Le passage des particules chargées dans la matière fait intervenir différents types d'interaction avec les atomes du milieu traversé. Selon que la particule subit une collision élastique ou inélastique sur un électron ou un noyau, on peut imaginer quatre types principaux d'interaction :

1- Collisions élastiques avec les noyaux. La particule incidente est diffusée sans rayonner ni exciter les noyaux, mais en revanche, les noyaux subissent des déplacements en créant des dégâts. Ce processus est majoritaire pour des énergies de quelque keV/uma.

2- Collisions inélastiques avec les électrons atomiques. C'est le mécanisme prépondérant qui conduit à l'ionisation ou l'excitation du milieu traversé. Elles sont prédominantes pour des ions ayant une énergie supérieure à quelques dizaines de keV .

3- Collisions élastiques avec les électrons. Ces interactions ne sont observées que pour des particules de très faible énergie (<100eV).

4- Collisions inélastiques avec un noyau. La particule est déviée par les forces coulombiennes et son ralentissement se manifeste par l'émission d'un rayonnement de freinage (bremsstrahlung), elle peut aussi céder de l'énergie au noyau et amener celui-ci dans un état excité. C'est l'excitation coulombienne du noyau.

Dans l'implantation ionique, l'énergie des ions incidents se situant dans un intervalle partant de quelques dizaines de keV à quelques MeV, nous allons prendre en compte uniquement les deux premiers processus de perte d'énergie.

## 2-2. Pouvoir d'arrêt

Une particule chargée pénétrant dans un solide, va perdre son énergie. On désigne par le pouvoir d'arrêt la perte d'énergie de la particule par unité de distance parcourue.

En première approximation, le pouvoir d'arrêt des ions est la somme des pertes d'énergies nucléaire et électronique, lors de collisions élastiques et inélastiques, considérées comme indépendantes. On peut écrire [24]:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} \qquad (1\text{-}1)$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$ est prépondérant aux basses énergies. C'est le domaine de l'implantation ionique. Il crée la majeure partie des dégâts d'irradiation.

## 2-3. Expression de la perte d'énergie

L'expression analytique de la perte d'énergie rend compte du type d'interaction mise en jeu entre la particule incidente et l'atome cible. Il est presque toujours supposé que ces interactions se produisent par collisions binaires, indépendantes et

nous négligerons les effets collectifs impliquant plusieurs atomes cibles à la fois. Si on considère une particule incidente de charge $Z_1$, d'énergie E et de masse $M_1$ qui traverse une épaisseur dx composée de N centres diffuseurs, le nombre d'interactions qui se produiront avec une énergie de transfert T est donnée par :

$$dN(T) = N.d\sigma\,(E, T)\,dx \qquad (1\text{-}2)$$

où $d\sigma$ représente la probabilité de transfert d'une énergie T par une particule d'énergie E. L'énergie qui est transférée au cours de chaque collision s'écrit en fonction du nombre d'interactions :

$$-dE(T) = N.T.d\sigma(E,T).dx \qquad (1\text{-}3)$$

L'intégration de cette équation permet d'obtenir la perte d'énergie totale sur toutes les valeurs possibles de T comprises entre $T_{min}$ et $T_{max}$ :

$$-\frac{dE}{dx} = N\int_{T_{min}}^{T_{max}} T.d\sigma(E,T) \qquad (1\text{-}4)$$

La perte d'énergie est une fonction de la section efficace de transfert $d\sigma\,(E, T)$. Il est alors nécessaire de connaître la nature exacte de l'interaction entre la particule incidente et l'atome cible afin de définir un potentiel d'interaction. Deux modèles rendent compte des mécanismes de perte d'énergie, valables à grande et faible vitesse. La frontière entre ces deux régimes est régie par le rapport de la vitesse du projectile à la vitesse moyenne de ses électrons. Cette dernière est donnée d'après le modèle de Thomas-Fermi, par la relation :

$$v_e = v_o.Z_1^{2/3} \qquad (1\text{-}5)$$

où $v_o$ est la vitesse de l'électron dans l'atome de Bohr, $v_0 = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h} Z_1$ (1-6)

Dans le cas du germanium : $Z_1$=32 $v_e \approx 7.05\text{x}10^8$ m/s.

Selon la valeur de ce rapport, les contributions du pouvoir d'arrêt électronique ou nucléaire seront prépondérantes.

### 2-3-1. Grande vitesse : domaine de la perte d'énergie électronique

Dans le cas de collisions rapides, la vitesse de la particule incidente est supérieure à la vitesse de ses électrons orbitaux. On peut considérer que

l'interaction s'établit entre deux charges ponctuelles et utiliser un potentiel purement coulombien.

### 2-3-1-1. Perte d'énergie nucléaire

Soit une particule incidente de masse $M_1$, de charge $Z_1e$ et d'énergie cinétique $E_1$ se dirigeant avec un paramètre d'impact b vers un atome cible au repos de masse $M_2$, de charge $Z_2e$. La particule 1 subit une répulsion coulombienne qui la dévie d'un angle $\theta$ ($F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$ dans le système CGS). D'après la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, la relation qui lie le paramètre d'impact à l'angle de diffusion est (Figure I-1) :

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad (1\text{-}7)$$

La distance minimale d'approche, d, s'écrit :

$$d = 2b \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad (1\text{-}8)$$

L'énergie transférée au cours de la collision avec l'atome cible est :

$$T = T_{max} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad (1\text{-}9)$$

où $T_{max}$ est l'énergie maximale transférée lors d'un choc frontal (b= 0, θ =180°):

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \qquad (1\text{-}10)$$

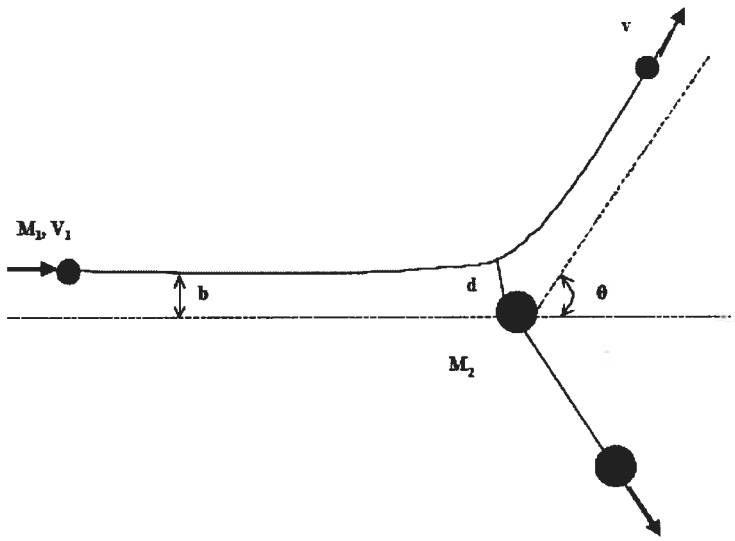



*Figure (I-1) : Interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact*

L'énergie transférée peut être exprimée en fonction du paramètre d'impact b et de la distance minimale d'approche d par la relation :

$$T = \frac{T_{max}}{1+\left(\frac{2b}{d}\right)^2} \qquad (1\text{-}11)$$

La section efficace différentielle est :

$$d\sigma = 2\pi.b.db \qquad (1\text{-}12)$$

La perte d'énergie par choc nucléaire s'écrit comme l'équation *(1-4)*, et en intégrant entre les valeurs minimale et maximale de l'énergie transférée, nous obtenons la relation suivante :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} = 2\pi N \frac{\left(Z_1 Z_2 e^2\right)^2}{M_2 v^2} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right) \qquad (1\text{-}13)$$

## 2-3-1-2. Perte d'énergie électronique

Cette fois, l'interaction a lieu entre la particule incidente et les électrons de l'atome cible. Les approximations précédentes restent valables dans ce cas, à savoir une collision entre charges ponctuelles. L'équation *(1-13)* est modifiée, la masse $M_2$ est remplacée par celle de l'électron ainsi que la charge qui devient e au lieu de $Z_2$e.

La perte d'énergie électronique pour $Z_2$ électrons devient :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 2\pi N \frac{Z_2 Z_1^2 e^4}{m_e v^2} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right) \qquad (1\text{-}14)$$

L'énergie maximale transférée aux électrons est d'après l'équation *(1-10)* :

$$T_{max} \cong 2 m_e v^2 \qquad (1\text{-}15)$$

car le rapport des masses entre un ion et un électron, $\frac{M_1}{m_e}$, est >>1. Pour avoir l'expression complète de la perte d'énergie électronique, il faut évaluer le transfert d'énergie minimale. $T_{min}$ peut être considérée comme une énergie moyenne d'ionisation I qui tiendrait compte de la possibilité d'ioniser l'atome cible considéré.

Si le projectile est un ion lourd, la charge $Z_1$ varie le long de son parcours. En effet, lorsque celui-ci est ralenti lors de sa pénétration dans la matière, il tend à devenir neutre par capture électronique. Il faut donc considérer sa charge effective notée $Z^*_1$ dans l'équation *(1-12)*. Cette charge est estimée par la relation de Barkas [25] par :

$$Z_1^* = Z_1\left[1 - \exp\left(-\frac{130\beta}{Z_1^{2/3}}\right)\right] \qquad \text{où } \beta = v/c \qquad (1\text{-}16)$$

Dans le cas des ions de germanium, $Z_1^*$ varie de 1.54 à 11.41 lorsque l'énergie varie de 0.5 MeV à 40MeV.

L'équation *(1-14)* montre que la perte d'énergie électronique varie en $\frac{1}{v^2}$, soit en $\frac{1}{E}$. Cette perte d'énergie est aussi proportionnelle au carré de la charge effective $Z_1^{*2}$ de l'ion projectile. Enfin, on peut remarquer que, du fait de la faible masse des électrons, les collisions avec les électrons dévient faiblement la trajectoire de l'ion incident et que les transferts d'énergie sont très petits devant l'énergie de la particule incidente.

L'évolution de la charge effective $Z_1^*$ des ions lourds incidents est responsable du maximum de la courbe de perte d'énergie électronique en fonction de la vitesse de l'ion incident (pic de Bragg). Tant que la vitesse v de l'ion incident est supérieure à celle $v_e$ de ses électrons, la perte d'énergie varie en $\frac{(\ln E)}{E}$, alors qu'à des énergies plus faibles elle varie en ln E.

### 2-3-1-3. Comparaison entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique à grande vitesse

Le rapport entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique (en négligeant les variations logarithmiques puisqu'on considère des vitesses élevées du projectile) s'exprime par:

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_n}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_e} = \frac{Z_2 m_e}{M_2} \approx \frac{1}{3600} \qquad (1\text{-}17)$$

et par conséquent: $$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \gg \left(\frac{dE}{dx}\right)_n$$

La perte d'énergie nucléaire est négligeable devant la perte d'énergie électronique aux grandes vitesses. Les collisions inélastiques sont majoritaires et la perte d'énergie totale est inversement proportionnelle à l'énergie de la particule incidente.

### 2-3-2. Faible vitesse : domaine de la perte d'énergie nucléaire

À faible vitesse, la vitesse de l'ion est inférieure à celle de ses électrons. Dans ces conditions, la probabilité qu'a l'ion de se neutraliser est importante et les collisions entre le projectile et les électrons périphériques sont quasi élastiques. Ceci conduit à utiliser un potentiel coulombien écranté de type Thomas-Fermi :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right) \qquad (1\text{-}18)$$

où φ(r/a) est la fonction de Fermi, a est le rayon d'écrantage de Thomas-Fermi que l'on exprime sous la forme :

$$a = 0.8853 \frac{a_o}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \qquad (1\text{-}19)$$

avec $a_0$ = 0.53 Å (rayon de Bohr)

#### 2-3-2-1. Perte d'énergie électronique

À partir de ce potentiel écranté, Lindhard, Scharff et Schiott ont élaboré une théorie (dite théorie LSS) [26] qui permet de donner une expression analytique de la perte d'énergie électronique :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{8\pi e^2 a_o Z_1^{7/6} Z_2 v_1}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2} v_o} \qquad (1\text{-}20)$$

Cette formule montre que la perte d'énergie varie comme la vitesse du projectile $v_1$ et donc comme $E^{1/2}$.

### 2-3-2-2. Perte d'énergie nucléaire

Au fur et à mesure que la vitesse de l'ion diminue, la distance minimale d'approche du noyau cible augmente. Nous venons de voir que lorsque la vitesse de l'ion est de l'ordre de celle de ses électrons périphériques, il a tendance à devenir neutre. Dans ces conditions, le potentiel décrivant l'interaction entre la particule projectile et l'atome cible peut être considéré comme un potentiel de Coulomb écranté de type Thomas-Fermi

*(1-7),* dont la fonction d'écrantage est égale à :

$$\varphi\left(\frac{r}{a}\right) = \frac{a}{2r} \qquad (1\text{-}21)$$

d'où le potentiel d'interaction :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{2r^2} \qquad (1\text{-}22)$$

On sait que l'énergie maximale transférée est donnée par *(1-10)*. La perte d'énergie par choc nucléaire s'écrit donc :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \frac{\pi^2 N Z_1 Z_2 e^2 a M_1}{2(M_1 + M_2)} \qquad (1\text{-}23)$$

Lindhard et al ont exprimé la perte d'énergie par choc nucléaire en utilisant une énergie réduite ε (Sans dimension) :

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \frac{4\pi\varepsilon_o a}{Z_1 Z_2 e^2} \qquad (1\text{-}24)$$

et une longueur réduite ρ :

$$\rho = xNM_2 4\pi a^2 \frac{M_1}{(M_1 + M_2)^2} \qquad (1\text{-}25)$$

La perte d'énergie avec ces variables devient :

$$\frac{dE}{dx} = aNZ_1Z_2e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{d\varepsilon}{d\rho} \quad (1\text{-}26)$$

où dε/dρ dépend de la forme du potentiel V( r) utilisé et donc de la forme de la fonction de Fermi. Selon l'approximation de Kalbitzer et al. [27], cette perte d'énergie peut s'écrire:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n = \frac{1.7\varepsilon^{1/2}\log(\varepsilon + e)}{1 + 6.8\varepsilon + 3.4\varepsilon^{3/2}} \quad (1\text{-}27)$$

Cette relation reste la même quel que soit le couple projectile-atome cible. C'est une fonction universelle de la perte d'énergie nucléaire.

### 2-3-2-3. Comparaison entre pertes d'énergie nucléaire et électronique à faible vitesse

En utilisant les coordonnées réduites, on obtient l'expression de la perte d'énergie électronique suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = K\varepsilon^{1/2} \quad (1\text{-}28)$$

où le facteur de proportionnalité K dépend du projectile et de la cible considérés :

$$K = \frac{\xi_e 0.0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \quad (1\text{-}29)$$

Avec $\xi_e \approx Z_1^{1/6}$. Cette relation n'est valable que pour e < 20.

Pour le cas de l'implantation des ions de germanium dans le germanium : K ≈ 0.034

La figure (I-2) représente le pouvoir d'arrêt nucléaire (courbe pleine) et le pouvoir d'arrêt électronique (en pointillé) sous formes de famille de droites pour différentes valeurs de K.

On remarque que dans le domaine des faibles vitesses, les collisions élastiques entre particule incidente et atome cible sont prédominantes. Le principal mode de ralentissement est la perte d'énergie nucléaire.

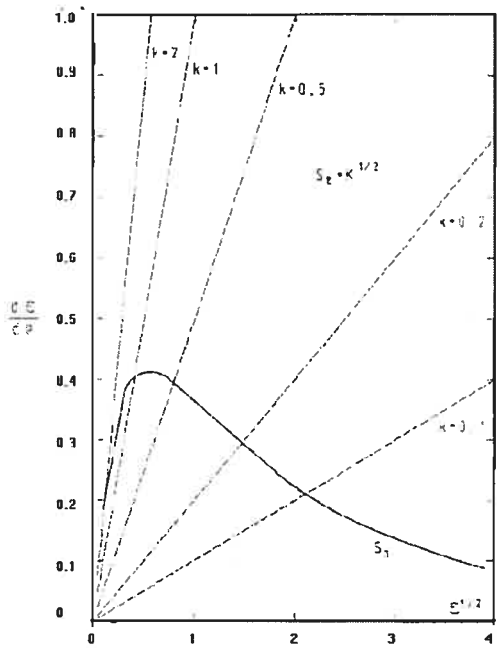



*Figure (I-2) : Pouvoir d'arrêt nucléaire (courbe pleine) et pouvoir d'arrêt électronique (en pointillé) [28]*

Ces différentes considérations nous amènent à mieux comprendre la nature des dégâts d'irradiation dans le Germanium. En effet, l'interaction de l'ion $Ge^+$, des énergies de 0.5MeV à 40MeV, avec le solide peut être traitée selon le modèle à grande vitesse, qui privilégie les collisions inélastiques, alors que l'interaction par recul suit le modèle à faible vitesse, où les collisions sont majoritairement élastiques. Dans ce cas, la perte d'énergie totale est assimilable à la perte d'énergie nucléaire.

## 2-4. Dégâts créés par le dépôt d'énergie nucléaire

Lorsque les collisions élastiques ont lieu près de la surface du matériau, l'énergie communiquée aux atomes des couches superficielles peut être suffisante pour qu'ils atteignent la surface. Si leur énergie est supérieure à $E_s$, l'énergie de sublimation d'une cible mono élémentaire, ils vont quitter la surface. On parle alors de pulvérisation. Ce seuil d'énergie est de l'ordre de 2eV pour une cible mono élémentaire comme le silicium, par exemple.

Cependant, pour les fluences d'irradiation utilisées dans ce travail, le phénomène de pulvérisation est négligeable.

Lorsque les interactions se produisent à l'intérieur du matériau, des déplacements atomiques ont lieu lorsque l'énergie transférée aux atomes cibles est au moins égale à une énergie seuil de déplacement appelée $E_d$. Cette énergie seuil qui varie avec la nature des éléments dans une même matrice est la somme de deux termes : le premier est l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons de l'atome à déplacer, le second est l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel existant entre son site stable dans le réseau et la position interstitielle ou substitutionnelle dans laquelle il aura été déplacé. Ce dernier terme constitue la majeure partie de l'énergie seuil de déplacement. En moyenne, la valeur de $E_d$ est de l'ordre de quelques dizaines d'eV. Dans le cas du germanium, on prendra pour simuler les cascades, $E_d$=15eV pour tous les atomes constituant la matrice.

Un premier atome choqué par l'ion incident ne pourra être déplacé que si l'énergie $T_1$ qui lui est transférée est supérieure ou égale à $E_d$. Si $T_1$ est supérieure à $2E_d$, l'atome choqué, peut à son tour constituer un projectile et déplacer un autre atome auquel il transfèrera une énergie $T_2$. Si cette énergie est supérieure à $2E_d$ le même phénomène peut se poursuivre et une cascade de déplacement se développe tant que des atomes posséderont une énergie supérieure à $2E_d$. (cf. figure (I-3)).

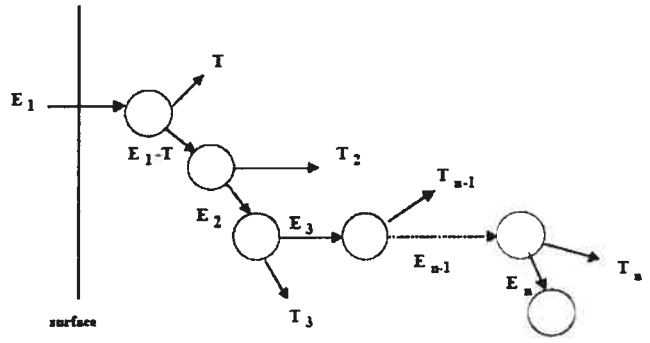



*Figure ( I-3) : Formation d'une cascade de déplacement*

Le projectile crée donc un volume désordonné autour de sa trajectoire et la distribution du nombre de défauts à l'intérieur de ce volume est fonction de la perte d'énergie nucléaire de chaque projectile.

### 2-4-1. Dispersion en énergie du faisceau incident : le « straggling »

Au cours des collisions élastiques et inélastiques le transfert d'énergie est différent pour chaque particule du faisceau et induit une dispersion en énergie $\Delta E$ du faisceau. La loi statistique décrivant la dispersion en énergie, ou « straggling », peut être représentée par une gaussienne lorsque la perte d'énergie est faible devant l'énergie initiale de la particule [28]

Soit $\sigma^2$ la variance autour d'une perte d'énergie moyenne pour une particule traversant une épaisseur x de matière avec une densité atomique N, on a:

$$\sigma^2 = 4\pi Z_1 e^2 NZx \qquad (1\text{-}30)$$

La dispersion en énergie s'écrit alors $\Delta E = 2.35\sigma$

### 2-4-2. Parcours des ions

Pour des particules chargées ayant une énergie supérieure à quelques dizaines de keV/uma, la perte d'énergie par ionisation ou excitation intervient essentiellement en début du parcours. Il n'y a quasiment pas de chocs atomiques; les chocs inélastiques à petit transfert sont majoritaires et les trajectoires de ces ions sont pratiquement rectilignes.

Pour des ions ayant une énergie inférieure à une dizaine de keV/uma, la perte d'énergie dans le milieu traversé provient majoritairement des chocs élastiques. Le parcours des ions dans la matière peut être exprimé par l'intégrale suivante :

$$R = \int_{E_0}^{0} \frac{1}{dE/dx} dE \qquad (1\text{-}31)$$

Les chocs atomiques étant prépondérants et aléatoires, il y a plusieurs changements de direction lors du parcours de l'ion incident. On définit le parcours projeté, $R_p$ qui est la projection de R dans la direction de l'ion incident.

Les collisions vont induire autour de $R_p$ une distribution statistique du parcours des ions thermalisés. En première approximation, on peut considérer que cette distribution est une gaussienne, centrée autour de la valeur $R_p$ avec un écart type $\Delta R_p$ correspondant à une largeur à mi-hauteur égale à $\Delta X_p = 2.35\Delta R_p$. La

concentration d'ions implantés à une profondeur x est donnée par l'expression suivante :

$$n(x) = N \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \qquad (1\text{-}32)$$

avec $N = \dfrac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}$ *(1-33)*

N : concentration en atomes au maximum de la distribution en atome par $cm^3$.

$\phi$ : nombre total d'atomes implantés (en atome par $cm^2$)

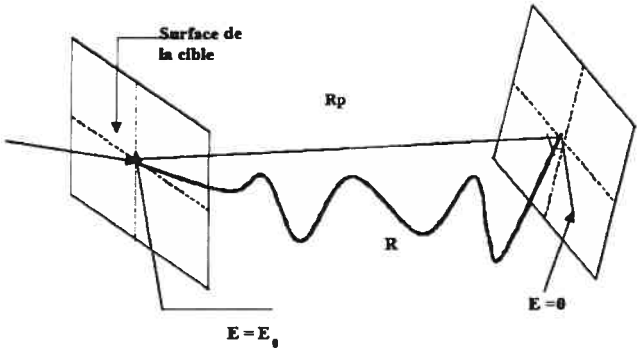



*Figure I-4 : Parcours projeté Rp et parcours total R d'un ion pénétrant dans la matière*

## 3. Simulation de la pénétration des ions dans la matière par le logiciel TRIM.

À l'aide du logiciel TRIM (Transport of Ions in Matter) [29], on peut simuler le parcours des ions dans la matière et donc adapter l'énergie des ions incidents à l'épaisseur endommagée désirée dans une cible. Ce logiciel simule la pénétration d'un projectile dans un matériau cible dans lequel les atomes sont disposés de manière complètement aléatoire. Le principe de calcul est basé sur la méthode de Monte Carlo dans laquelle les variables aléatoires sont la profondeur du premier choc et le paramètre d'impact. À l'aide d'une table de pouvoirs d'arrêt semi-empiriques, le programme permet de calculer les distributions en fonction de la profondeur :

- des ions incidents implantés,

- des déplacements atomiques induits dans la cible,
- de l'énergie déposée par ionisation dans la cible.

À partir de la distribution en profondeur des déplacements atomiques générés par les particules chargées incidentes, on peut calculer le nombre moyen de déplacements subis par atome de la cible (dpa), pour une dose d'ions définie.

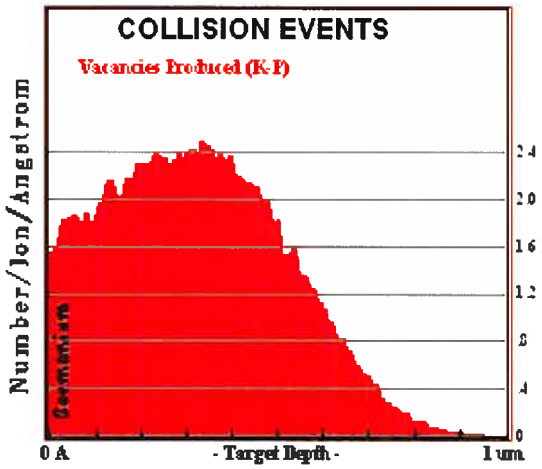
Ce code de calcul ne prend pas en compte tous les effets de recombinaison qui dépendent essentiellement des propriétés de la cible. Ce code de calcul n'est utilisable que pour des énergies incidentes comprises entre 0.1 keV et quelques MeV. Il permet de comparer la création du désordre induit dans différentes matrices en fonction de l'énergie et de la masse des ions incidents.

## 3-1. Exemple de calcul du nombre moyen de déplacements par atome dans une matrice.

**Cas du germanium :**

Pour convertir une fluence d'ions par unité de surface en dpa, il faut connaître le profil du désordre créé dans la matrice donné par le logiciel TRIM. Ce profil va être fonction de l'ion incident utilisé et de son énergie. Dans nos conditions de travail, les ions ne traversent pas l'échantillon, nous pouvons donc prendre sur le profil le nombre maximum d'atomes déplacés par ion incident et par angström multiplié par la fluence d'ions désirée, divisé par le nombre d'atomes par unité de volume de l'échantillon considéré. On obtient donc, le nombre moyen d'atomes déplacés pour la dose d'ions par unité de surface.

Un exemple de calcul de conversion de la dose d'ions germanium en dpa est donné pour le germanium cristallin irradié avec des ions germanium de 1MeV. Le profil des dégâts est donné par TRIM 2003, sur la figure (I-5), en prenant une énergie seuil de déplacement de 15eV pour chaque atome constituant la matrice.




*Figure(I-5) : Simulation du profil des dégâts d'irradiation des ions germanium de 1MeV dans du germanium, en supposant une énergie de déplacement de 15eV pour chaque atome constituant la matrice.*

La distribution en profondeur des défauts peut être approximativement assimilée (pour des ions d'énergie de quelque keV/uma) à une gaussienne Le nombre d'atomes par unité de volume dans le germanium est de $4{,}42.10^{14}$ atomes/cm$^2$/Å, avec une densité de 5,35 g/cm$^3$ et une masse molaire de 73,92 g/mol. Au maximum de la distribution des dégâts occasionnés par les ions germanium de 1MeV dans le germanium cristallin, il y a environ 2,4 atomes déplacés par ion incident et par angström. Pour une fluence de $10^{13}$ $Ge^+$/cm$^2$, le nombre d'atomes déplacés est de : $2{,}4 \times 10^{13}$ atomes déplacés / cm$^2$ / Å. Au sommet de la distribution, le nombre de dpa pour une dose de $10^{13}$ $Ge^+$/cm$^2$ dans le germanium est de :

$$dpa = \frac{2.4x10^{13}}{4.42x10^{14}} = 0.05$$

Dans ce travail, on vise à préparer du germanium amorphe d'épaisseur 10 $\mu m$ et de 0.3 dpa moyenne pour comparer nos résultats avec une étude faite sur le silicium amorphe de même valeur de dpa moyenne.

Pour que l'amorphisation soit homogène, une suite d'implantations à différentes énergies et fluences peut être utilisée pour ajuster avec précision l'épaisseur couche amorphe [24].

La figure (I-6) est une simulation par TRIM2003 des profils des dégâts d'irradiation des ions pour touts les énergies utilisées en implantation (0.5, 1, 2,3.5, 6, 10, 15, 23,40 MeV).

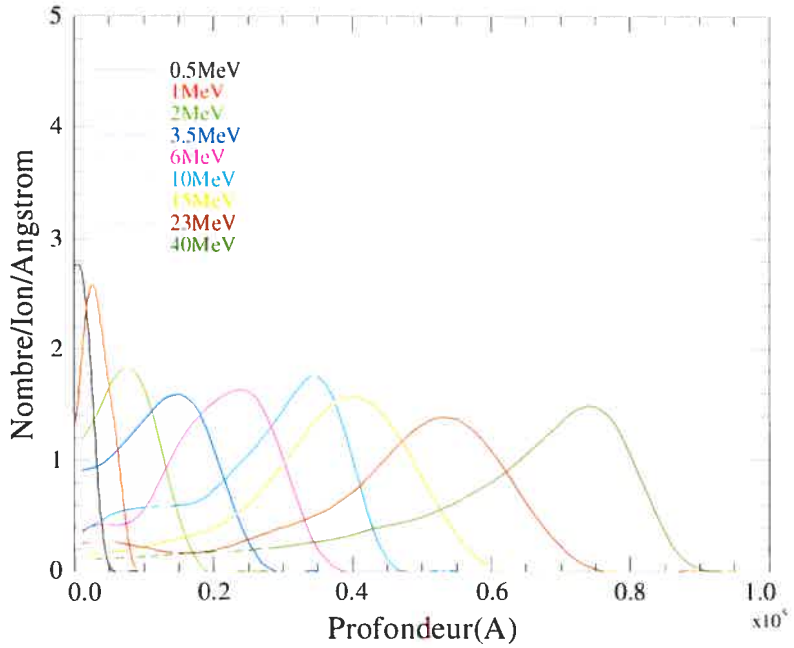



*Figure (I-6): Simulation du profil des dégâts d'irradiation des ions germanium de différentes énergies utilisées dans le germanium cristallin.*

En calculant le nombre dpa pour chaque énergie et en combinant avec des différentes fluences pour avoir un dpa totale de 0.3 dpa, on propose la recette suivante :

| Énergie (MeV) | 0.5 | 1; 2; 3.5; 6 | 10; 15 | 23 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|
| Fluences ($Ge^+$ ions/cm²) | $10^{13}$ | $2 \times 10^{13}$ | $4 \times 10^{13}$ | $6 \times 10^{13}$ | $8 \times 10^{13}$ |

*Tableau (1-1) : Recette calculée pour irradiation séquentielle avec des énergies et fluences correspondantes.*

La figure (I-7) représente la dpa moyenne en fonction de profondeur pour la recette proposée pour une implantation séquentielle des ions de germanium avec des énergies et fluences différentes dans le germanium cristallin pour amorphiser une couche de 10µm :

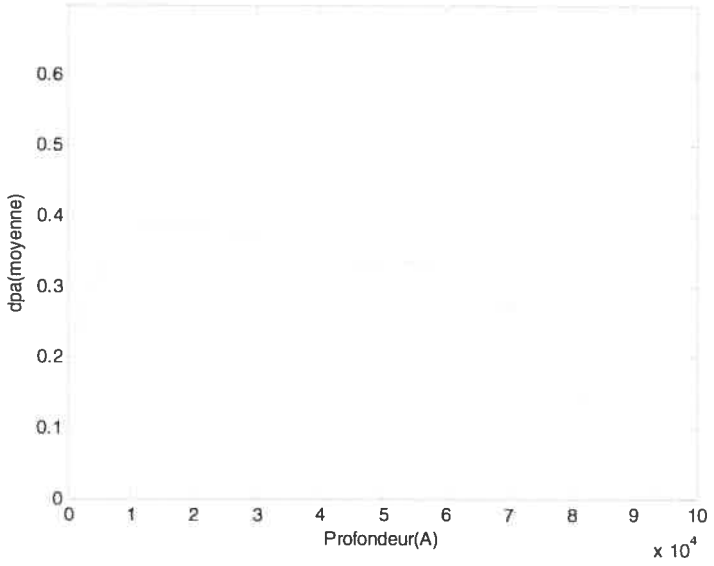



*Figure (I-7) : dpa moyenne en fonction de profondeur*

## 4. Procédure expérimentale de l'implantation

L'implantation ionique séquentielle des ions $Ge^+$ dans le germanium cristallin est réalisée au Laboratoire J.A René Lévesque à l'université de Montréal.

On utilise l'accélérateur à haute énergie de Van der Graaf de type tandetron(1.7MV) pour les énergies du faisceau ionique comprises entre 0,5 et 10MeV et de type tandem(6MV) pour les valeurs des énergies supérieures à 10 MeV. L'accélérateur est constitué d'une source d'ions dans laquelle les éléments à ioniser sont introduits sont à l'état solide. Une électrode polarisée permet d'extraire les ions de germanium de la source. Un système d'analyse magnétique sépare les ions selon leur masse et une colonne d'accélération leur communique la vitesse souhaitée. Enfin, un jeu de plaques polarisées repartit les ions uniformément sur la cible. Des échantillons du

germanium monocristallin, d'orientation (100), de surface de 1 $cm^2$, de résistivité de 40 Ω-cm, d'épaisseur de 300-350 µm et polis sur les deux faces, sont bombardés par un faisceau d'ions $Ge^+$ de différentes énergies et fluences comme l'indique le tableau(1-1) à la température de l'azote liquide.

Le faisceau ionique est focalisé sur une tache de 1$cm^2$. Les échantillons sont maintenus sur un bloque de cuivre rempli de l'azote liquide. Pour s'assurer que le contact thermique entre le porte échantillon et les échantillons du germanium sera bon, on utilise une couche mince de graisse. Le porte échantillon est ensuite dévié d'un angle de quelques degrés par rapport à la normale de façon à éviter le phénomène de canalisation des ions.

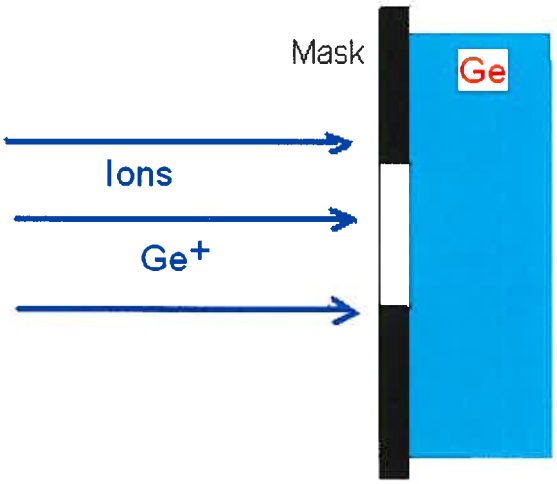



*Figure (I-8) : Schéma simplifié de l'implantation ionique*

Au cours de l'irradiation pour chaque énergie, la cible est directement connectée à un ampèremètre et la relation entre le courant I et la fluence ϕ est donnée par :

$$\phi(ions/cm^2) = \frac{It_{impl}}{neS} \quad (1\text{-}34)$$

où S (en $cm^2$) est la surface implantée, définie par un masque à l'entrée de la chambre d'implantation, I (en ampère) est le courant du faisceau, e : la charge élémentaire (en coulomb) et $t_{impl}$ correspond à la durée totale d'implantation. Le maintien d'une faible pression évite la neutralisation des ions sur leurs parcours

jusqu'à la cible. Quant aux électrons secondaires, ils peuvent être repris et comptabilisés dans le courant cible en utilisant la cage de Faraday.

Après l'irradiation, l'amorphisation des échantillons est vérifiée par deux techniques d'analyse de désordre : RBS/canalisation et spectroscopie Raman.

## 5. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C)

### 5-1. Principe

Lorsqu'on envoie un faisceau de particules légères (typiquement ions hydrogène ou hélium) avec une énergie de quelques MeV sur une cible, certaines d'entre elles s'approchent suffisamment des noyaux des atomes pour subir une déflexion à grand angle. C'est la rétrodiffusion Rutherford qui est schématisée sur la figure (I-9), où un ion incident de masse $M_1$ et de vitesse $V_0$ s'approche d'un atome cible de masse $M_2$ au repos avec un paramètre d'impact b. Après le choc élastique, l'ion incident est rétrodiffusé avec un angle $\theta$ et une vitesse $V_1$ et l'atome cible est diffusé d'un angle $\varphi$ avec une vitesse $V_2$.

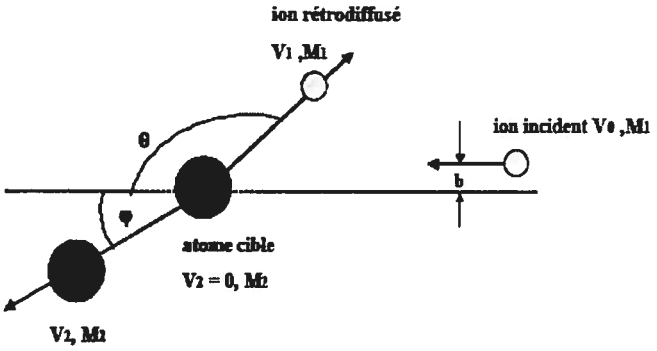



*Figure (I -9) : Schéma d'une collision élastique dans le système du laboratoire, entre un ion incident de masse $M_1$ et de vitesse $V_0$ arrivant avec un paramètre d'impact b sur un atome de la cible de masse $M_2$ au repos.*

En mesurant le nombre et la distribution en énergie des particules rétrodiffusées, on obtient un spectre reflétant la composition atomique ainsi que la distribution en profondeur des espèces présentes dans l'échantillon sur quelques micromètres d'épaisseur.

Le traitement analytique de la collision élastique entre l'ion d'analyse et la cible, conduit à définir le facteur cinématique K. On le détermine à partir des principes de conservation de l'énergie $E_0 = E_1 + E_2$ et de la quantité de mouvement

lors d'une collision élastique. Nous pouvons alors écrire le système d'équations suivant, dans le référentiel du laboratoire :

$$M_1V_0 = -M_1V_1\cos\theta + M_2V_2\cos\varphi \qquad (1\text{–}35)$$

$$0 = M_1 V_1 \sin\theta - M_2V_2\sin\varphi. \qquad (1\text{-}36)$$

En éliminant θ dans le système, on obtient l'énergie de recul $E_2$ de l'atome cible :

$$E_2 = E_0 \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\cos^2\varphi \qquad (1\text{-}37)$$

L'expression analytique qui relie l'énergie de la particule rétrodiffusée $E_1$ et l'énergie de la particule incidente $E_0$ est donnée par :

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta\right)^{1/2} + M_1\cos\theta}{(M_1+M_2)}\right]^2 = K \qquad (1\text{-}38)$$

K est appelé le facteur cinématique, il s'écrit comme le rapport des énergies avant la collision ($E_0$) et après la collision ($E_1$), il dépend des masses $M_1$ et $M_2$ et de l'angle de rétrodiffusion θ. Il est compris entre 0 et 1, sa valeur est d'autant plus grande que la masse du noyau sondé est lourde et elle est d'autant plus petite que la particule incidente est lourde.

**Section efficace de Rutherford :**

Le nombre de particules rétrodiffusées pour une espèce donnée d'atomes de la cible est déterminé par la probabilité d'interaction entre les ions incidents et les atomes de la matrice cristalline. Cette probabilité correspond à la section efficace de diffusion σ. Étant donnée les énergies utilisées (1 à 4MeV), on peut traiter le calcul de la section efficace de Rutherford en considérant une interaction Coulombienne entre les deux charges positives de l'ion incident et du noyau de l'atome cible, schématisés sur la figure(I-10). Nous pouvons alors exprimer une section efficace différentielle $d\sigma(\theta)=2\pi b db$. Les ions dont la trajectoire est comprise entre b et b+db vont subir une déflexion dans une direction comprise entre θ et θ+dθ. L'expression de dσ en fonction de l'angle solide dΩ pour un angle au sommet compris entre θ et θ+dθ est donc :

$$d\Omega = 2\pi.\sin\theta.d\theta \qquad (1\text{-}39)$$

$$\sigma = \frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{b.db}{\sin\theta.d\theta} \qquad (1\text{-}40)$$

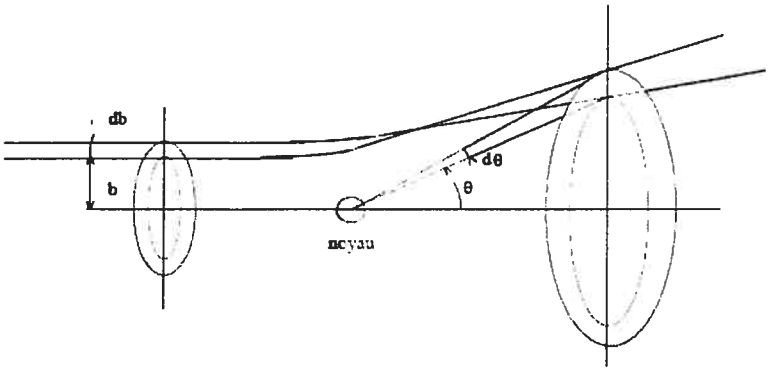



*Figure (I-10) : Diffusion d'un ion sur un atome, b est le paramètre d'impact, qui correspond à la distance entre la trajectoire initiale de l'ion et l'axe de même direction passant par le centre du noyau cible. θ est l'angle de diffusion*

L'expression de la section différentielle de diffusion de Rutherford $\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\theta}$; dans le référentiel du laboratoire s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2\theta}\right]^2 \frac{\left[\cos\theta + \left(1 - \left(M_1/M_2\right)^2 \sin^2\theta\right)^{1/2}\right]^2}{\left[1 - \left(M_1/M_2\right)^2 \sin^2\theta\right]^{1/2}} \qquad (1\text{-}41)$$

On peut donc déduire que le nombre de particules rétrodiffusées et analysées par le détecteur à l'énergie E ( H = hauteur du spectre à l'énergie E) s'exprime par :

$$H(E) = Np.\frac{d\sigma}{d\theta}(E)d\theta.Nc.x \qquad (1\text{-}42)$$

avec:

H(E) : nombre de particules rétrodiffusées et recueillies par le détecteur à l'énergie E,

Np: nombre total de particules projectiles,

$\frac{d\sigma}{d\theta}(E)$: section efficace différentielle à l'énergie E,

Nc : nombre d'atomes par $cm^3$ dans l'échantillon,

x : épaisseur de matériau correspondant à la largeur en énergie d'un canal δE.

## 5-2. Conditions expérimentales d'une analyse par RBS

Pour réaliser une analyse par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), on envoie un faisceau monocinétique d'ions légers comme l'hélium sur l'échantillon à caractériser. Ces ions pénétrant dans la matière, subissent pour la plupart des ralentissements induits par les électrons du milieu tout en suivant une trajectoire quasi rectiligne. Cependant, un petit nombre d'entre eux (1 sur 10000) pourront être rétrodiffusés par interaction élastique avec un angle d'observation θ compris en général entre 150° et 180° (figure (I-11)), avec les noyaux des atomes composant la cible si

$M_{\text{ion incident}} < M_{\text{cible}}$.

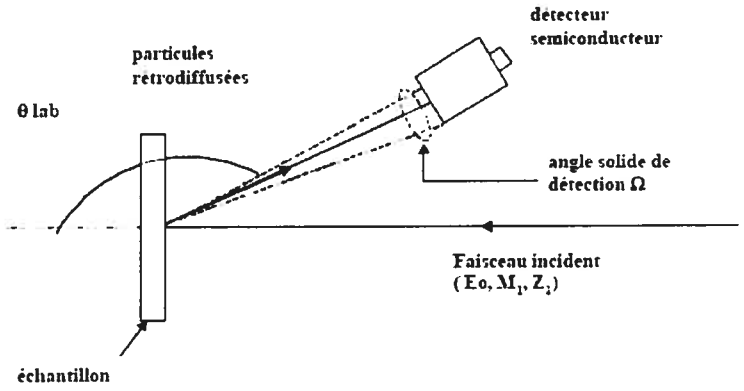



*Figure (I-11) : Schéma d'une expérience de rétrodiffusion élastique*

## 5-3. La canalisation couplée à la RBS

Lorsque le faisceau incident est aligné avec un axe ou un plan du cristal, il est guidé par les potentiels générés par les rangées atomiques présentées sur la figure (I-12.a), et la probabilité de rétrodiffusion diminue. C'est la canalisation axiale ou planaire. Lorsque les ions incidents pénètrent dans la cible, ils peuvent être rétrodiffusés par la première couche atomique, mais aussi par quelques couches suivantes à cause des vibrations thermiques des atomes. Cela se traduit sur le spectre RBS par un pic de surface. Les premières couches atomiques masquent les atomes des couches plus profondes , l'utilisation de cette condition en RBS permet

de vérifier la qualité cristalline de l'échantillon et de mesurer la quantité d'atomes déplacés dans le réseau.

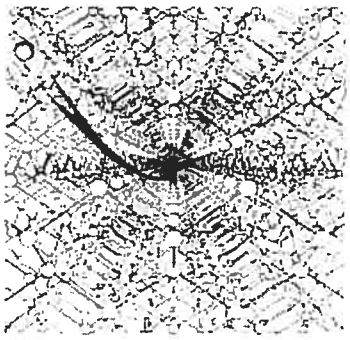


Figure *(I- 12) : Canalisation d'un ion incident dans une direction privilégiée d'un monocristal à l'échelle microscopique.[« Channeling in Crystals » par W. Brandt]*

Les ions incidents se présentent avec un certain angle $\Psi$ par rapport à une direction privilégiée du cristal (figure (I-13)). Quand cet angle est nul, on est dans le cas d'une canalisation parfaite qui est peu probable. Lorsqu'il augmente, la probabilité pour les ions incidents de poursuivre leur parcours dans le canal de la structure cristalline diminue. On définit un angle $\Psi_{1/2}$ pour lequel la moitié des ions incidents vont être guidés par les rangées des plans atomiques (figure (I-13)). L'angle critique $\Psi_{1/2}$ dépend de la densité atomique, de la masse des atomes du cristal ainsi que de l'énergie des ions incidents. Au-delà d'un certain angle, les ions ont une énergie transverse trop élevée pour qu'ils restent guidés par les potentiels des rangées atomiques et par conséquent ils sortent du canal. On parle alors de décanalisation. $\Psi_{1/2}$ est en général de l'ordre de 1°. Les ions canalisés oscillent entre les rangées ou plans atomiques sans être rétrodiffusés.

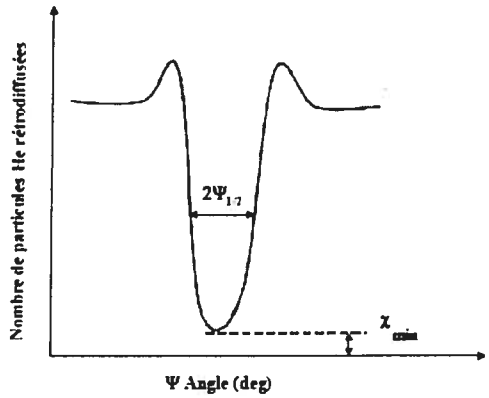



*Figure (I-13) : Allure du nombre de particules He rétrodiffusées en fonction de l'angle d'incidence ψ par rapport à une direction privilégiée du cristal [32]*

Dans le cas de la canalisation, le nombre de particules rétrodiffusées dépendra principalement de la cristallinité et de l'orientation de la structure rencontrée par les projectiles (FigureI-14).

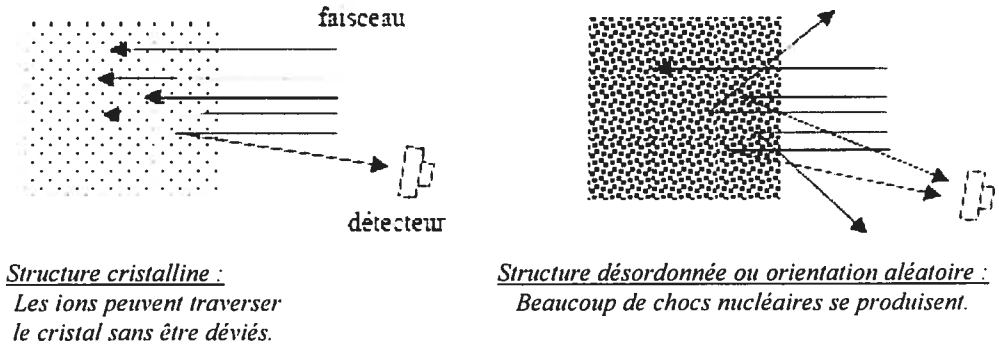



*Figure (I-14) : Principe de l'analyse par RBS en canalisation.*

Lorsque le faisceau est envoyé parallèlement à un axe cristallographique, la plupart des particules pénètrent à l'intérieur du matériau en subissant peu d'interactions avec les atomes de la cible. L'existence d'un désordre ou d'une désorientation dans la structure va diminuer cette possibilité de canalisation.

L'accélérateur Van de Graaff de 1.7 MV du Tandetron fournit des ions He de 2 MeV qui constituent le faisceau sonde pour cette analyse. La Figure (I-15) regroupe les spectres en énergie des particules émises lors de l'analyse par RBS en canalisation de nos échantillons amorphes. Le spectre (a) de couleur rouge correspond à un échantillon vierge (germanium cristallin) et le spectre (b) de couleur noir correspond à l'échantillon irradié par des ions de germanium (100) à la

température T=77K avec des énergies et fluences comme indiqué sur le tableau (I-1). Les mesures ont été prises en tenant compte du même angle d'orientation entre le faisceaux incident et la surface de l'échantillon dans les deux cas.

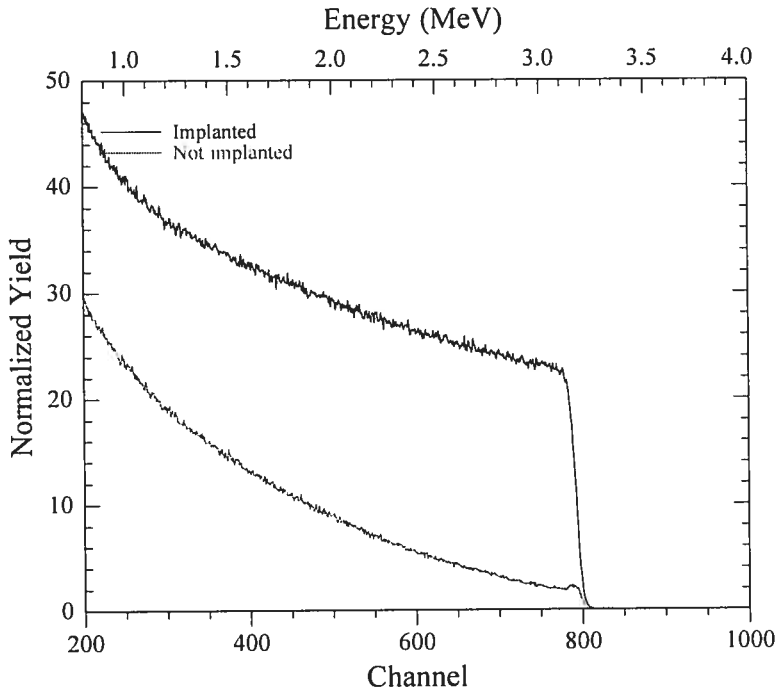



*Figure (I-15) : Spectres en énergie d'échantillons analysés par RBS-C*

Figure(I-15) présente deux courbes l'une dans une direction aléatoire( en couleur noir "en haut" pour l'echantillon implanté) et l'autre dans une une direction canalisée (en couleur rouge "en bas"au pour l'echantillon non implanté) et montre ainsi la structure désordonnée de l'échantillon bombardé et par conséquent confirme la nature amorphe de notre échantillon.

## 6. Recuit thermique post-implantation :

Les irradiations du germanium, notamment avec des ions germanium, ont mis en évidence que les processus de recuit sont souvent en compétition avec le processus d'endommagement. Suite à l'implantation ionique, le semi-conducteur monocristallin présente un nombre considérable de défauts structuraux en fonction de la quantité d'ions implantés. Les ions implantés, pour jouer leur rôle de dopants électriquement actifs, doivent se déplacer dans un site substitutionnel des atomes de la matrice cible. Il est bien plus probable qu'après l'implantation ionique les ions implantés sont placés dans des sites quelconques.

Le recuit thermique post-implantation sert d'une part à guérir les défauts structuraux générés par l'implantation mais également à entraîner la diffusion des dopants implantés vers des sites substitutionnels ou ils seront électriquement actifs. Pour mettre en évidence de la relaxation structurale, on procède à un recuit de l'un des deux échantillons. En général, les techniques de recuit se classent en trois catégories par rapport au mode d'apport d'énergie thermique :

***Recuit isotherme :** C'est le recuit dont la durée est suffisamment longue pour avoir une répartition uniforme de la chaleur dans le matériau traité.

***Recuit à flux thermique :** pour ce recuit, la température du matériau pendant le recuit décroît en s'éloignant de la zone chauffée localement.

***Recuit adiabatique :** Dans ce cas la chaleur diffuse peu dans le matériau chauffé du fait de l'extrême brièveté du recuit thermique.

Dans ce travail, on utilise un recuit thermique rapide (Rapid Thermal Annealing – RTA) à durée plus courte tout en restant en mode isotherme. J.M. Dilhac en 1988 définit un recuit thermique rapide comme étant " toute méthode de recuit court nécessitent et permettant la mesure en temps réel de la température du matériau traité" [33].

Un des deux échantillons du germanium amorphes préparés pour l'étude structurale en diffraction X est traité par un recuit isotherme pour comparer ses propriétés microstructurelles avec celles de l'autre échantillon implanté et non recuit.

Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermocouple et d'un système de régulation d'une source de chaleur. Cette méthode permet d'avoir des rampes de chauffe très élevées et une durée de du palier isotherme de quelques dizaines de secondes à quelques minutes.

Dans la plupart des semiconducteurs, la couche amorphe réalisée par implantation ionique est un état métastable par rapport à l'état cristallin avec une énergie libre de Gibbs plus grande.

Le recuit thermique va entraîner le passage amorphe/cristallin à partir de la phase cristalline qui constitue le germe de recristallisation. Nous avons un déplacement de l'interface plane cristallin/amorphe par épitaxie en phase solide (solid phase epitaxy-SPE). Ce processus suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation

dépendante de la température. La vitesse de déplacement de l'interface est donnée par [40] :

$$v = 4{,}1.10^{16} \exp(-2.17ev/kT) nm/s \qquad (1\text{-}43)$$

On choisit la température la plus élevée qui ne consomme pas tout le germanium amorphe et la durée de recuit de telle façon que le déplacement de l'interface se déplace soit de l'ordre de 1000Å avec une vitesse de 1Å/sec. En utilisant la relation *(1-43)*, on trouve que la température de recuit isotherme est T= 350 °C pendant une durée de 15 minutes.

Le recuit thermique a été réalisé à la salle blanche du laboratoire de microfabrication (LMF) à l'École Polytechnique de Montréal.

# Chapitre II :

# Gravure chimique

## 1. Introduction

Les échantillons du germanium d'épaisseur 300μm implantés dont le processus d'irradiation est décrit au chapitre précédent , contiennent une couche amorphe de 10μm et l'étude de diffraction des rayons X sur des échantillons du germanium amorphe nécessite que ces échantillons ne contiennent aucune trace du germanium cristallin. En effet, les résidus du c-Ge peuvent introduire des pics de Bragg ; on doit donc éliminer le germanium cristallin de l'autre face (face opposée à celle implantée). Ceci peut être accompli par une gravure chimique anisotrope en milieu humide. Dans ce qui suit, on explique en détail les procédures qu'on a utilisé pour graver le germanium. Cette gravure est réalisée d'une façon minutieuse à la salle blanche au laboratoire de microfabrication à l'École polytechnique afin d'éviter les contaminations.

## 2. Photolithographie

### 2-1. Définition

La photolithographie est une technique permettent de reproduire à l'aide d'une source lumineuse, des motifs prédéterminés de toutes tailles, y compris micro- et nanométriques sur une surface arbitraire du Wafer ou substrat.[35]

### 2-2. Principe

Dans un premier temps, une couche de résine photosensible est étalée par centrifugation sur le wafer que l'on souhaite graver et subit un recuit de durcissement. Elle est ensuite insolée par un rayonnement ultra-violet, certaines zones étant protégées par un masque représentant le motif que l'on souhaite obtenir sur le wafer (ou son négatif si on utilise une résine dite « négative »). Le rayonnement UV va briser des liens chimiques, fragilisant la résine (ou la renforçant dans le cas d'une résine « négative » en créant des liens chimiques).

Un développement dans un bain chimique adéquat élimine la résine insolée (ou, au contraire, la résine protégée par le masque si elle est négative). La résine restante servira elle-même de masque lors d'une attaque chimique ou ionique ; après un éventuel second recuit de durcissement, préservera la partie de la couche mince qu'elle recouvre, y reproduisant le motif initial (ou son négatif dans le cas de la résine négative). La dernière étape consiste à dissoudre la résine désormais inutile au moyen de solvants ou de solutions chimiques spécifiques. [36]

## 2-3. Choix du masque

On veut créer une fenêtre sur la deuxième face (en arrière) pour éliminer le germanium cristallin. Puisque la surface implantée est de l'ordre de $1cm^2$ , on a choisi un masque de forme géométrique carrée et de surface 5mm x 5mm comme le montre la figure :

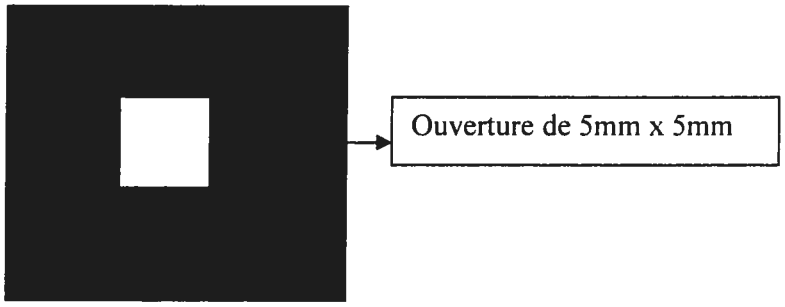



*Figure II-1 : Forme géométrique du masque utilisé*

Le masque est obtenu par impression laser d'une encre opaque aux UV sur une feuille de plastique.

## 2-4. Procédure

### 2-4-1. Nettoyage des surfaces

Pour que l'adhésion entre la résine et le substrat soit forte, il faut que les deux surfaces du wafer soient très propres. La première étape consiste donc à nettoyer dans le but d'enlever les impuretés métalliques et les traces des organiques. C'est une étape critique en microfabrication et elle est celle qui est la plus répétée. Plusieurs procédures de nettoyage sont utilisées en milieu industriel et sont adaptées

pour des raisons précises. On décrit ici une méthode simple qu'on a adoptée pour cette étape.

a- Dégraissage : on rince les échantillons dans une solution d'opticlear pendant 5 minutes puis dans l'acétone pendant 5 minutes, ensuite dans l'isopropanol pendant la même période 5 minutes et enfin dans l'eau DI (eau dé ionisée) pendant 5 minutes.

b- Décontamination organique (RCA1) : on immerge les échantillons dans une solution bouillante de RCA 1 ($1NH_4OH$ :5DI :$1H_2O_2$) pour une durée de 5 minutes et on les rince à l'eau DI.

c- Décontamination ionique (RCA2) : on utilise la solution bouillante de RCA2 (1HCl :5DI :$1H_2O_2$) pour éliminer les impuretés métalliques pendant 5 minutes et ensuite on rince à l'eau DI.

Les échantillons sont séchés à l'azote et introduits ensuite dans le four à une température 120°C pendant 15 minutes.

## 2-4-2. Dépôt de la résine

L'opération de dépôt de la résine photosensible, opération appelée également laquage, s'effectue par centrifugation au moyen d'une tournette composée d'un système permettant la mise en rotation à grande vitesse de la plaque à résiner. Cette dernière est maintenue par aspiration à vide sur un support solidaire du plateau en rotation. L'épaisseur finale de la couche de résine est principalement fonction de la quantité de résine déposée sur l'échantillon, de sa viscosité, et des conditions de rotation (accélération, vitesse, temps).

Dans ce travail, j'ai utilisé une photorésine négative SPR220, car elle est simple à manipuler, disponible au laboratoire et peut résister à la solution de gravure pour une longue durée.

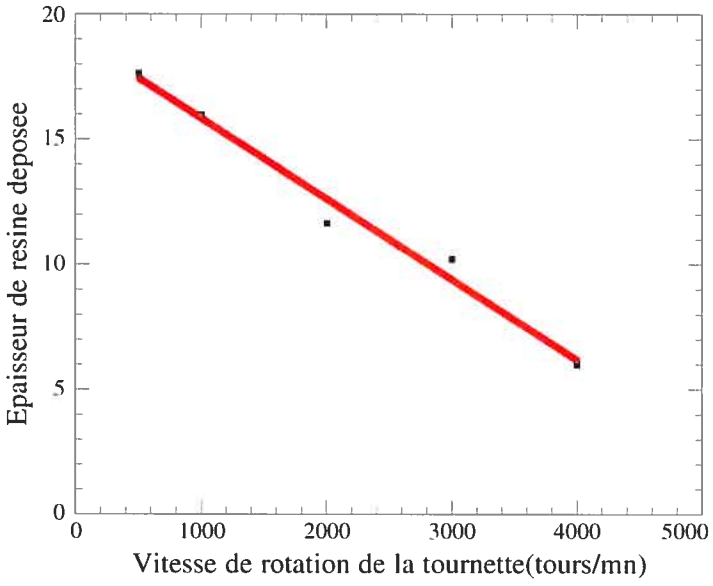
L'épaisseur de la photorésine est un facteur primordial dans l'opération de la photolithographie. En effet, la vitesse et la durée d'étalement, l'énergie d'insolation (qui augmente avec l'épaisseur de la résine), le temps et la température de recuit et les conditions de développement varient en fonction de l'épaisseur considérée.

Ce paramètre d'épaisseur est conditionné par la vitesse et le temps de rotation de la tournette. Nous cherchons à obtenir une épaisseur de l'ordre de 6 µm.

Pour mesurer rapidement le profil d'épaisseur d'un film, on utilise le profilomètre Dektak 3 ST. C'est un instrument pour mesurer le profil vertical des échantillons, de l'épaisseur de la couche mince, et d'autres dispositifs topographiques, tels que la rugosité de film ou le cintrage de gaufrette.

Cet appareil scanne de façon mécanique la surface d'un échantillon. Une pointe est déplacée à la surface de l'échantillon et les variations de hauteur sont enregistrées par l'appareil. Le profilomètre de Dektak peut mesurer une épaisseur s'étendant dans la taille de 200 Å à 65 µm.

Quelques essais d'étalement réalisés en jouant sur la vitesse et la durée de la rotation m'ont permis d'obtenir la courbe suivante :




*FigureII-2 : Variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation de la tournette (t=40secondes)*

D'après la courbe, on a choisi la vitesse de rotation de l'ordre de 4000 tours/min et le temps 40 secondes.

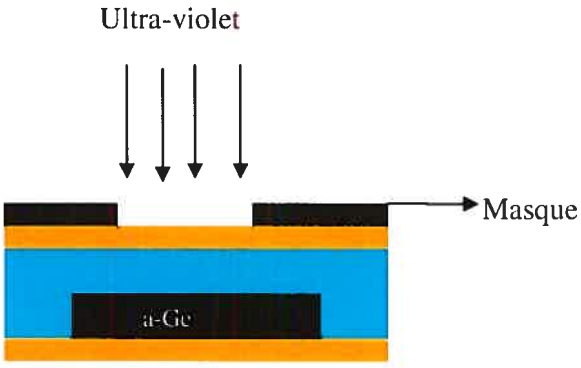
Les effets de bord se traduisent par une forte surépaisseur de résine sur la périphérie des échantillons. C'est pour cela une vitesse de rotation rapide est préférable car à épaisseur de résine déposée égale, les effets de bords sont moins prononcés que dans le cas d'une vitesse de rotation lente.

*Figure II-3 : Dépôt d'une couche de la photorésine négative SPR220 d'épaisseur 6μm sur les deux faces.*

La résine photosensible, visqueuse après son étalement sur l'échantillon, est alors durcie sur une plaque chauffante à la température de 120°C pendant 2 minutes, de façon à éliminer toutes les traces de solvant avant son insolation.

## 2-4-3. Alignement de masque et exposition aux UV

Pour l'alignement et l'insolation du motif d'un masque sur la plaque, on a utilisé dans ce travail, l'aligneuse de masque Karl Suss M4A avec alignement double face et UV profond permettant le masquage par contact. La lithographie par contact est choisie pour sa simplicité et pour sa haute résolution qui peut aller jusqu'à 0.25μm. Ceci est réalisé à la salle blanche du laboratoire de microfabrication à l'école polytechnique de Montréal.




*FigureII-4 : Alignement de masque et exposition*

Le temps d'exposition est 45 secondes et l'énergie d'insolation utilisée est $1J/cm^2$. On attend 30 minutes, et après on chauffe l'échantillon sur une plaque chauffante à la température de 120°C pendant 2minutes.

## 2-4. Développement

Parmi les étapes les plus importantes dans le processus de photolithographie est le développement, dans ce travail on utilise la solution MF-319.

Le temps nécessaire pour le développement dépend de l'énergie et du temps d'exposition.

On immerge l'échantillon dans la solution de MF-319 pendant 5 minutes, puis on met l'échantillon dans un récipient qui contient de l'eau DI pendant 10 minutes et on le sèche à l'azote.

*FigureII-5 : Échantillon après développement*

Enfin, on procède à un recuit sur une plaque chauffante à une température de 115°C pendant 2 minutes pour le durcissement de la photorésine et pour améliorer l'adhésion de la résine avec le surface du wafer.

## 2-5. Mesure de l'épaisseur de la résine

Après le dépôt et le développement, on doit mesurer l'épaisseur pour pouvoir estimer la vitesse de gravure au cours du temps. Dans notre cas, l'épaisseur mesurée de la résine déposée est de l'ordre de 5.87µm et les échantillons sont prêts à être gravé. La photorésine SPR220 est enlevée facilement après la gravure chimique en utilisant une solution d'acétone pendant 10 minutes.

# 3. Gravure chimique

## 3-1. Définition

La gravure chimique en milieu humide est l'enlèvement du matériel en immergeant le wafer dans un bain de solution de gravure chimique. Il y a deux genres de gravures humides:

-- gravure isotrope : le matériel est gravé au même taux dans toutes les directions.

-- gravure anisotrope : le matériel est attaque à différents taux dans différentes directions.

## 3-2. Choix de la solution de gravure

La solution de KOH peut facilement graver le silicium d'une manière anisotropique, cependant ce n'est pas le cas du germanium. Il n'est attaqué ni par les bases comme KOH ni par les acides non oxydés comme HF [37], [38].

Dans le cas du silicium, l'impact des groupements –OH provenant du KOH sur l'énergie de liaison est assez important. Contrairement, dans le cas du germanium, l'impact des groupes –OH est très faible, Ceci peut être expliqué par la valeur importante du nombre de masse du Ge et par sa faible éléctronégativité.

La présence du groupes –O-OH et –O-O- provenant de la dissociation du $H_2O_2$ peut affaiblir les liaisons du Ge et par conséquent causer une anisotropie [38], [39].

Dans ce travail, on a utilisé une solution d'acide phosphorique et du peroxyde d'hydrogène ($H_3PO_4$ :$H_2O_2$ :$C_2H_5OH$) dans les concentrations (1 :1 :1) à la température de 20°C pour la gravure anisotrope du germanium [40], [41].

Cette solution est utilisée pour la gravure anisotrope du Ge pour la fabrication des réseaux de transmission IR utilisées comme prisme dans des applications astronomiques [38] [42] [43].

L'équation de dissolution du germanium dans la solution ($H_3PO_4$ :$H_2O_2$ :$C_2H_5OH$) est donnée par [41] :

$$6Ge+12H_2O_2+H_3PO_4+7C_2H_2OH \longrightarrow (C_2H_5)_7[P(GeO_3)_6] +17H_2O.$$

## 3-3. Dispositif expérimental

On introduit l'échantillon à graver dans un bêcher qui contient la solution de Kern : ($H_3PO_4$ :$H_2O_2$ :$C_2H_5OH$) dans les concentrations (1 :1 :1) à la température de 20°C (figure II-6).

On agite la solution avec un agitateur magnétique pour que la diffusion des espèces réactives vers la surface et la dissolution des produits de réaction soient constantes. Il faut aussi contrôler la température pour avoir un taux de gravure constant.

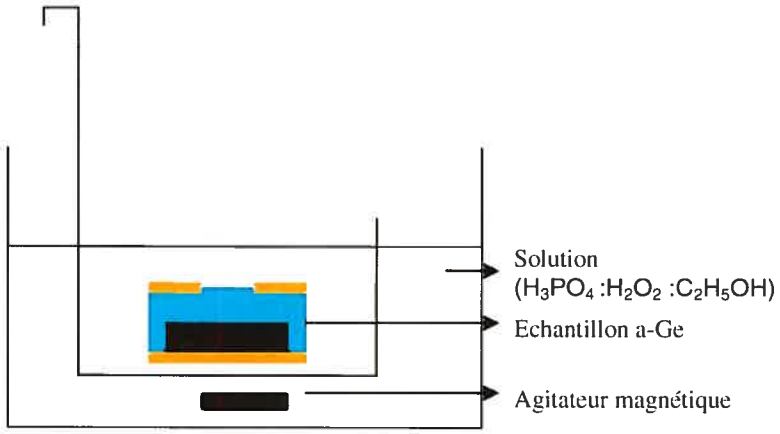



*Figure II-6: Schéma longitudinal du dispositif utilisé*

## 3-4. Vitesse de gravure

Pour évaluer un taux moyen de gravure, des mesures des épaisseurs du germanium gravé prises par Dektak 3 ST en fonction du temps, m'ont permis d'obtenir la courbe suivante :

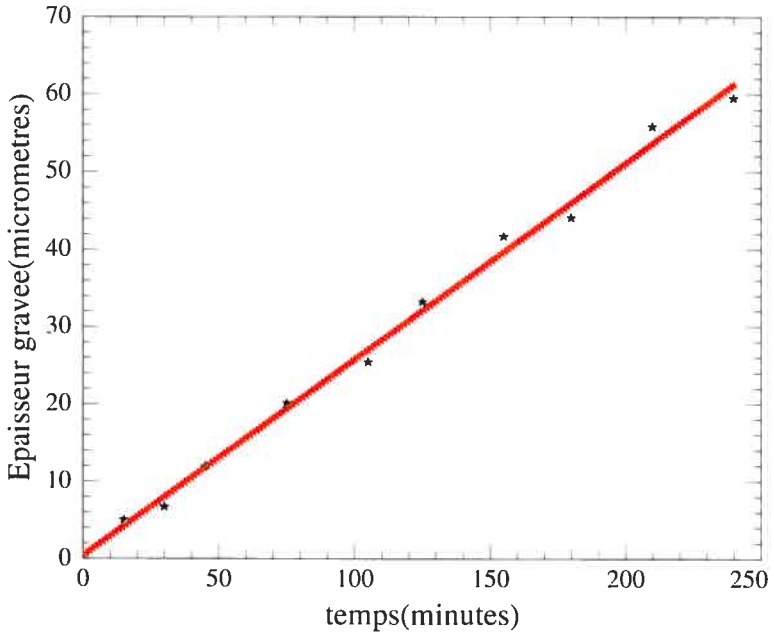



*Figure II-7: L'épaisseur du Ge gravé en fonction du temps*

La vitesse moyenne de gravure estimée à partir de la courbe (figureII-7) est de l'ordre de 0.25µm/min. Ainsi on peut calculer le temps qu'il faut pour enlever une épaisseur de 290µm : $t = \frac{290}{0.25} = 1160$ minutes soit 19 heures et 20 minutes. La rugosité est vérifiée au fur et a mesure avec l'appareil Dektak 3 ST.

Nous avons trouvé que la vitesse de gravure du germanium amorphe est presque le double de celle du germanium cristallin. L'attaque chimique est contrôlée par le temps. Cependant il était très difficile de déterminer le moment où la profondeur finale de la couche amorphe coïncide avec le début de l'arrêt de la gravure. En effet plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme des arrêts effectifs de l'attaque chimique [44].

Un des signes qui indique qu'on a atteint la surface qui sépare les deux zones amorphe et cristallin, est la formation des bulles accompagnées d'une augmentation de la vitesse de gravure. L'échantillon est retiré et plongé dans un bêcher contenant de l'eau DI pendant 15 minutes pour arrêter la gravure. Ensuite on rince l'échantillon dans l'acétone pour enlever la résine.

Ainsi on obtient une membrane du germanium amorphe pur supportée par l'échantillon original du germanium cristallin (figureII-8).

*Figure II-8: Membrane du germanium amorphe pur*

Les membranes ont une forme bombée parce que la densité du germanium amorphe est légèrement plus petite que celle du germanium cristallin. L'épaisseur des membranes fabriquées est mesurée à l'aide de la spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared) ; nous avons trouve que les membranes ont une épaisseur entre 8.76 et 9.65 µm.

## 4. Conclusion

L'attaque chimique nous a permis d'enlever les résidus du germanium cristallin et d'obtenir une membrane de germanium amorphe pur. Cette géométrie permettra

une mesure du germanium amorphe par des rayons X en transmission et reflection sans contamination du signal par les pics de Bragg du germanium amorphe.

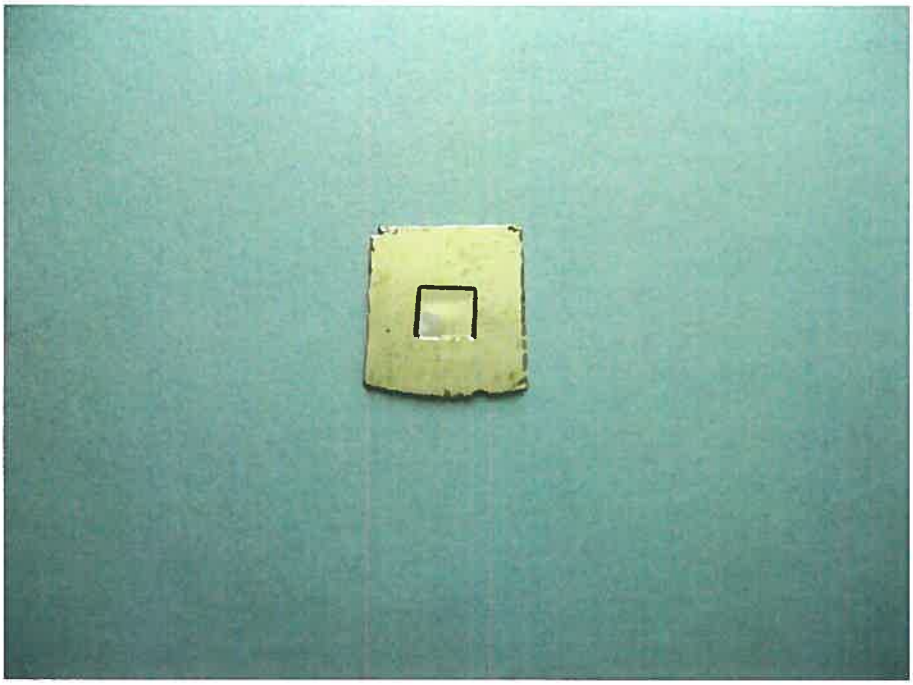


*Figure II-9 : Photo d'un échantillon de germanium amorphe*

# CHAPITRE III :

# Caractérisation du Germanium amorphe

## 1. Introduction

Après la fabrication de la membrane, nous présentons dans ce chapitre, les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser le germanium amorphe. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée pour déterminer l'épaisseur de la membrane, ensuite la spectroscopie Raman pour vérifier qu'aucune trace de cristallinité ne reste sur la membrane et enfin ERD pour confirmer la pureté chimique des échantillons.

## 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

### 2-1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique largement utilisée en physique, chimie et biologie. C'est une technique non destructrice, qualitative et peut être quantitative.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est caractérisée par une haute résolution spectrale, capacité de mesurer un large domaine d'analyse dans une courte durée et permet d'identifier les matériaux. [45]

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier lorsqu'on envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge. La figure (III-1) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

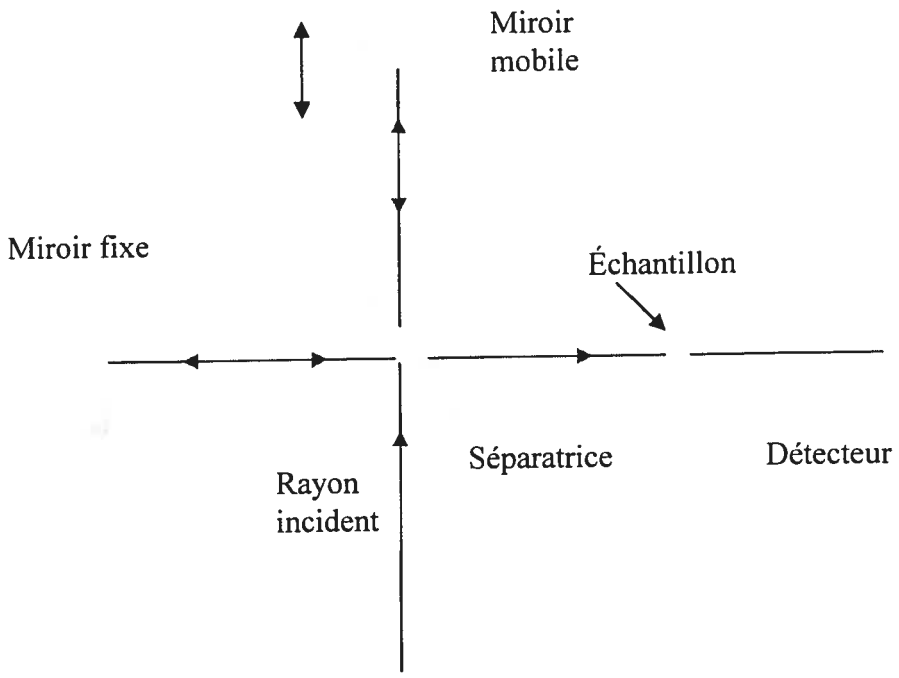



Figure III-1 : *Diagramme schématique du spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure III-2), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par la transformée de Fourier.

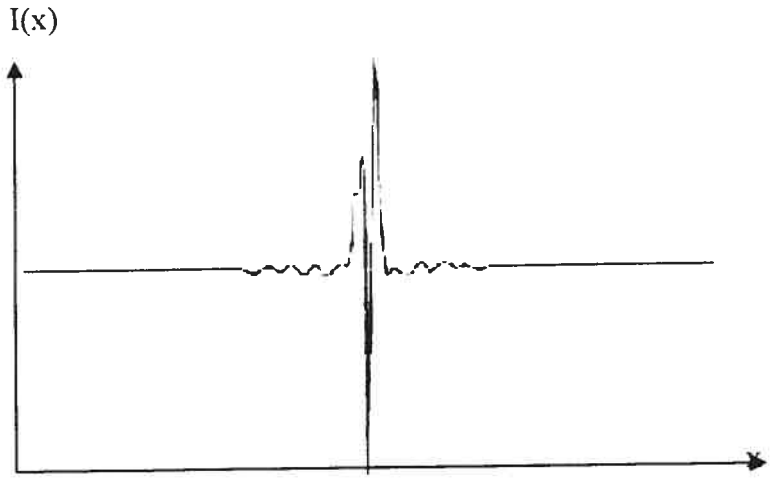



Figure II-2 : *Interférogramme en sortie du détecteur*

Si on a une composition constante, on peut avoir une idée sur l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Lors des mesures de transmission, la lumière incidente a une intensité $I_i$ et la longueur d'onde $\lambda$ alors que l'intensité de la lumière transmise est : $I_t$ (figure *III-3*).

L'échantillon est caractérisé par l'épaisseur d, les coefficients de réflexion $R_1$, $R_2$, le coefficient d'absorption $\alpha$ et l'indice de réfraction : $N = n_1 - jk_1$ *(3-1)* .

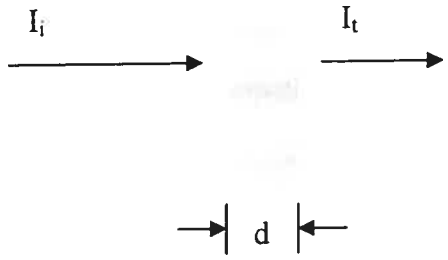



*Figure III-3 : Schéma des mesures en transmission*

Le coefficient de transmission est définie par :

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad (3\text{-}2)$$

Si l'incidence est normale, le coefficient de transmission est donnée par : [46]

$$T = \frac{(1-R_1)(1-R_2)e^{-\alpha d}}{1+R_1R_2e^{-2\alpha d} - 2\sqrt{R_1R_2}\,e^{-\alpha d}\cos(\phi)} \quad (3\text{-}3)$$

et si les coefficients de réflexion sont identiques :

$$R_1 = R_2 = R \quad (3\text{-}4)$$

alors le coefficient de transmission s'écrit :

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1+R^2e^{-2\alpha d} - 2\,\mathrm{Re}^{-\alpha d}\cos(\phi)} \quad (3\text{-}5)$$

où : $\phi = \dfrac{4\pi n_1 d}{\lambda}$ *(3-6)*

et : $R = \dfrac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$ *(3-7).*

Puisque les semi-conducteurs sont en général transparents pour des énergies des photons plus petits que l'énergie du Gap Eg =0.72eV, le coefficient de transmission devient :

$$T = \frac{(1-R)^2}{1+R^2 - 2R\cos(\phi)} \quad (3\text{-}8)$$

Si les deux surfaces de l'échantillon sont parallèles, la lumière transmise montre des franges d'interférences (Fabry-Perot franges). Ainsi $\cos(\phi)$ a une valeur maximale si $m\lambda = 2\, n_1 d$ *(3-9)* avec m = 1, 2, 3 ,...et l'épaisseur est déterminé à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{1}{2n_1 \Delta(1/\lambda)} \qquad (3\text{-}10)$$

## 2-2. Procédure expérimentale

Dans notre travail, nous avons pris des mesures au laboratoire d'optique au département de physique, université de Montréal. Nous avons utilisé les paramètres suivants : lumière blanche comme source d'infrarouge , Mercure Cadmium Tellure (MCT) comme détecteur, ouverture de 0.5 mm, valeur du gain est 1, lame séparatrice comme $CaF_2$ et le temps d'acquisition de 120 secondes à la température ambiante.

La figure *(III-4)* montre le spectre de la lumière blanche incidente (comme référence) et le spectre de la lumière transmise après avoir traversée l'échantillon implanté et non recuit et attaqué chimiquement.

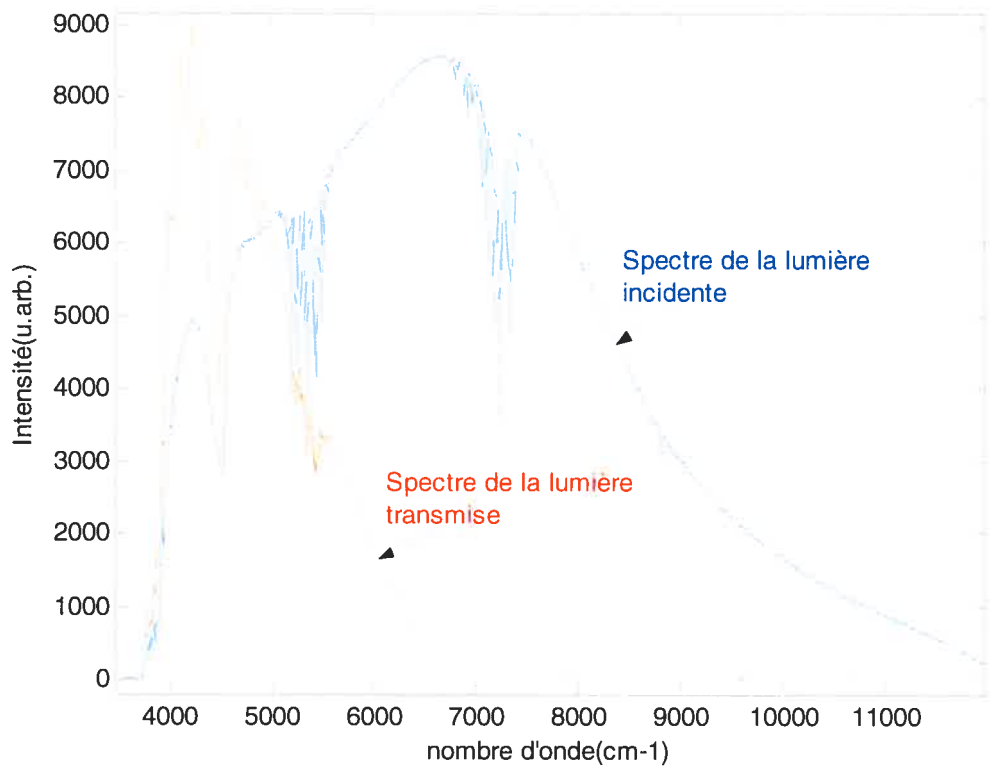



Figure *(III-4): Spectre de la lumière incidente et la lumière transmise*

La figure *(III-5)* montre le coefficient de transmission en fonction du nombre d'onde :

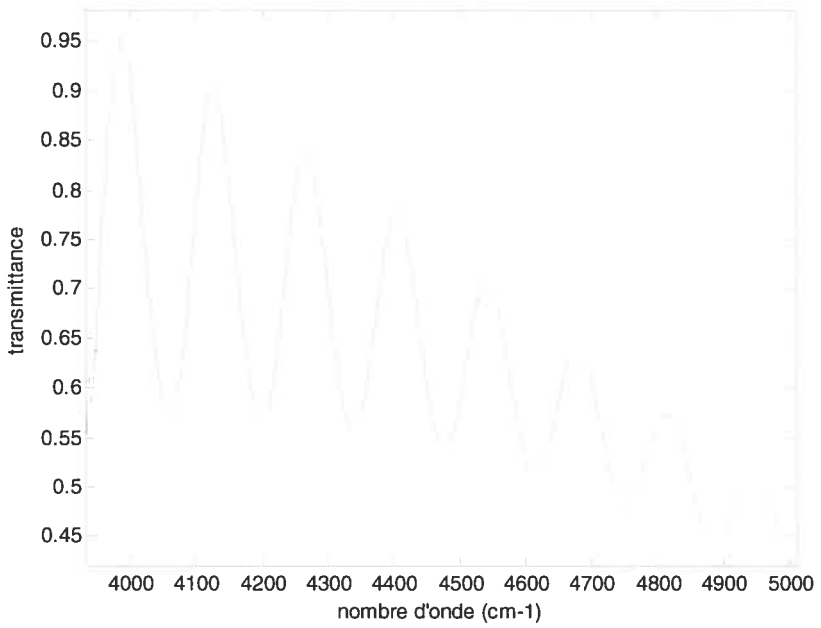



Figure *III-5* : *Coefficient de transmission en fonction du nombre d'onde*

La figure (*III-5*) montre qu'il existe des maximums ; cela prouve qu'après attaque chimique, la surface est assez lisse.

La distance entre deux minimas successives ou deux maximas successives est :

$$\Delta\,(1/\lambda) = 116.78\ \mathrm{cm}^{-1}$$

On utilise l'indice de réfraction du germanium amorphe calculé par Donovan et al. [47]

$n \approx 4.4$

Ainsi on peut calculer à partir de la relation *(3-10),* l'épaisseur de chaque échantillon et après on calcule l'épaisseur moyenne des échantillons :

$$d = (8.6 \pm 0.1)\ \mu\mathrm{m}$$

## 2-3. Conclusion

Cette méthode d'analyse nous a permis de mesurer l'épaisseur de nos échantillons. Ainsi, nous avons constaté qu'après gravure chimique, la surface est assez lisse et l'épaisseur des deux échantillons sont respectivement 8.6 μm (pour celui implanté et recuit) et 9.5 μm (pour l'autre implantée mais non recuit).

# 3. Spectroscopie Raman

## 3-1. Introduction

La spectroscopie de Raman est une parmi les techniques spectroscopiques la plus utilisée dans la chimie et la physique de la matière condensée pour étudier l'évolution de désordre et de l'amorphisation d'un solide.

La diffusion Raman par les modes vibratoires (ou phonon) d'un monocristal parfait (germanium par exemple) obéit à des règles strictes (lois de conservation, règles de sélection et de polarisation). La présence de défauts (désordre topologique ou chimique, impuretés...) détruit la périodicité du réseau et rend donc caduques les lois de conservation du vecteur d'onde. Ainsi certains nouveaux modes liés aux vibrations d'impuretés peuvent être observés. L'étude des vibrations du réseau permet donc, dans le germanium, de rendre compte de la structure et de la qualité cristalline de nos échantillons préparés. [48]

Nous avons choisi cette technique pour notre étude parce qu'elle permet de détecter les germes du germanium cristallin à la surface et de caractériser l'état de relaxation. La diffusion Raman est une spectroscopie optique analysant la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques, en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes.

Prévu en 1922-1923 par Brillouin et Smekal, le décalage Raman de la lumière diffusée fut observé en 1928 pour les liquides en Inde par Raman et Krishnan[49]. En fait, cette technique ne commença à se développer qu'avec l'essor des lasers dans les années 1970. La disponibilité de détections CCD à haute sensibilité dans les années 1990, en association avec une architecture multicanal, permit d'analyser sans

détérioration, non plus seulement des cristaux transparents, mais la plupart des matériaux, opaques ou colorés. Depuis peu, la nouvelle architecture des spectrographes, où le premier étage éliminant la lumière diffusée élastiquement utilise un filtre optique spécifique , à la place des « traditionnels » réseaux, a encore amélioré la sensibilité et ainsi élargi le nombre de systèmes pouvant être étudiés efficacement. Le développement des capacités des micro-ordinateurs fait de cette technique un véritable outil pour visualiser, souvent quantitativement, la géométrie, la distribution et l'état de contrainte mécanique ou thermique des phases constitutives des matériaux ou de systèmes associant plusieurs matériaux, cela avec une résolution micronique.

## 3-2. Principe

L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique (la fréquence, ou la longueur d'onde, de la lumière diffusée reste inchangée), appelée diffusion Rayleigh, et à une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence, appelée diffusion Raman.

Dans un solide, la dynamique des atomes est collective (effet des symétries structurales) et l'on distingue des modes de vibration acoustique (ondes en phase, peu énergétiques) et optique (déplacement en opposition de phase). L'interaction avec les vibrations acoustiques conduit à la diffusion Brillouin, celle avec les modes optiques est la diffusion Raman proprement dite. La matière peut soit recevoir, soit céder de l'énergie aux photons. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser ($\nu_0$), l'une appelée Stokes Raman, l'autre anti-Stokes Raman, selon le sens de l'échange.

On parle souvent en nombre d'onde (en $cm^{-1}$) :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \quad (3\text{-}11)$$

avec c la vitesse de la lumière,

$\lambda$ la longueur d'onde.

Lorsque la matière fournit de l'énergie, l'intensité des pics reflète la population des niveaux vibrationnels et donc la température (coté anti-Stokes). On utilise donc préférentiellement la partie Stokes et, par simplicité, on ne considère que le décalage Raman entre les pics Raman et la raie excitatrice $\nu_0$ (Rayleigh), et non les nombres d'onde absolus. Il s'ensuit que pour un composé transparent, un même spectre Raman sera obtenu quelle que soit la couleur du laser d'excitation (par exemple, bleu, vert ou rouge). Par contre, si le composé analysé est coloré, l'interaction entre la lumière et la liaison chimique est plus complexe (Raman dit de résonance) et certains modes de vibration, mettant en jeu la liaison chimique chromophore, auront une intensité exaltée, en particulier pour les modes d'harmoniques ($2\nu$, $3\nu$...) ou de combinaison ($\nu_1 + \nu_2$) habituellement invisibles.

Pour un composé « incolore », l'intensité du spectre Raman est fonction :

- des conditions d'illumination ($\nu_0$) et de collection du signal (puissance, angles solides, polarisation, etc.) ;
- de la phase analysée via le tenseur de polarisabilité :

$$I_R = I_0 k \bar{\nu}_0^4 \left| e_0 \bar{\bar{\alpha}} e_s \right|^2 d\Omega \qquad (3\text{-}12)$$

avec $\bar{\bar{\alpha}}$ le tenseur de polarisabilité,

$e_0$ et $e_s$ les vecteurs propres définissant les directions de polarisation du laser et de l'observation et $d\Omega$ l'angle solide de collection.

De façon simple, on peut dire que l'intensité Raman est faible pour les liaisons ioniques et forte pour les liaisons covalentes, d'autant plus forte que le nombre d'électrons mis en jeu sera élevé (éléments du bas du tableau de Mendeleïev).

La symétrie de la matière détermine la symétrie du tenseur et par la l'activité des modes Raman (« modes normaux » du centre de la zone de Brillouin). On classe habituellement les modes selon leur respect des éléments de symétrie du groupe de symétrie et leur multiplicité ou selon leur type de mouvement.

Les principales informations qui peuvent être extraites d'un spectre Raman sont :

-informations« chimiques » sur la nature des phases présentes et leur structure (espèces chimiques, symétries), qui sont tirées à partir de la position des raies.

- informations « physiques » sur l'état de contrainte mécanique, l'état électrique, les gradients thermiques, etc., qui sont déduits à partir du décalage.

La largeur et l'intensité de la bande nous fournissent des informations respectivement sur le désordre structural et la concentration. [50]

## 3-3. Procédure expérimentale

Dans ce travail, les mesures des spectres Raman sont prises au département de chimie à l'Université de Montréal avec double spectromètre et camera CCD pour caractériser nos échantillons de germanium amorphes.

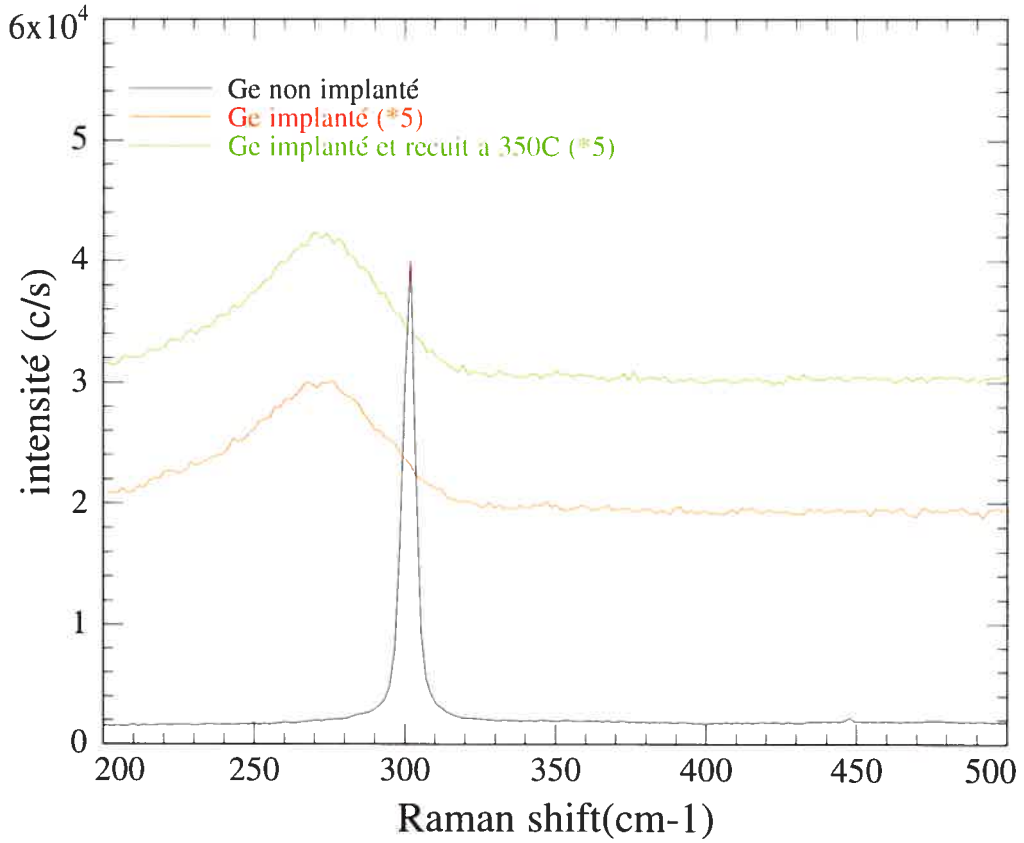
Dans le cadre de cette étude, la longueur d'onde « excitatrice » utilisée pour l'acquisition de spectres est 514,5 nm d'un laser a ion d'argon $Ar^+$, correspondant à l'émission dans le visible d'un rayonnement vert avec une puissance de l'ordre de 5 mW (éviter aucun dommage des échantillons), à la température ambiante et focalisée sur une aire de 0.1x0.1 mm x mm des échantillons. La lumière diffusée est collectée à travers un microscope optique à objectif 50x.

Des spectres Raman ont été fait sur des échantillons vierges, puis implantés et enfin recuit à la température 350°C pendant 15 minutes. Avant chaque série de mesures, on calibre le spectromètre en mesurant toujours la réponse Raman d'un échantillon vierge référence de silicium.

## 3-4. Résultats et discussions

Les résultats sont reportés sur la figure (III-6), trois spectres sont présentés : celui du germanium cristallin utilisé comme référence pour comparaison, spectre Raman du germanium amorphisé par implantation mais non recuit et enfin spectre Raman du germanium implanté et recuit a la température 350°C pendant 15 minutes.

Avant l'implantation, les modes de vibration optique transversale (TO) du Ge-Ge sont caractérisés par un pic d'une bande étroite centrée au 300 $cm^{-1}$.




*FigureIII-6 : Spectre Raman du c-Ge ,les spectres du a-Ge non recuit et a-Ge recuit à 350°C sont multipliés par5*

Après l'implantation, les propriétés optiques du matériau implanté changent; En particulier nous avons vu que c'était le cas du coefficient d'absorption.

L'intensité de la lumière diffusée est donnée par :

$$I = I_0 e^{-2\alpha d} \qquad (3\text{-}13)$$

Avec $I_0$ : l'intensité de la lumière incidente,

$\alpha$ : Coefficient d'absorption de la lumière,

d : épaisseur de la couche implantée.

L'intensité du mode (TO) provient de la partie cristalline du matériau, seulement son intensité est affectée par l'absorption de la lumière dans la partie endommagée du matériau. En effet l'intensité est diminuée par cette partie désordonnée. En mesurant l'amplitude avant et après implantation, puis en comparant ces deux amplitudes, par le

biais d'un calcul, l'on peut quantifier l'endommagement provoqué par l'implantation ionique. En première approximation, l'endommagement peut être défini par l'équation suivante :

$$D = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} \qquad (3\text{-}14)$$

où $I_0$ : l'intensité du mode TO du spectre Raman de l'échantillon référence (non implanté),

$I$ : L'intensité du mode TO du spectre de Raman de l'échantillon après qu'il ait été implanté.

Soit :

$$D = \frac{\Delta I}{I_0} = 1 - e^{-2\alpha d} \qquad (3\text{-}15)$$

On peut noter que D varie de 0 à 1 lorsque le coefficient d'absorption $\alpha$ change de 0 (échantillon vierge) à quelques centaines (échantillon complètement amorphisé).Ou, dit d'une autre manière, quand l'échantillon est très peu endommage soit $I \sim I_0$ on a $\frac{\Delta I}{I_0} \rightarrow 0$ et quand le réseau est complètement détruit, on obtient une intensité très faible du mode TO de l'échantillon implanté soit $\frac{\Delta I}{I_0} \rightarrow 1$ . La limite de détection du germanium cristallin dans notre cas est à peu près 2%. Ces modes (TO) caractérisent le désordre du germanium amorphe, en effet on remarque un abaissement des fréquences de ces modes de vibration (TO), un élargissement et une asymétrie de ces structures.

Pour le germanium amorphe, la fréquence caractérisant la bande de Raman TO est autour de 270cm$^{-1}$.

Pour déterminer les positions de pics, on a procédé à un ajustement gaussien des haute fréquence autour du pic et on a négligé les basses fréquences afin d'éviter la contribution des modes de vibration LO [50].

La figure montre que La position du pic passe de 300 cm$^{-1}$ à (269 ±2) cm$^{-1}$ pour le germanium amorphe non recuit et à (272±2) cm$^{-1}$ pour le germanium recuit à 350°C pendant 15 minutes.

On constate aussi que l'intensité diminue et ceci est du à la forte absorption du germanium dommage et à l'élargissement des pics.

Ainsi, la nature amorphe des deux faces des échantillons est confirmée par leurs spectres Raman.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes TO Raman passe de (52±2) $cm^{-1}$ à (48±2) $cm^{-1}$ sous l'effet de recuit à 350°C pendant 15 minutes. Ainsi on remarque une diminution de la valeur de FWHM sous l'effet de l'augmentation de la température de Recuit [51], [52].

Ce changement de FWHM indique une diminution de largeur de la fonction de distribution des angles de liaison de l'état amorphe qui constitue un indice de relaxation structurale. La relation entre la largeur de la bande FWHM, Γ, et Δθ est donnée par [52] :

$$\Gamma^2 = \Gamma_\theta^2 + \Gamma_0^2 \qquad (3\text{-}16)$$

avec $\Gamma_0$ est la largeur pour le germanium cristallin,

et $\Gamma_\theta = 5.31\Delta\theta$ pour le germanium amorphe.

En comparant les résultats rapportés dans la littérature, on remarque que l'accord est relativement bon si on rend compte de la manière avec laquelle les échantillons sont préparés : Γ = 52 $cm^{-1}$ [53] pour a-Ge non recuit et Γ=45 $cm^{-1}$[54] , Γ=53cm-1 [55] Pour a-Ge recuit.

## 3-5. Conclusion

Le spectre Raman nous confirme que les échantillons qu'on vient de préparer sont purement amorphes et ne contient que 2% de germanium cristallin à la limite de détection.

# 4. Détection par recul élastique : ERD-TOF

L'analyse de l'hydrogène est très importante dans plusieurs domaines dans la science des matériaux. L'hydrogène à un coefficient de diffusion très élevé et probablement l'impureté la plus commune dans les couches minces de plusieurs matériaux.

Ainsi, nos échantillons peuvent être contaminés au moment de l'implantation ionique ou durant la gravure chimique.

Pour vérifier de la pureté chimique de nos échantillons, on utilise une technique d'analyse par faisceaux d'ion appelée la détection par recul élastique en mode temps de vol (ERD-TOF). C'est une méthode utile pour des analyses quantitatives des éléments légers dans le solide.

La détection par recul élastique ERD, comme la rétrodiffusion de Rutherford RBS, est une méthode qui fait appel au mécanisme de diffusion élastique. En effet, lorsqu'une particule est envoyée sur un atome, cette particule entre en collision et rebondit sur l'atome cible. La perte d'énergie lors de la collision est caractéristique de la masse, de l'énergie et de la charge de la particule incidente ainsi que de la masse du noyau cible et de l'angle de diffusion.

Contrairement à la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) où on détecte la particule rétrodiffusée, dans le détection par recul élastique (ERD), on détecte le noyau de recul (le noyau cible), dans le cas d'un noyau cible léger et d'un projectile plus lourd, en se plaçant soit en géométrie rasante soit en transmission (cas des cibles minces).

Les échantillons qu'on désire analyser sont irradiés avec un faisceau d'ion d'énergie de plusieurs MeV. Les éléments légers (H, O, C) sont diffusées vers l'avant dans des directions et peuvent être détecte par un détecteur.

À partir de la mesure du spectre d'énergies des reculs, on peut mesurer quantitativement la distribution en profondeur des éléments dans un matériau.

On utilise un faisceau d'ions $Cu^{8+}$ d'énergie 40 MeV, produit par le TANDEM Van de Graaf (6 MV) au laboratoire René-J.-A.Lévesque à l'Université de Montréal.

Le faisceau incident forme un angle de $15^{o}$ avec la surface de l'échantillon afin de couvrir toute la surface ; les deux faces des échantillons sont testées.

Les noyaux de recul sont collectés à $15^{o}$ de la surface ainsi l'angle entre le faisceau incident et les reculs détectés est de $30^{o}$.

L'analyse des spectres en mode temps en vol et le spectre d'hydrogène nous fournit les données présentées en figure (III-7) , qui montre tous les impuretés qui peuvent être détectées à la surface gravée.

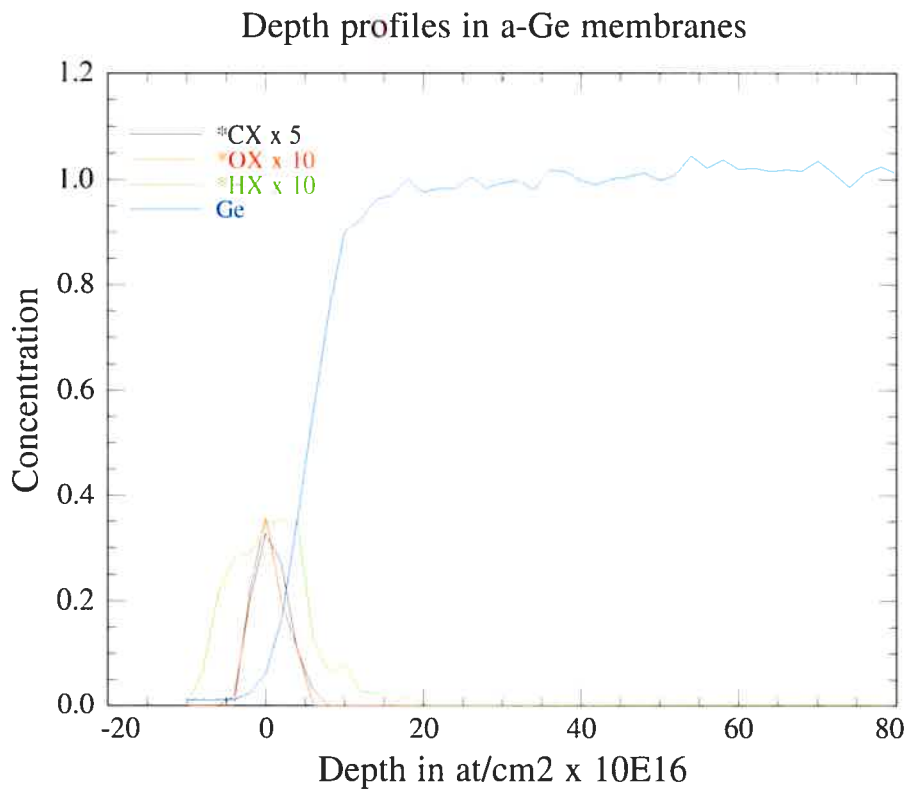



Figure (III-7): *Profile en profondeur de germanium et de toutes les impuretés détectées à la surface (du coté gravé) du a-Ge.*

Quelques impuretés substantielles (hydrogène, oxygène et carbone) sont observées à la surface et dans les premiers 15 nm mais à l'intérieur tous les niveaux d'impuretés restent plus petit que 0.1 % ou à la limite de détection. On peut donc confirmer la pureté chimique de nos échantillons.

## 5. Conclusion

Les techniques utilisées dans ce chapitre nous a permis de caractériser nos échantillons. Les épaisseurs sont déterminées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : d = (8.6±0.1) µm. La spectroscopie Raman nous a confirmé la nature amorphe de la membrane, les échantillons contiennent moins que 2% du germanium cristallin, la relaxation $\Gamma_{implanté}$= 52 ±1 $cm^{-1}$ et $\Gamma_{recuit}$= 48 ±1 $cm^{-1}$ et enfin la détection par recul élastique nous montre que la membrane est très propres et ne contient que 0.1% d'impuretés.

# Chapitre IV :

## Étude préliminaire de diffraction des rayons X

## 1. Introduction

L'étude du germanium amorphe à l'échelle atomique nécessite la connaissance de la topologie du réseau amorphe. La fonction de distribution radiale est un outil très efficace pour étudier la structure des solides amorphes puisqu'elle contient des informations qui permettent une caractérisation microstructurelle du germanium amorphe. La préparation des échantillons de germanium amorphe pur dans le cadre de cette maîtrise, est destinée à l'étude de diffraction de rayons X à haute énergie en mode réflexion et transmission afin d'extraire la fonction de distribution radiale.

Dans ce chapitre on procède à une étude préliminaire de diffraction de rayons X afin de la comparer au niveau local avec une autre étude réalisée par Laaziri et al. [22] sur le silicium amorphe. Ils ont observé qu'il y a un changement de coordination de l'ordre de 2% accompagné par des changements au niveau des pics aux plus grands voisins qui interviennent lors de la relaxation structurelle. Ainsi, il a déduit que la relaxation structurelle dans le silicium amorphe est due en grande partie à une annihilation mutuelle de défauts genre interstitiels et lacunes plutôt qu'à une réorganisation globale du réseau amorphe.

Dans une autre étude récente, Glover et al [23] ont utilisé EXAFS pour étudier la microstructure de a-Ge. Ils ont préparé du germanium d'épaisseur 2 µm par dépôt MBE (épitaxie du faisceau moléculaire) à 600°C et après recuit pour une relaxation structurelle complète et puis par gravure chimique sélective.

Ces échantillons sont ensuite bombardés par des ions de germanium avec des énergies et fluences différentes respectivement à -196 °C et 21°C.

D'après les données EXAFS et la RDF extraites du spectre d'absorption, il a déduit que la relaxation structurale du a-Ge se manifeste par une réduction de la distribution moyenne des longueurs et des angles de liaison. Il a constaté une augmentation de la longueur des liaisons et une anharmonicité sans changement du nombre de coordination et que la valeur moyenne de la distribution des distances interatomiques évolue avec la fluence des ions et la température d'implantation.

## 2. Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (RDF) est une représentation caractéristique et spatiale unidimensionnelle de la structure atomique d'un solide amorphe. Elle

contient des informations pertinentes tel que la coordination atomique et la position entre proches voisins ainsi que les paramètres du désordre (largeurs des pics) déterminés à partir de lissage des différents pics contenu dans la fonction de distribution radiale. Expérimentalement, la RDF est obtenue grâce à une transformée de Fourier des intensités de diffraction obtenues soit par rayons X, neutrons ou électrons [1-3].

La RDF est définie comme le nombre d'atomes qui se trouvent à une distance comprise entre r et r + dr du centre de l'atome origine (choisie d'une façon arbitraire), ainsi la RDF J(r) s'écrit de la façon [1]:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (4\text{-}1)$$

En effet, à partir d'une origine centrée à un atome quelconque, on définie un volume sphérique compris entre les sphères de rayon r et r+dr. En moyenne, le nombre d'atomes N compris dans ce volume est :

$$N = \int^{+dr} 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (4\text{-}2)$$

où la fonction de densité ρ(r) est une fonction de corrélation d'atomes par paires.

Pour une distance inférieure à la distance de contact de deux atomes, ρ(r) tend vers 0 et pour une distance voisine de la distance interatomique, ρ(r) présentera un maximum. Pour r tendant vers l'infini, la fonction radiale tend vers une valeur $\rho^0$ (densité moyenne des atomes dans le volume considéré). J(r) représente donc le nombre moyen d'atomes par unité de volume situés à une distance donnée d'un atome quelconque.

La RDF comporte des oscillations autour de la parabole $4\pi r^2\rho^0$, les maximums correspondant aux premiers, deuxième, nième voisins.

On définie aussi la fonction de distribution radiale réduite G(r) par la relation :

$$J(r) = 4\pi r^2\rho(r) = r\,G(r) + 4\pi r^2 \rho^o \quad (4\text{-}3)$$

La RDF est la probabilité de trouver un atome à la distance r d'un autre. Puisqu'il existe nécessairement un atome au centre de la coquille, l'intensité diffusée est proportionnelle non pas au nombre d'atomes, mais à son écart de la valeur moyenne, $4\pi r^2 [\rho(r)-\rho_o]$.

La RDF est un outil important qui permet de comparer les résultats expérimentaux avec la modélisation. Le premier modèle décrivant la structure des solides amorphes

covalents a été décrit par Zachariasen [56] pour les verres à base de silice. En effet, en 1932, Zachariasen a émis l'hypothèse que les atomes d'un solide amorphe se repartissent sous la forme d'un réseau continu tridimensionnelle semblable au réseau cristallin, ce réseau est irrégulier : chacune de ces mailles est un peu déformée. En accumulant progressivement les perturbations aléatoires des longueurs de liaisons et des angles entre elles amènent la disparition de l'ordre à longue distance.

Au début des années 70, l'apparition du germanium amorphe (a-Ge) et du silicium amorphe (a-Si) comme matériaux dans l'industrie de la micro-électronique a poussé les chercheurs à essayer de mieux comprendre ces nouveaux matériaux. De part leur constitution comme matériaux covalents monoatomiques, dont la base unitaire est l'atome de Ge ou l'atome de Si.

Le germanium amorphe, comme le silicium amorphe, peut constituer le modèle type pour l'étude de la structure amorphe.

Les premières mesures expérimentales de la RDF (silicium amorphe) sont réalisées par S. C Moss et al [57] où on observe l'apparition du premier et deuxième pic similaire à la structure cristalline mais plus large, alors que le troisième pic qui est prédominant dans le silicium cristallin (c-Si) en est absent, les autres pics plus éloignés se chevauchent et deviennent très large.

La structure du germanium amorphe a été décrite la première fois par le modèle de réseau aléatoire continu (CRN) [4] qui est, en faite une extension du modèle de Zachariasen. La caractéristique principale de cette structure, construite manuellement à partir de boules sphériques et de bâtons en plastique, réside dans l'existence d'un ordre chimique à courte portée (conservation de la structure tétraédrique de l'atome de germanium ainsi que sa coordination de 4), l'absence d'ordre à grande portée (périodicité) ; ce modèle a été étendue à un plus grand nombre d'atomes par Polk et Boudreaux [5].

Les premiers modèles générés par ordinateur ont fait leur apparitions par la suite[6], [58] et avec le développement d'ordinateurs et des techniques de simulations (dynamique moléculaire et Monte-Carlo),une multitude de modèles plus réalistes décrivant la structure du germanium amorphe a été calculée [7,8,59,10,11,12]. Les principaux résultats de ces travaux indiquent que la nature tétraédrique de la structure cristalline est conservée dans le réseau amorphe et la

coordination atomique des proches voisins est de 4 et parfois plus. Mais , il reste que la validité de ces modèles doit être testée avec les résultats des différentes expériences caractérisant la structure atomique ,plus particulièrement la fonction de distribution radiale (RDF) obtenue à partir de mesure de diffraction . En effet, l'apport principal d'une RDF expérimentale précise serait de donner l'outil nécessaire permettant de faire la distinction entre les multiples modèles générés par les différentes techniques de simulation , et ainsi vérifier l'authenticité du CRN. Il reste que malgré les efforts répétés des chercheurs, la fonction de distribution radiale du germanium amorphe n'est pas encore fiable et connue de manière précise [60].

La fiabilité de la RDF extraite des données de diffraction de rayons X à haute énergie réalisée par Laaziri et al. sur le a-Si nous a inspiré une méthode pour l'appliquer au a-Ge.

Il y a deux raisons essentielles qui peuvent expliquer la non fiabilité des mesures de la RDF. Premièrement, la majorité des échantillons de germanium utilisés dans le cadre des expériences de diffraction sont produits par des techniques de dépôts telles que l'évaporation sous vide ou la pulvérisation. Ces méthodes de dépôt ont le désavantage de produire des matériaux amorphes présentant des hétérogénéités structurelles macroscopiques (cavité de vide), ainsi que l'introduction d'impuretés à différents degrés de concentration [14]. Ceci aura pour résultat de fausser les données de la RDF, vu qu'une grande partie des atomes de Ge auront pour voisin une impureté ou du vide. De fait, ces problèmes peuvent être éliminés en utilisant du Germanium amorphe (a-Ge) produit par implantation d'ions de Ge dans du germanium cristallin.

Ridgway et al. [53] ont étudié la structure du germanium amorphe fabriqué par implantation mais la RDF extraite de L'EXAFS plutôt que les données de diffraction et présente aussi une asymétrie pour les échantillons de fluence élevée.

La seconde raison pour laquelle une RDF du a-Ge fiable n'est pas disponible, est que la majorité des mesures expérimentales de diffraction ne couvrent qu'une partie restreinte de l'espace réciproque Q ($Q_{max} \sim 20\ A^{-1}$). Il est a noter que la résolution de la RDF est inversement proportionnelle a la valeur $Q_{max}$ (la borne maximale de l'espace des Q sonde) ; une résolution de 0. 1 A nécessiterait de balayer une région de l'espace des Q allant jusqu'à $30A^{-1}$.

## 3. Étude théorique de diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction des rayons X permet une mesure structurale de la matière, cette méthode permet la caractérisation et de l'identification des matériaux cristallins. Pour les solides amorphes, les informations obtenues par cette méthode sont relativement limitées en raison de l'absence d'ordre à longue distance. Cependant cette méthode reste très utile pour une étude structurale des matériaux amorphes.

L'étude de la structure des matériaux est un champ essentiel d'application de la diffraction des rayons X. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de montrer comment cette technique peut être utilisée dans des structures non périodiques.

Lors d'une expérience de diffraction des rayons X, c'est l'interaction entre photons incidents et électrons du matériau qui crée la diffusion des rayons X et, via des interférences destructives et constructives, le phénomène de diffraction.
Tout d'abord, rappelons que lorsque les rayons X traversent la matière, subissent deux transformations :

* Ils sont déviés de leur trajectoire, soit sans perte d'énergie : c'est un rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde, soit avec légère perte d'énergie : c'est une diffusion avec changement de longueur d'onde (l'effet Compton).

* Ils sont absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. Il y a alors réemission des électrons et des rayons X de fluorescence dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome excité.

L'intensité du faisceau après avoir traverse une distance $x$ est donnée par :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (4\text{-}5)$$

avec $I_0$ : intensité incidente

$\mu$ : le coefficient linéaire d'absorption.

$\rho$ : densité

Dans le cas du germanium : $\rho = 5.32$ mg/cm$^3$ et $\mu = 361.3$ cm$^{-1}$ [61]

Dans un cristal, chaque atome est la source d'une onde diffusée dont l'amplitude est extrêmement faible par rapport à l'onde incidente. Ce sont donc des sources cohérentes pouvant interférer.

Si toutes les ondes élémentaires sont en phase sur un plan d'onde $\pi$ perpendiculaire à la direction considérée, leurs intensités s'ajoutent et l'intensité résultante est alors grande. Un cristal peut donc donner naissance à des faisceaux diffractés dans des directions bien définies.

Il y a des interférences constructives des rayons X réfléchis si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad (4\text{-}6)$$

avec d est la distance qui sépare deux plans parallèles et n un entier.

Pour les solides amorphes, la loi de Bragg n'est pas appliquée en raison de l'absence de la périodicité de structure. Nous devons dériver à nouveau les conditions pour la diffraction des rayons X dans le cas d'une structure aléatoire.

Les rayons X sont diffusés par les électrons qui se trouvent dans les atomes de l'échantillon.

Ces électrons sont considérés au début comme des charges ponctuelles et la diffusion par un électron est décrite par l'équation de Thomson et la section efficace différentielle de diffusion en SI est donnée par (le cas d'une diffusion cohérente) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2}\right)^2 \frac{\left(1+\cos^2\theta\right)}{2} \qquad (4\text{-}7)$$

La figure *(IV-1)* montre un faisceau incident d'intensité $I_o$ en un point O (électron), il est ensuite diffusé avec un angle $2\theta$ et I l'intensité au point P qui se trouve a une distance r de O :

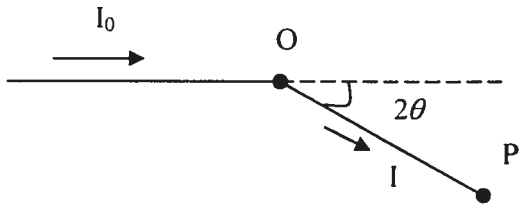



Figure (IV-1) : *Géométrie de diffusion par une charge ponctuelle.*

Après on considère que le charge de l'électron est distribuée dans un élément de volume dV, les différences de phases introduites par les autres les différentes zones

de la distribution de charge doit être considérées, ainsi l'intensité diffusée est donnée par :

$$I_{eu} = f_e f_e^* \qquad (4\text{-}8)$$

où $f_e$ est le facteur de diffusion :

$$f_e = \int \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda}(s - s_0).r\right]\rho(r)dV \qquad (4\text{-}9)$$

On définit le vecteur de diffusion par :

$$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \qquad (4\text{-}10)$$

et puisque : $$(s - s_0).r = 2r\sin\theta\cos\varphi \qquad (4\text{-}11)$$

En considérant la symétrie sphérique la relation *(4-9)* devient :

$$f_e = \int_0^\infty \int_0^\pi \exp(iQr\cos\varphi)\rho(r)2\pi r^2 \sin\varphi d\varphi dr \qquad (4\text{-}12)$$

L'intégration de $f_e$ donne :

$$f_e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r)\frac{\sin Qr}{Qr}dr \qquad (4\text{-}13)$$

Pour un atome qui contient plusieurs électrons, le facteur de structure atomique ou facteur de forme est donné par :

$$f = \sum_n f_{en} = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r)\frac{\sin Qr}{Qr}dr \qquad (4\text{-}14)$$

ainsi l'intensité totale diffusée est :

$$I_{eu} = ff^* \qquad (4\text{-}15)$$

Pour un ensemble d'atomes, l'intensité diffusée totale est donnée par la sommation des amplitudes diffusées de chaque atome m :

$$I_{eu} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \qquad (4\text{-}16)$$

Si les atomes sont identiques comme dans le germanium amorphe alors :

$$I_{eu} = \sum_m f^2 + \sum_m \sum_{m \neq n} f^2 \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \qquad (4\text{-}17)$$

En introduisant la fonction de densité et en remplaçant la sommation par une intégrale on trouvera :

$$I_{eu} = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\rho(r) - \rho^0\right] \frac{\sin Qr}{Qr} dr \qquad (4\text{-}18)$$

Pour simplifier, on définie l'intensité de diffusion réduite par :

$$F(Q) = Q\left[\frac{I_{eu}/N - f^2}{f^2}\right] \qquad (4\text{-}19)$$

et la fonction de distribution radiale réduite :

$$G(r) = 4\pi r\left[\rho(r) - \rho^0\right] = J(r)/r - 4\pi r\rho^0 \qquad (4\text{-}20)$$

La relation (4-19) nous donne :

$$F(Q) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty G(r)\sin Qr dr \qquad (4\text{-}21)$$

L'interférence des ondes émises par chaque atome conduit à des modulations autour d'une valeur moyenne $<f^2>$ : ce sont ces modulations, représentées par le facteur de structure S(Q), qui contiennent les informations structurales :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n\neq m}\frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \qquad (4\text{-}22)$$

Chaque distance $r_{mn}$ dans l'échantillon est caractérisée dans S (Q) par une onde sinusoïdale de période $\Delta Q = 2\pi/r_{mn}$.

Cette sommation revient à faire la même intégrale N fois (à partir de chaque atome m). Il vient alors :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{Q}\int_0^\infty 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]\sin Qr dr = 1 + \frac{1}{Q}\int_0^\infty G(r)\sin Qr dr \qquad (4\text{-}23)$$

ainsi : $$F(Q) = Q[S(Q) - 1] \qquad (4\text{-}24)$$

où S(Q) facteur de structure et définie par : $$S(Q) = I_{eu}(Q)/Nf^2 \qquad (4\text{-}25)$$

L'intensité de diffusion totale I(Q) est obtenue directement des données expérimentales après la soustraction des contributions des diffusions incohérentes.

On voit ainsi que la transformée de Fourier du facteur de structure permet d'accéder à l'information structurale via la fonction G(r).

La fonction de distribution radiale est donc l'outil primordial pour sonder la structure des matériaux amorphes. Malgré le fait que cette fonction n'est qu'une représentation unidimensionnelle de la structure, elle permet d'obtenir des informations pertinentes tel que la coordination atomique et la position entre proches voisins ainsi que les paramètres du désordre (largeurs des pics) déterminés à partir de lissage des différents pics contenu dans la RDF. Par la suite, l'approche principale pour l'interprétation des fonctions de distribution radiale passe par la modélisation, que se soit manuelle ou générée par ordinateur.

L'intensité de diffusion réduite est non seulement importante pour le calcul de la RDF mais aussi informative pour des différences structurales entre des échantillons préparés différemment.

## 4. Étude expérimentale préliminaire des rayons X

### 4-1. Instrumentation et mesures

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de matériaux non destructive, grâce aux technologies modernes, elle permet d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère.

Dans ce travail, on utilise cette technique de diffraction en mode réflexion et en incidence rasante pour caractériser nos échantillons et étudier qualitativement la relaxation thermique du germanium amorphe.

Les mesures expérimentales de diffraction des rayons X ont été prises à L'École Polytechnique de Montréal au Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux en utilisant le diffractomètre de marque Philips X'Pert.

Une tension de 50 KV est appliquée entre un filament chauffé et une anode en cuivre pour arracher des électrons et les projeter sur l'anode. Le ralentissement de ces particules dans le cuivre va produire un spectre de rayonnement X par Bremsstrahlung et par émission de photons de désexcitation de ce matériau. Un monochromateur permet ensuite de sélectionner une plage d'énergie. Pour notre étude, les raies utilisées sont les raies les plus énergétiques $K\alpha 1$ et $K\alpha 2$ du cuivre,

correspondant respectivement à 8,049 et 8,018 keV. La longueur d'onde λ est donc de l'ordre de 1,54Å.

Les deux échantillons recuits et non recuits sont bombardés par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. L'analyse en incidence rasante s'effectue à angle rasant fixe (Omega =2°), seul le détecteur se déplace en couvrant la plage angulaire située entre 15° et 90°. Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction: I = f (2θ). Le balayage se fait d'une manière manuelle et continue avec un pas de 0.01° et le temps pour chaque pas est de 1 seconde, la durée d'exposition est de 125 minutes pour chaque échantillon.

## 4-2. Résultats et discussion :

La figure (IV-2) montre l'intensité diffusée normalisée du germanium amorphe implanté.

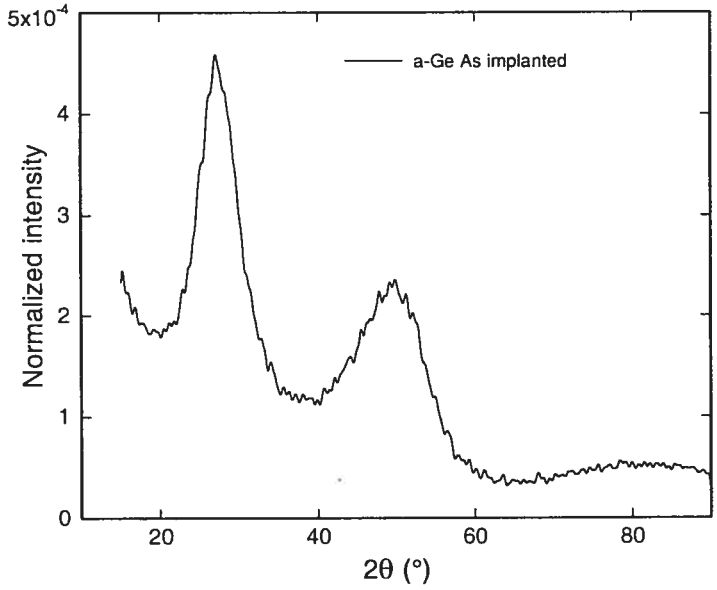



Figure (IV-2) : *Diagramme du diffraction du rayons X sur le germanium amorphe*

L'amorphisation est vérifiée par un simple passage des échantillons en diffraction des rayons X, les diffractogrammes présentent des pics plus épais qui correspondant à la distribution statistique des atomes les plus proches voisins.

Pour le premier est centré à la valeur angulaire $2\theta \approx 26.87°$ (raie Kα du cuivre). On peut aussi distinguer une seconde bosse amorphe qui correspond au $2\theta \approx 52.66°$ [62].

L'absence des pics cristallins (indiqués sur le tableau 4-1) confirme la nature désordonnée des échantillons.

| Plan (hkl) | 111 | 220 | 311 | 400 | 331 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2θ en degré | 27 | 44 | 53 | 67 | 72 |

Tableau 4-1 : *Pics de Bragg du germanium cristallin* [63]

On remarque aussi que l'intensité expérimentale du premier pic est plus grande que celle du deuxième et diminue d'un facteur de 10 entre 2 et 5 $Å^{-1}$. Les oscillations de $I(Q)$ autour de $f^2(Q)$ diminue aussi lorsque $Q$ augmente. Cependant, le deuxième pic est plus épais que le premier. Si on compare ces résultats localement (entre 1 et 6 $Å^{-1}$) avec l'étude faite par Temkin et al. [16] sur le germanium amorphe préparé par pulvérisation, on constate qu'ils sont similaires.

La figure (IV-3) montre l'intensité expérimentale normalisée pour les deux échantillons : l'un implanté et l'autre implanté et recuit à 350°C avec la radiation CuKα.

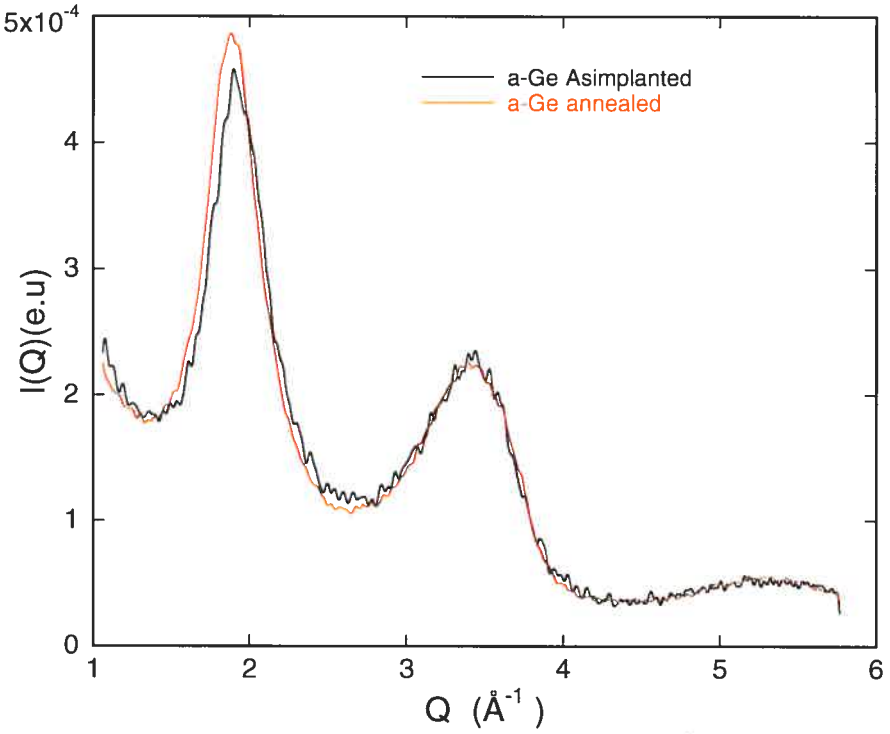



Figure IV-3 : *Diffractogrammes des rayons X sur a-Ge recuit à 350°C et a-Ge non recuit*

Les deux courbes se superposent presque au niveau du deuxième pic, tandis que au premier, il y a une différence remarquable entre les deux intensités.

Après recuit thermique à 350°C pendant 15 minutes, la largeur à mi hauteur (FWHM) du premier pic diminue et passe de 0.44 $Å^{-1}$ à 0.40 $Å^{-1}$ tandis que la valeur de l'intensité devient plus grande. On remarque aussi que la position se déplace légèrement de1.89 $Å^{-1}$ à 1.86 $Å^{-1}$ ce qui correspond à un décalage de 1.5 %.

Ces changements en spectre de la diffraction qui résulte de la relaxation structurale du a - Ge sont similaires à ceux observés lors des études de la relaxation structurale du a-Ge préparé par pulvérisation réalisées par Temkin et al. [60] et par Paesler et al. (Analyse étendue des structures fines par absorption des rayons X "EXAFS")[54].

D'autre part si on compare ces résultats avec ceux du silicium amorphe par l'intermédiaire de l'étude réalisée par Laaziri et al [22]:

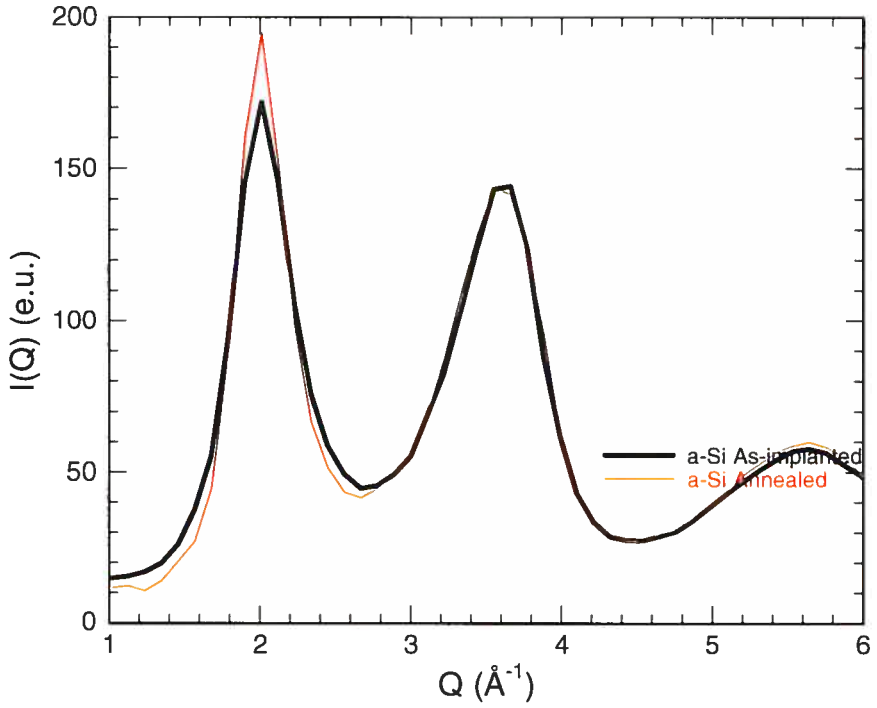



Figure IV-4 : *Diffractogrammes des rayons X sur a-Si recuit à 600°C (pendant 1h) et a-Si non recuit [22]*

Lors d'une relaxation structurale, les changements observés par l'étude diffraction de rayons X à haute énergie au niveau local, pour le silicium amorphe et pour le germanium amorphe sont les mêmes : au niveau du premier pic, diminution de l'élargissement, augmentation de l'intensité et la superposition des deux courbes au niveau du deuxième pic.

On peut donc conclure que lors de la relaxation structurale, il y a des changements au niveau local, au niveau des premiers proches voisins. La diminution de l'intensité des pics et leur élargissement sont dus à la destruction du réseau cristallin et à la distorsion des angles de liaison [23].

L'augmentation de la température de recuit mène à la rétablissement du profile du pic de diffraction et par conséquent à une réorganisation à l'échelle atomique au delà de la distance du proche voisin.

Ces résultats viennent de confirmer la proposition de Laaziri et al. en interprétant la relaxation structurelle comme étant due en grande partie à une annihilation mutuelle de défauts genre interstitiels et lacunes.

Tandis que ces résultats contredisent avec ceux de Glover et al [23] et nous devons ainsi effectuer des mesures plus subtiles et en utilisant également des

échantillons de fluences élevées. En effet les mesures par EXAFS demeurent peu fiables.

La relaxation structurelle est donc nécessaire pour atteindre la configuration du minimum d'énergie par l'intermédiaire de la réorganisation topologique induit thermiquement et/ou recuit des défauts et accompagne par des changements des propriétés thermodynamique, structurales et vibrationnelle.

## 5. Conclusion

Une étude préliminaire de diffraction des rayons X sur les échantillons de germanium amorphe nous a permis de les caractériser d'une part et de mettre en évidence l'effet de l'augmentation de la température sur la relaxation structurale du germanium amorphe au niveau local.

Nos échantillons sont amorphes et bons pour l'utilisation de diffraction de rayons X en Synchrotron et la relaxation structurale du germanium amorphe est semblable à celle du silicium amorphe [22]. La relaxation s'accompagne avec une diminution de la distance interatomique et des angles de liaisons. Le nombre de coordination passe de 3. 79 à 3. 88 atomes.

## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons présenté une méthode de fabrication des membranes minces (une dizaine de microns d'épaisseur) de germanium amorphe pur dans le but de les utiliser pour des mesures de diffraction des rayons X à haute énergie et de déterminer une fonction de distribution radiale précise et de haute résolution.

Il y a deux étapes majeurs de fabrication : l'implantation séquentielle des ions de $Ge^+$, à haute énergie, dans du germanium cristallin ionique afin de créer une couche amorphe de plusieurs microns et la gravure chimique anisotrope, pour enlever le reste du matériau cristallin.

Nous avons caractérisé premièrement les membranes de germanium amorphe par spectroscopie Raman pour vérifier qu'elles contiennent moins que 2% du matériau cristallin dans les films amorphes et pour mettre en évidence la différence entre l'échantillon implanté non recuit $\Gamma = 52 \pm 1\ cm^{-1}$ et l'autre échantillon amorphe relaxé $\Gamma = 48 \pm 1\ cm^{-1}$.

Une deuxième caractérisation par détection de recul élastique en mode temps de vol (ERD-TOF) sur ces mêmes membranes a montre qu'il a moins de 0.1% atomique de contaminants tels que l'oxygène, le carbone, et l'hydrogène.

Une étude préliminaire de diffraction des rayons X nous a confirmé la nature amorphe des échantillons et nous a permis d'étudier qualitativement la relaxation structurale au niveau local. En effet nos résultats viennent de confirmer la proposition de Laaziri et al. en interprétant la relaxation structurelle comme étant due en grande partie à une annihilation mutuelle de défauts genre interstitiels et lacunes et Le nombre de coordination passe de 3.79 à 3.88 atomes. On s'attend donc a avoir des résultats similaires pour le germanium amorphe. Tandis que nos résultats restent loin d'être expliquée par la proposition de Glover et al. qui prévoient une grande variation de la distance interatomique.

En conclusion, deux membranes du Germanium amorphe intrinsèque pur de l'ordre de 10 µm sont fabriquées, une relaxée à 350°C pendant 15 minutes et

l'autre non recuite. Elles sont prêtes pour l'étude de diffraction rayons X à haute énergie.

## Bibliographie


[1] S.R.Elliot, *Physics of amorphous materials*, Longman Inc., New York. (1990).
[2] B.E. Warren, *X-ray diffraction,* Addison-Wesley, Reading Mass. (1969).
[3] R. Zallen, *The Physics of amorphous materials*, John Wiley & Sons (1983).
[4] D.E.Polk, J.Non-cryst.Solids 5,365(1971).
[5] D.E.Polk and D.S.Boudreaux, Phys. Rev. Lett. 31, 92(1973).
[6] G.A.N Connell et R.J.Temkin, Phys.Rev.B9, 5323 (1974).
[7] D.L. Evans, M.P.Teter, andN.F.Borelli, J.Non-Cryst.Solids13, 153 (1973).
[8] D.Beeman and B.L.Bobbs, Phys.Rev.B 12, 1399 (1975).
[9] M.G. Duffy,D.S. Boudreaux ,and D. E.Polk,J. Non-Cryst.Solids 15,435 (1974).
[10] D.Henderson, J.Non-Cryst.Solids 16,371 (1969).
[11] R. Grigorovici and R. Manaila, J.Non-Cryst.Solids.1,371 (1969).
[12] P.H. Gaskell, Philos.Mag.32, 211 (1975).
[13] C. Weinstein and E. A. Davis, J. Non-cryst.Solids 17, 245 (1975).
[14] I.Ohdomari, M.Kakumu, H.Sugahara, M.Mori, T.saito, T.yonehara et Y.Hajimoto, J.Appl.Phys.52, 6617(1981).
[15] J.M Poate and J. S. Willliams, *Ion Implantation and Beam Processing*, Academic express (1984).
[16] J. C. C. Fan and H. Andersen ,J. appl. Phys. 52,4003 (1981).
[17] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, and D. C. Jacobson, Appl. Phys.Lett.42, 698 (1983).
[18] D. L. Williamson et al., Appl. Phys. Lett.67, 226 (1995).
[19] J. Mayer et al. *Ion implantation in semiconductors*, Academic Press (1970).
[20] J.F.Ziegler, *Ion implantation science and technology*, Academic Press (1984)
[21] S.T. Picraux et al. *Ion implantation of surfaces*, Scientific American,(1985)
[22] K.Laaziri *et al*, Phys.Rev.B 60,13520 (1999).
[23] C.J. Glover *et al*, Phys.Rev.B 63,73204(2001).
[24] Balanzat E., Bouffard S., Solid State Phenomena, 31-32 (1993) 7
[25] Barkas H., Academic Press, New York, chapter 9, 1 (1963), 371.
[26] Lindhard J. et *al*. Mat. Phys. Medd., 33 (1963), 14 .
[27] Kalbitzer S. et *al*. Z. Phys., A 278, (1976), 3,223.
[28] Favennec P., " *L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique",* Ed Masson, Paris,(1993).
[29]Ziegler J. F., Biersack J. P., *Stopping and Range of Ions in Matter*, SRIM 2003.10
[30] Cappelletti P. et *al*., *Nucl.Instr.and methods B96, 405, 1995.*
[31] Feldman L. C., Mayer J. W., "*Fundamentals of surface and thin film analysis*" Ed. North Holland, (1986).

[32] X. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (AcademicPress 1978)
[33] J.M Dilhac,"*évaluation des traitements thermiques rapides infrarouges en microélectronique de silicium*" Thèse Doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse 3, 1988, 17 1p.
[34] E. P. Donovan et *al.*, "*Calorimetric studies of Crystallization and relaxation of amorphous Si and Ge prepared by ion Implantation*", J.appl.Phys.57 (6), 1985.
[35]:M.Madou, « *Fundamentals of microfabrication* » CRC (1997).
[36]: Erwan Lennon, « *Microfluxmètre réalisé par des procédés de gravure et d'électrodéposition* », Thèse doctorat, Univ.Nancy, octobre 2003.
[37]:J. Mc Caslin Heck, "*Polycristalline silicon Germanium for fabrication, release end packaging of MEMS*", these Phd, Berkeley 2001.
[38]: W Lang et *al.*, "*Bulk micromachining of Ge for IR gratings*", J.Micromech. Microeng.6 ,1996, 46-48.
[39]: Moldovan N et *al. Progress in the physics of etching growth processes for micromachining*, Proc.Micro-Technologies (Berlin, 1991) p203.
[40]: Kern W. 1978, *Chemical etching of silicon,* RCA Rev.278.
[41]: Leancu R et *al.* 1994 "*Anisotropic etching of germanium*" Sensors Actuators at press,1994.
[42]: Käufl H U and Delabre B Improved design and prototyping for a 10/20 µm camera/spectrometer for ESO's VLT Intr. in Astronomy VIII, (Hawaii,1994)SPIE vol.2198,pp 1036-47.
[43]: Käufl H U et *al.* , S 1994 TIMMI, ESO's new 10µm camera/spectrometer Infrared Phys.Technol.35 p203
[44]: K.Saitoh et *al.*, in "*Ion Implantation Technology 94*", S.Coffa, G.Ferla and E.Rimmi, Eds., 998(Elsevier, 1995).
[45]: http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0064/these_back.html
[46]: Dieter K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterisation*, Wiley, 1990.
[47]: E.P.Donovan et al. ,"*Correlation of optical changes in amorphous Ge with enthalpy of relaxation*", Nusl.Instr.and Meth.B, 19/20, 590-594(1987).
[48]: Maury Francis,"*Elaboration par OM-CVD du semi-conducteur composite désordonné...*", thèse doctorat, université de Toulouse, mars1985.
[49]:"*A new radiation*", Indian J. Phys., 2 (1928) 387
[50]: M.H.Brodsky, ''*light scattering in solid*'', Ed.by Manuel Cardona, 1975, p.205
[51]: J.S.Lanin, *Semiconductor and semimetals*, vol.21, Academic Press, New York, 1984, chapter6.
[52]:R.Tsu, J.G.Hernandez, F.H.Pollak, Journal.non-cryst.solid, Vol.66,109(1984).
[53]:M.C.Ridgway et al.,"*Implantation-induced disorder in amorphous Ge: production and relaxation*", Nuc.Instr.and Meth.B, 175-177(2001)21.25.
[54]: M. a. Paesler et al. "*ordering of amorphous germanium prior to crystallization* » Phys.Rev.B, 28, 8, octobre1983.
[55]: J.Fortner and J.S.Lanin, Phys.Rev, B37, 10154(1988).
[56]W.H.Zachariasen, J.Am.Chem.Soc.54, 3841(1932).
[57] S.C Moss et J.F.Graczyk, Phys.Rev.Lett.23, 1167(1969).
[58] L.Guttman, Phys.Rev.64, 1866(1974).

[59] F.C.Winstein and E. A. Davis, J.Non-Cryst.Solids 13, 153 (1973)
[60] R.J.Temkin,W.Paul et G.A.N. Connell,Adv.in Phys.22,581(1973).
[61] B.D. Cullity, ''*Elements of X-Ray diffraction*'', Addison-Wesley, Reading Mass. (1978).
[62] B.V. Moortele , thèse du doctorat, INSA Lyon ,(2002).
[63] Swanson, Tatge, Natl.Bur.Stand. (U.S), Circ.539, 1, 18, (1951).