

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre: .....

Série : .....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Semi-Conducteurs

THEME

*Synthèse de nanocristaux du composé  
semiconducteur ZnTe dans SiO<sub>2</sub> par  
implantation ionique*

Par :

***ABBAS FOUZIA***

Soutenu le : / / 2009

Devant le jury :

Président : M. R. HALIMI Prof. Univ. Mentouri-Constantine

Rapporteur : M. A. BOUABELLOU Prof. Univ. Mentouri-Constantine

Examineurs : M. S. ACHOUR Prof. Univ. Mentouri-Constantine

M. N. ATTAF M.C. Univ. Mentouri-Constantine

# *Sommaire*

# Sommaire

*Introduction générale*.....1

## **Chapitre I : Synthèse des nanoparticules par implantation ionique**

*Introduction*.....5

*I.1. Généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs*.....6

*I.2. Voies de synthèse des nanoparticules*.....8

*I.2.1. Méthodes chimiques*.....8

*I.2.2. Méthodes physiques*.....8

*II. Implantation ionique*.....9

*II.1. Caractérisation de l'implantation ionique* .....10

*II.2. Description de l'implantation ionique*.....10

*II.3. Théorie de l'interaction ionique*.....12

*II.3.1. Collision ion-matière*.....13

*II.3.2. Perte d'énergie*.....13

*II.3.3. Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau*..... 15

*II.3.4. Perte d'énergie électronique (collisions inélastiques)*.....17

*II.3.5. Perte d'énergie nucléaire (collisions élastiques)*.....18

*II.4. Distribution en profondeur des ions implantés* .....20

*III. Formation de particules lors de l'implantation* .....23

*III.1. Germination* .....25

*III.2. Croissance*.....26

<i>III.3. Mûrissement d'Ostwald.....</i>	<i>28</i>
<i>III.4. Rétrodiffusion, canalisation, amorphisation.....</i>	<i>30</i>
<i>III.5. Générations de défauts.....</i>	<i>32</i>
<i>III.6. Guérison des défauts.....</i>	<i>37</i>

## *Chapitre II : Technique de préparation et méthodes d'analyse*

<i>Introduction.....</i>	<i>41</i>
<i>I. Préparation des échantillons.....</i>	<i>41</i>
<i>I.1. Matrice hôte .....</i>	<i>41</i>
<i>I.2. Différentes séries d'échantillons étudiés .....</i>	<i>43</i>
<i>I.3. Propriétés du composé ZnTe.....</i>	<i>44</i>
<i>I.4. Avantages et inconvénient de l'implantation ionique .....</i>	<i>45</i>
<i>I.5. Recuit thermique .....</i>	<i>46</i>
<i>II. Techniques de caractérisation utilisées.....</i>	<i>46</i>
<i>II.1. Diffractions des Rayon X en incidence rasante(GIXRD).....</i>	<i>46</i>
<i>II.1.1. Introduction sur la diffraction des rayons X .....</i>	<i>47</i>
<i>II.1.2. Détermination de la taille des cristallites .....</i>	<i>47</i>
<i>II.1.3. le principe des rayons X rasants.....</i>	<i>48</i>
<i>II.1.4. Diffractomètre.....</i>	<i>48</i>
<i>II.2. Spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....</i>	<i>49</i>
<i>II.2.1. Introduction .....</i>	<i>49</i>

---

<i>II.2.2. Dispositif expérimental.....</i>	<i>50</i>
<i>II.2.3. Principe de la méthode .....</i>	<i>51</i>
<i>II.2.3.1. Facteur cinématique .....</i>	<i>51</i>
<i>II.2.3.2. Section efficace de diffusion.....</i>	<i>53</i>
<i>II.2.3.3. Perte d'énergie.....</i>	<i>54</i>
<i>II.2.3.4. Dispersion en énergie .....</i>	<i>57</i>
<i>II.2.3.5. Détermination de la nature des éléments.....</i>	<i>57</i>
<i>II.2.3.6. Signal du spectre RBS.....</i>	<i>57</i>
<i>II.2.3.7. Détermination de la concentration de l'élément implanté.....</i>	<i>57</i>
<i>II.2.3.8. Parcours projeté.....</i>	<i>58</i>
<i>II.2.3.9. Déviation standard <math>\Delta R_p</math>.....</i>	<i>59</i>
<i>II.3.4. Profil de concentration des ions implantés en profondeur de la cible.....</i>	<i>59</i>
<i>II.2.4.1. Application aux couches minces.....</i>	<i>61</i>
<i>II.2.4.2. Mesure de l'épaisseur d'une couche.....</i>	<i>63</i>
<i>II.2.4.3. Sensibilité et limite de la technique RBS.....</i>	<i>63</i>
<i>II.2.5. Simulation des spectres RBS.....</i>	<i>63</i>
<i>II.3.1. Microscopie Electronique en Transmission(MET).....</i>	<i>64</i>
<i>II.3.2. Préparation des échantillons pour observation MET.....</i>	<i>65</i>

## Chapitre III : Résultats expérimentaux de l'étude des nanocristaux ZnTe formés dans SiO<sub>2</sub>

I. Echantillon implantés non recuits.....	67
I.1. Analyse par DRX.....	67
I.2. Analyse par RBS.....	73
II. Echantillons implantés et recuits.....	74
II.1. Recuit thermique à 700°C.....	75
II.1.1. Analyse par DRX.....	75
II.1.2. Analyse par RBS.....	79
II.1.3. Observation MET.....	81
III.2. Recuit thermique à 800°C.....	82
III.2.1. Analyse par DRX.....	82
III.2.2. Analyse par RBS.....	87
III.2.3. Observation MET.....	89
III. Discussion et conclusion.....	91
Conclusion générale.....	94
Références.....	96

*Je dédie ce travail  
A mon père et a ma mère  
A mes frère et ma sœur  
A ma famille et en fin a mes amies pré que de loin.*

## Remerciements

*L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureuse d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à ma thèse. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.*

*Mon introduction dans le monde de la recherche a été marquée par la rencontre de Monsieur A. BOUABELLOU qui m'a dirigé pendant les deux années que j'ai passées au laboratoire. Si je devais énumérer toutes les raisons pour lesquelles je tiens à le remercier, ma thèse doublerait de volume. Je vais donc me contenter de dire que son intuition scientifique, ses compétences et sa bonne humeur m'ont si souvent impressionné, sa gentillesse rassurante et ses conseils exprimés en toute simplicité et générosité m'auront été très précieux. Qu'il trouve, au delà de ces quelques mots, le témoignage de ma sincère reconnaissance et admiration. Pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de couche mince et interface et avoir accepté de diriger ma thèse.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur R. HALIMI Professeur à l'Université de Constantine. Pour l'honneur qu'on m'a fait en participant à ce Jury de thèse au point d'en être les président.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur ACHOUR à l'université de Constantine, et à Monsieur N. ATIAF professeur à l'université de Constantine. Pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté de le juger.*

*Le travail a été accepté dans le cadre de ce mémoire fait suite à la thèse de doctorat réalisée par monsieur R. Chemam sous la co-responsabilité du professeur A. Bouabellou et de professeur J-J. Grob de l'InSS-CNRS de Strasbourg (France), je tiens donc à remercier vivement monsieur J-J. Grob pour avoir accepté la disposition des échantillons et monsieur R. Chemam pour les*



*observations au microscope électronique à transmission (MET) et des analyses par spectrométrie Rutherford (RBS).*

*Enfin, je savais mettre d'exprimer ma gratitude au professeur S. Abaidia de l'université de Boumerdes pour des analyse de diffraction des rayon X.*

*Je suis également reconnaissante à mes nombreux amis. Je ne saurais les citer tous, non qu'ils ne soient pas présents individuellement à mon esprit, mais l'accumulation de noms rend impersonnel le remerciement. Je sais, de toute façon, qu'ils se reconnaîtront. Parfois l'abondance de mots affaiblie le sens de ce qu'on cherche à exprimer. Pour cette raison, je conclurai juste: Parents, Frères et Soeurs, Grande Famille, je vous dois tout, Merci. Enfin, merci à tous ceux dont il m'a été offert de croiser la route et à tous ceux qui ont aidé à la contribution de ce travail et que j'ai malencontreusement oubliés ici.*



# *Introduction générale*

Les nanosciences recouvrent des thématiques variées comme les composants électroniques ou optoélectroniques de taille nanométrique, l'interface nanophysique-chimie-biologie, l'information quantique ou bien l'élaboration de matériaux fonctionnalisés à l'échelle nanométrique. A cette échelle, la mise en oeuvre des expériences, l'analyse et la compréhension des phénomènes observés font appel à des compétences multiples.

Les nanosciences se réfèrent l'étude des phénomènes observés dans des structures, systèmes-objets dont la taille est de quelques nanomètres et dont les propriétés physiques, chimiques, voire biologiques découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. Alors que les propriétés microscopiques de la matière peuvent être expliquées en appliquant des lois d'échelle, par référence aux propriétés macroscopiques, il n'en est plus de même dès lors que l'on aborde le domaine nanométrique. Une véritable discontinuité dans les lois d'échelle intervient quand les effets de surface deviennent non négligeables vis-à-vis de ceux en volume. Les raisonnements Classiques ne sont plus suffisants pour rendre compte des propriétés nouvelles observées : de nouveaux concepts, issus de la mécanique quantique, doivent être utilisés. Bien entendu, il ne suffit pas que l'une des dimensions du système étudié soit nanométrique pour que le phénomène observé soit d'ordre quantique. Dès lors que le nombre de nanoparticules mises en jeu devient trop grand, des effets de moyenne masquent les manifestations quantiques sous-jacentes, et les lois classiques ont encore applicables. C'est le cas par exemple, à température ambiante, des transistors MOS à grille sub-micronique qui fonctionnent sur un principe classique. Les nanotechnologies sont l'un des vecteurs essentiel du développement des nanosciences. Elles permettent, non seulement, d'élaborer des structures à l'échelle du nanomètre, mais elles rendent possible la manipulation de ces nano-objets. Cette complémentarité entre les disciplines fondamentales et les technologies est remarquablement illustrée par l'invention du *microscope à effet tunnel* par Gerd Bining et Heinrich Rohrer du laboratoire IBM à Zurich dans les années 80. Ce microscope a permis non seulement de sonder la topologie des surfaces à des échelles de l'ordre du nanomètre au moyen d'une pointe nanométrique, mais également de « déplacer des atomes un à un, de les assembler de façon voulue ». Voilà le rêve du physicien R.F. Feymann, formulé en 1959, pratiquement réalisé. La prédiction de R.F. Feymann, consistant à faire tenir tout le contenu de l'Encyclopedia Britannica sur une tête d'épingle n'était, dès lors, plus une utopie.

Utilisant ce microscope comme une « pince à atomes », Don Eigler, à IBM Almaden Research Centre, réussissait à écrire le mot IBM en déposant 35 atomes de xénon sur une surface de cuivre. Les nanotechnologies se sont développées suivant deux approches : l'une dite « bottom-up » et l'autre dite « top-down ». L'approche « bottom-up » des nanosciences consiste à partir de la limite ultime pour fabriquer, atome par atome ou molécule par molécule, des nano-objets ou des nanosystèmes. D'autres voies que celle utilisant la Microscopie à champ proche sont explorées pour produire, simultanément, un grand nombre de nanostructures fonctionnalisées. L'une d'entre elles, particulièrement étudiée, consiste à synthétiser des molécules et à fabriquer, par auto-assemblage programmé, des systèmes de plus en plus complexes.

Les méthodes de fabrication d'objets de dimensions nanométriques sont traditionnellement classées selon Deux stratégies opposées : la première (« top-down ») consiste à miniaturiser des objets de grandes dimensions Par masquage et lithographie à très haute résolution, à l'aide de rayons X ou par faisceau d'électrons ; la Seconde (« bottom-up »), au contraire, est basée sur la manipulation (transport et accumulation) des entités Élémentaires que sont les atomes ou les molécules. La construction « bottom-up » s'opère soit en utilisant un Outil (la pointe d'un microscope à effet de champ) soit, plus simplement, en comptant sur un phénomène Naturel (l'auto-organisation). Les phénomènes d'auto-rganisation peuvent revêtir de multiples aspects : ils Résultent de l'interaction des composants d'un système sous l'action de forces internes contrôlables via les Paramètres thermodynamiques et structurels (quantité de matière, réactivité chimique, température, présence D'un gradient, de défauts, d'interfaces, etc.) Et apparaissent dans des conditions aussi diverses que lors d'une solidification, d'une précipitation, au cours d'un dépôt électrochimique, d'une déformation plastique ou sous irradiation laser ou par des particules chargées. Beaucoup d'études sont en cours sur l'auto-organisation superficielle, où la compétition des mécanismes de croissance 2D/3D conduit à la formation d'îlots. L'auto-organisation de volume, c'est-à-dire la germination puis la croissance de nanoprecipités en matrice, requiert d'abord une méthode permettant de réaliser une sursaturation de l'élément choisi dans la matrice en question. Cette opération est généralement réalisée par voie chimique, mais elle peut aussi se faire à l'aide de faisceaux d'ions, outils dont dispose le laboratoire PHASE.

L'implantation ionique (dans le domaine 10-200 keV) est le procédé idéal pour introduire des impuretés dans un substrat, uniformément et en quantité parfaitement contrôlée. Elle permet de mélanger les éléments en toutes proportions. Un traitement thermique, pendant ou après l'implantation, provoque le retour à l'équilibre et, en choisissant convenablement les paramètres, conduit à l'apparition de précipités cristallins dont la taille peut être de l'ordre du nanomètre. De plus, on assiste à un mécanisme de croissance compétitive au cours de laquelle les plus petits précipités se dissolvent au profit des plus gros, entraînant une certaine uniformisation des tailles et des distances de séparation entre les précipités. Un certain nombre d'éléments (Si, Ge, Co, Ni, Zn, Te) ont ainsi été implantés dans une matrice de silice ou de verre, formant, selon le cas, des nanocristaux métalliques (Co, Ni) ou semi-conducteurs mono-atomiques (Si, Ge) ou binaires (ZnTe). En ce qui concerne leurs applications, il est généralement nécessaire d'ajuster leur taille en fonction des propriétés recherchées (magnétiques pour les premiers, optiques ou électroniques pour les seconds). Un contrôle précis est cependant parfois peu commode. Il est en particulier difficile de modifier de façon importante le rapport taille sur séparation moyenne entre agglomérats.

Les nano-précipités s'organisent selon le processus de maturation d'Ostwald : les plus petits sont instables et se dissolvent au cours du recuit au profit des plus gros [1]. Selon la concentration locale, un pseudo équilibre s'établit, formant des précipités de tailles voisines, espacés relativement régulièrement les uns des autres. Grâce à ce phénomène, des précipités nanométriques de toutes natures ont déjà pu être synthétisés dans les substrats traditionnels de la microélectronique, à savoir le silicium et l'oxyde  $\text{SiO}_2$ . Deux grandes tendances se dégagent dans ces études, en fonction des applications : l'une en optoélectronique où l'on cherche à utiliser ces nanocristaux semi-conducteurs pour réaliser des dispositifs émetteurs de lumière sur un substrat à base de silicium [2,3] (longueur d'onde de l'émission est fonction de la nature et de la taille de l'objet) et l'autre en nanoélectronique proprement dite, où leur capacité à stocker et à restituer des charges semble très prometteuse [4].

Le présent de travail, est associé à l'introduction par implantation ionique des deux éléments le zinc (Zn) et le tellure (Te) des groupes II et VI, à différentes doses et énergie, dans une couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) ou des nanocristaux (NCs) du composé semi-conducteur ZnTe peuvent s'y former. Les différents paramètres expérimentaux, en l'occurrence l'énergies et

la dose d'implantation, la température et le temps de recuit, influent sur les mécanismes qui contrôlent la formation des NCs ZnTe et sur leur taille. L'étude est réalisée à l'aide principalement de la diffraction des rayons X en incidence rasante. Les résultats obtenus sont confrontés à ceux déduits des deux techniques MET et RBS

La thèse est présentée sous forme de trois chapitres. Le premier chapitre résume les principes fondamentaux de l'interaction ion-matière, tels que l'interaction entre deux corps et le mécanisme de la perte d'énergie électronique et nucléaire. Nous exposons certains processus qui liés à la formation des nanoparticules, tels que la germination, la croissance et le phénomène de mûrissement d'Ostwald sont exposés.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques utilisées dans l'élaboration des échantillons et leur caractérisation. Il s'agit essentiellement de l'implantation ionique, la diffraction des rayons X et la rétrodiffusion Rutherford.

Les principaux résultats expérimentaux obtenus font l'objet du troisième et dernier chapitre. Ils sont relatifs à l'étude de la formation des NCs ZnTe dans une couche mince SiO<sub>2</sub>, et de l'influence de la dose d'implantation et du recuit thermique sur la taille des nanoparticules ZnTe formées.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et une bibliographie.

# *Chapitre I*

*Synthèse de nanoparticules*

*par implantation ionique*



## ***Introduction***

Les nanoparticules, amas de matière contenant de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, ont des propriétés différentes de celles des matériaux massifs et c'est ce qui les rend intéressantes dans bon nombre d'applications. De son côté, la microélectronique, dans son effort constant pour réduire les dimensions des circuits, atteint actuellement, elle aussi, le domaine du nanomètre. Il n'est donc pas étonnant de constater que de nombreuses études ont été récemment consacrées à des procédés tentant d'intégrer des nanoparticules dans des dispositifs électroniques. Et quoi de plus simple, alors, que d'utiliser les outils de la technologie microélectronique elle-même (l'oxydation, l'implantation ionique et le recuit thermique) pour fabriquer ces objets et les insérer au bon endroit [1].

L'implantation ionique à haute dose, dans le domaine 10-200 KeV est le procédé idéal pour introduire des impuretés dans un substrat, d'une façon uniformément et en quantité parfaitement contrôlée, elle permet de mélanger les éléments en toutes proportions. Un traitement thermique, pendant ou après l'implantation, provoque le retour à l'équilibre et, en choisissant convenablement les paramètres, il conduit à l'apparition de précipités cristallins dont la taille peut être de l'ordre du nanomètre (Fig.1) De plus, on assiste à un mécanisme de croissance compétitive au cours de laquelle les plus petits précipités se dissolvent au profit des plus gros, entraînant une certaine uniformisation des tailles et des distances de séparation entre les précipités. Un certain nombre d'éléments (Si, Ge, Co, Ni, Zn, Te) [2-5] ont ainsi été implantés dans une matrice de silice ou de verre, formant, selon le cas, des nanocristaux métalliques

(Co, Ni) ou semi-conducteurs mono-atomiques (Si, Ge) ou binaires (ZnTe) [6,7]. En ce qui concerne leurs applications, il est généralement nécessaire d'ajuster leur taille en fonction des propriétés Recherchées (magnétiques pour les premiers, optiques ou électroniques pour les seconds). Un contrôle précis est cependant parfois peu commode. Il est en particulier difficile de modifier de façon importante le rapport taille sur séparation moyenne entre agglomérats.

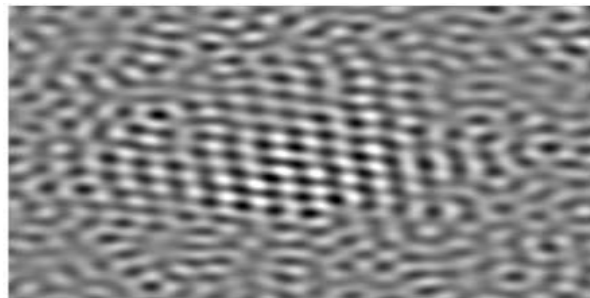


Figure I.1. Image en microscopie haute résolution d'une nanoparticule de Si dans de la silice.

### ***1.1. Généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs***

Les nanostructures sont caractérisées par des propriétés nouvelles et intéressantes qui peuvent être tout à fait différentes de celles du matériau massif. Plus la dimension de ces Nano-objets diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés Physiques devient important. Cette constatation a créé un engouement mondial, rassemblant plusieurs disciplines et différents domaines de recherche pour la synthèse et la caractérisation d'une grande variété de nanomatériaux. Cet effort de recherche a pour objectif non seulement de comprendre les propriétés fondamentales de ces nano objets mais également de déterminer les nombreuses applications pouvant en découler [8,9].

Le confinement des porteurs de charge dans les semi-conducteurs est obtenu par réduction des dimensions du matériau massif. Pour voir changer les propriétés de manière significative à cause du confinement, les dimensions doivent être réduites à une échelle inférieure à la centaine de nanomètres : on parle alors de nanostructures. En réduisant une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient des films, des fils puis des boîtes. Les densités d'états quantiques et les dispersions d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour les cas précédemment cités sont montrées sur la figure 2.

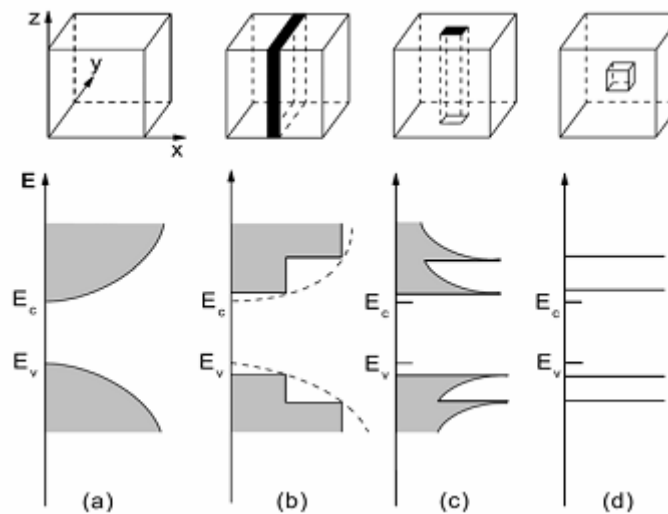


Figure I.2. Densité d'état dans différentes configurations de confinement, (a) matériau massif, (b) puits quantique, (c) fil quantique, (d) boîte quantique, la bande de conduction  $E_c$  se divise en sous-bandes se chevauchant et devenant de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans les différentes directions [8].

Dans les boîtes quantiques, l'énergie ne varie plus de manière continue. C'est cette propriété des boîtes qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications.

Ces boîtes quantiques peuvent également constituer, par de nombreux aspects, des «atomes artificiels» [10]. Qui parle de confinement implique aussi un matériau confinant : les boîtes

aussi bien que les fils et les films doivent être enrobés dans un matériau dans lequel les électrons ne peuvent s'échapper.

Avec la diminution des dimensions, on prédit et on observe également un décalage de bande interdite du semi-conducteur dépendant fortement des dimensions des particules. Si la taille des particules devient de l'ordre de la longueur d'onde des porteurs de charge dans les bandes de conduction ou de valence, ces nanostructures peuvent être considérées comme des puits de potentiel pour ces porteurs. L'augmentation de la largeur de bande interdite a été modélisée par Brus [11] et peut s'exprimer en négligeant les termes de second ordre de la manière suivante :

$$\Delta E = E - E_{gap, massif} \frac{h^2 \pi^2}{R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \dots\dots\dots (I.1)$$

où  $m_e$  et  $m_h$  sont les masses effectives des électrons et des trous et R est le rayon de la nanoparticules. Cette augmentation du niveau d'énergie est alors appelée énergie de confinement ou confinement quantique. L'évolution théorique de la largeur de bande interdite de différents types de nanocristaux sphériques en fonction de leur taille est montrée sur la Figure 3 pour différents matériaux semi-conducteurs [12].

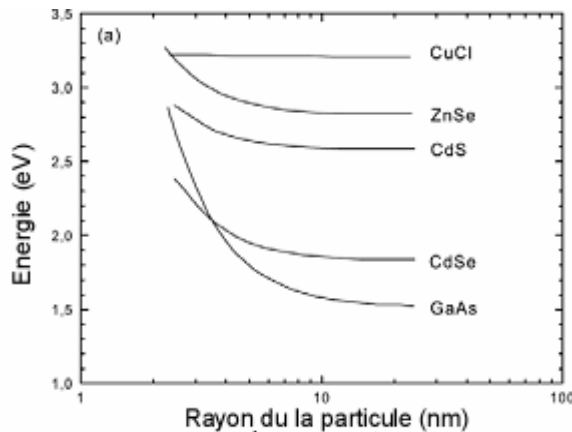


Figure I.3. Evolution théorique de la largeur de bande interdite de différents types de nanocristaux sphériques en fonction de leur taille [12].

Le confinement quantique définit en effet les conditions de rétention de charge dans les NCs car les états fortement confinés des porteurs se trouvent à une énergie plus haute que le bord de la bande de conduction du substrat de silicium et devraient donc faciliter le passage par effet tunnel vers le substrat. La taille optimale des nanocristaux a été estimée autour de 5 nm [13-16] car à cette taille les effets de confinement, qui pourraient influencer les

caractéristiques de rétention par l'augmentation des niveaux d'énergie dans les nanocristaux de semi-conducteurs, ne devraient pas être prépondérants.

Avec l'intérêt suscité par ces phénomènes physiques, de nombreuses méthodes de Fabrication ont été mises au point pour produire des nanocristaux. On considère deux types d'approches, l'approche bottom-up, où l'on part de l'atome pour arriver à des objets plus gros et celle dite top-down, basée sur des techniques de lithographie ultimes. Pour une production de masse, les méthodes chimiques sont privilégiées alors que pour les applications électroniques qui nécessitent des densités de nanocristaux et des conditions spécifiques à la microélectronique, des techniques de dépôts ou d'implantation ionique sont utilisées [8].

## ***I.2. Voies de synthèse des nanoparticules***

Il existe deux approches dans l'élaboration de nanomatériaux [17]. Dans l'approche "bottom-up" typique, la matière est assemblée atome par atome pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Dans l'approche "top-down", à l'inverse, on part d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique. Diverses techniques chimiques et physiques sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées dans une matrice. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure (de l'oxydation dans le cas des métaux), et on évite leur agglomération en particules plus grosses.

### **I.2.1. Méthodes chimiques**

Les nanoparticules libres s'obtiennent par Réduction de sels métallique [18], Réduction électrochimique [19], Synthèse en micelles [20,21], Décomposition de précurseurs organométallique [22-25]. Afin d'éviter le contact avec l'atmosphère extérieure et d'éviter la coalescence en agrégats trop gros, il est également possible d'élaborer des particules incluses dans diverses matrices, par Synthèse in situ [26], Addition post synthèse [27,28].

### **I.2.2. Méthodes physiques**

La méthode la plus simple consiste à broyer un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique. Toutefois, cette méthode présente d'importantes limites car elle ne permet pas un contrôle précis des distributions de taille. Afin d'obtenir un meilleur contrôle de diverses caractéristiques, telles que la taille, il existe un certain nombre d'autres méthodes que nous allons brièvement décrire dans les prochaines sections. Certaines consistent à chauffer à très haute température un matériau de manière à ce que les atomes s'évaporent puis, à les refroidir pour qu'ils s'agglomèrent en particules [29]. D'autres méthodes sont basées sur la

pulvérisation d'un matériau cible, par exemple à l'aide d'un plasma (pulvérisation cathodique), ou d'un faisceau laser intense (ablation laser) [30]. Une dernière méthode consiste à utiliser les faisceaux énergétiques pour introduire l'espèce à précipiter dans un matériau [31,37].

## ***II. Implantation ionique***

Historiquement, en ce qui concerne les nanomatériaux, l'implantation ionique a été utilisée première fois dans les années 70 pour former des NCs d'argent et d'or à l'intérieur d'une matrice de silice. Cependant, il n'y avait, à cette époque, pas d'applications évidentes pour de tels nanocomposites [38]. Ce n'est pas avant les années 90 que l'implantation ionique est devenue une technique incontournable en recherche pour synthétiser ce type de matériaux. Aujourd'hui, plus d'une trentaine de groupes sur les cinq continents sont activement impliqués dans la synthèse des nanocomposés par implantation ionique et des sessions entières dans des conférences majeures sont consacrées à ce sujet. La popularité grandissante de l'implantation ionique est due en grande partie à sa flexibilité et sa souplesse. Dans cette technique, un matériau hôte choisi (fréquemment un verre ou une céramique isolante) est bombardé avec des ions énergétiques accélérés sous des tensions de l'ordre d'une dizaine à quelques milliers de kilovolts. Une implantation à haute dose peut créer une sursaturation à l'état solide des atomes implantés, c'est-à-dire atteindre une concentration supérieure à la solubilité limite de l'élément dans la matrice hôte. Cette sursaturation peut s'étendre, suivant les paramètres d'implantation, de la surface jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres. Des recuits thermiques ou des irradiations peuvent, selon les caractéristiques thermodynamiques du mélange obtenu, faire précipiter le matériau implanté en nanoparticules discrètes, comme schématisé sur la figure I.4 .

La souplesse de la technique d'implantation vient du fait que tous les éléments du tableau périodique peuvent être implantés en quantité quasi-illimitée dans n'importe quelle cible. De plus, les propriétés physiques et chimiques des nanocomposites formés par implantation ionique ne s'altèrent que très peu du fait qu'ils sont formés en matrice (on dit qu'ils sont enterrés) et par conséquent protégés de l'environnement extérieur. La taille moyenne, la position et la densité des précipités peuvent donc être contrôlées en variant les paramètres d'implantation (dose, énergie, température de la matrice) et les conditions du recuit (température, durée, ambiance).

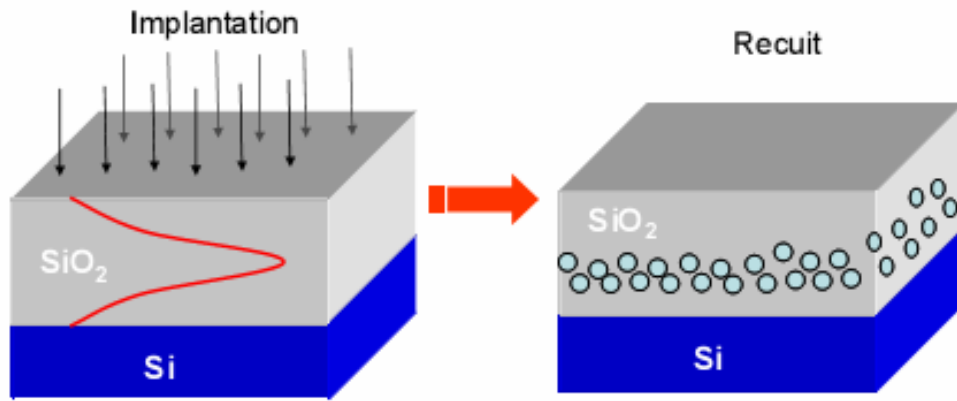


Figure I.4 La synthèse de NCs par faisceau d'ions dans une matrice de  $SiO_2$  :

- sursaturation d'une couche de  $SiO_2$  par implantation ionique
- formation des ncx par recuit thermique [17]

### ***II.1. Caractéristiques de l'implantation ionique***

L'implantation ionique est un processus technologique qui consiste à introduire des atomes chargés (les projectiles) dans un matériau (la cible). En communiquant aux ions suffisamment d'énergie, ces projectiles peuvent pénétrer au-delà de la région superficielle de la cible. La tension d'accélération des ions peut être de quelques KeV (implantation plasma) à quelques MeV (implantation haute énergie), la dose est généralement comprise entre  $10^{10}$  et  $10^{16}$   $ion/cm^2$  [39,40].

### ***II.2. Description de l'implantation ionique***

Suivant leur utilisation dans les différentes filières de la microélectronique, les implantateurs sont classés selon deux catégories : les implantateurs moyen courant (maximum 3mA) et les implantateurs fort courant ( $3mA < I < 30mA$ ). La gamme d'énergie accessible est la même dans les deux catégories, typiquement de 10 à 200 keV. La différence entre les deux groupes réside dans leur capacité de traitement et leur souplesse d'utilisation respectives. Un implantateur moyen courant traite une seule cible à la fois.

Les ions y sont distribués uniformément à l'aide d'un système de balayage électrostatique. La limitation en courant est liée à la difficulté d'évacuer, sous forme de calories, une quantité suffisante de l'énergie déposée par le faisceau. Sur un implantateur fort courant, typiquement plusieurs dizaines de cibles sont montées sur une roue tournant à grande vitesse devant le faisceau. Ce déplacement des cibles constitue l'une des directions de balayage, l'autre étant de nature électrostatique ou mécanique. Dans cette configuration, les problèmes d'échauffement sous faisceau sont moins sévères. Les principaux composants d'un implantateur sont représentés dans la figure 5. L'implanter est constitué essentiellement de trois parties distinctes.

➤ ***Source***

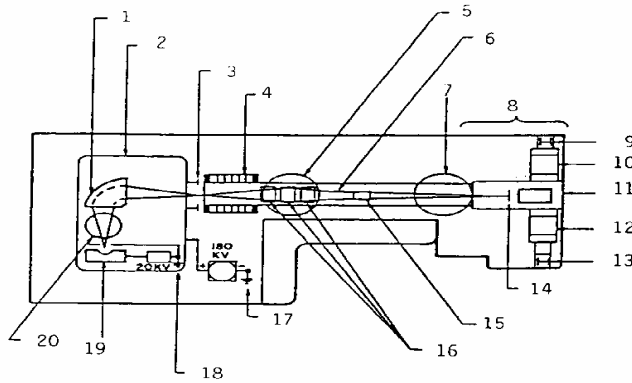
C'est une source d'ions à filament (dopants solides ou gazeux) et les optiques d'extraction et de formation du faisceau qui produisent un faisceau d'ions positifs à énergie relativement basse (20 KeV à 200 KeV).

Mise en forme du faisceau

A la sortie de l'aimant, le faisceau passe à travers une ouverture de résolution, puis il est accéléré dans une colonne d'accélération. Après l'accélération, le faisceau est focalisée en traversant les lentilles quadripôles, puis il passe à travers un système de réflexion (pour éliminer les électrons associés). Enfin, il est soumis à des plaques de balayage sur X et Y, afin de balayer toute la cible à implanter

➤ ***Chambre d'implantation***

Elle est dotée d'un goniomètre qui permet de positionner l'échantillon. L'ensemble des trois parties est soumis à un vide poussé de l'ordre de  $10^{-7}$  torr par des pompes cryogéniques pour éviter les remontées d'huile.



1. Aimant analyseur 90°.
2. Terminal Haute Tension
3. Ouverture à Résolution Variable.
4. Colonne d'Accélération.
5. Pompe cryogénique.
6. Balayage.
7. Pompe Cryogénique
8. Chambre d'implantation « Autoline ».
9. Cassette de sortie.
10. Sas vide de sortie.
11. Chambre ultra vide.
12. Sas vide d'entrée.
13. Cassette d'entrée.
14. Plaquette en position verticale.
15. Trappe neutre dans le plan vertical.
16. Lentille type « Triplet Quadripôle ».
17. Masse de l'équipement.
18. Masse du terminal.
19. Source d'ions.
20. Pompe de diffusion.

Figure I.5. Schéma de principe du faisceau d'ions pour l'implanteur NV3200.

### ***II.3. Théories de l'interaction ionique***

Les théories de l'arrêt des ions dans la cible diffèrent selon que le matériau à implanter est amorphe ou cristallin. En effet, dans un matériau cristallin, les phénomènes d'arrêt présentent un caractère anisotrope (direction privilégiée axiale ou planaire).

La collision nucléaire et la collision électronique sont les deux types d'interaction physique pouvant avoir lieu durant l'interaction ion-matière [41]. L'importance d'une interaction par rapport à l'autre dépend des valeurs choisies de l'énergie incidente, et de la masse atomique des ions incidents. La collision nucléaire (élastique) se produit entre les noyaux, alors que la collision électronique (inélastique) met en jeu les électrons de la cible.

#### ***II.3.1. La collision ion-matière***

L'interaction entre deux atomes est un problème traité par la théorie quantique [7]. Dans le cas d'un processus dynamique, la collision par exemple, l'interaction dépend généralement de la vitesse relative et des processus inélastiques (excitation électrique et ionisation). Par



ailleurs, dans un problème relié à la production de défauts, la vitesse d'électron dans l'orbite, ainsi que la perte d'énergie provenant de l'ionisation et de l'excitation est petite comparée à l'énergie cinétique du projectile et de l'atome cible. Par conséquent, l'interaction est décrite par un potentiel adiabatique  $v(r)$ . Ce potentiel est défini par l'augmentation de l'énergie totale du système à deux atomes durant l'approche des deux noyaux de l'infini jusqu'à la position relative  $r$ . Pour une symétrie sphérique  $V(r)$ , le potentiel décrivant l'interaction est considérée comme potentiel central. Il faut noter qu'il n'y a pas un seul potentiel valable pour toutes les valeurs de  $r$  [42].

### II.3.2. Perte d'énergie

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





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

$$P_E = -\frac{dE}{dx} = -\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta E}{\Delta x} \right) \dots\dots\dots (I.10)$$

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

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

La perte d'énergie est due à différents types d'interaction avec le matériau cible (figure.6) :

-  **Perte d'énergie nucléaire.** Il s'agit des collisions élastiques des ions pénétrant à faible vitesse avec les noyaux des atomes du matériau cible.
-  **Perte d'énergie électronique.** Les ions pénétrant à grande vitesse dans le matériau cible transférant leur énergie aux électrons des atomes du matériau, en excitant ou ionisant ses atomes. On a donc des processus inélastiques de transfert d'énergie.
-  **Perte par génération de photons.** Ce processus a lieu à des vitesses très élevées concernant des phénomènes relativistes.
-  **Perte par réaction nucléaire.** Il peut y avoir des réactions nucléaires entre l'ion incident et les atomes du matériau cible.

Dans le cas de l'implantation ionique, l'énergie des ions incidents se 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. Pour simplifier, on peut considérer ces processus comme indépendants.

Macroscopiquement la perte d'énergie totale globalise le freinage électronique et nucléaire :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \dots\dots\dots (I.11)$$

Si l'énergie transférée par collisions nucléaires aux atomes du matériau cible est supérieure à l'énergie de liaison, ces noyaux vont acquérir une énergie de déplacement qui leur permettra d'interagir avec d'autres noyaux du matériau cible, en les délocalisant à leur tour. On assiste à un processus en cascade de création de défauts, ce qui endommage le matériau. On peut avoir une pulvérisation de la cible quand ce processus a lieu en surface, les noyaux peuvent être éjectés du matériau. On précise aussi que si la masse des ions incidents est plus faible que celle des atomes du matériau cible, les ions incidents peuvent rebondir sur les noyaux, en ayant un phénomène de rétrodiffusion.

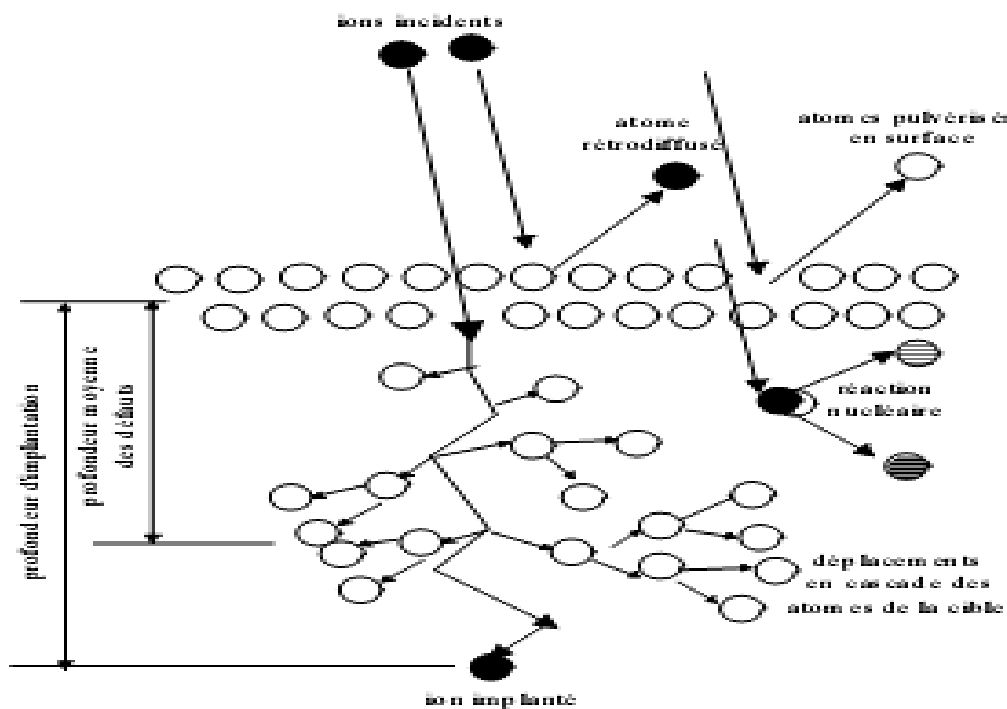


Figure I.6. Différentes interactions dans le matériau [42].

**II.3.3. Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau**

Lorsqu'un ion énergétique frappe une cible, divers mécanismes de perte d'énergie peuvent se produire: le transfert de la quantité de mouvement aux atomes de la cible (par chocs élastiques), l'excitation/ionisation des atomes de la cible (par chocs inélastiques), l'émission de photons, (qui n'est significatif qu'aux vitesses relativistes), ainsi que diverses réactions nucléaires. Lorsque cet ion incident pénètre dans la matière, il subit de nombreuses interactions avec les atomes de la cible, et perd ainsi graduellement son énergie dans la matrice jusqu'à son arrêt à une certaine profondeur. Pour définir la perte d'énergie moyenne au cours de ces différentes collisions, on est amené à considérer deux types de pertes d'énergie:

❖ Une perte d'énergie électronique, caractérisée par un pouvoir d'arrêt électronique  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el}$ , qui résulte des collisions inélastiques entre la particule incidente et les électrons

du matériau cible. L'ion incident peut transférer son énergie aux électrons de l'atome cible de deux manières: soit par excitation en provoquant des sauts de couches, soit par ionisation en éjectant des électrons si l'énergie transférée aux électrons périphériques devient supérieure à leur énergie de liaison;

❖ Une perte d'énergie nucléaire, caractérisée par un pouvoir d'arrêt nucléaire  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$ , qui provient des chocs élastiques entre la particule incidente et les atomes de

la cible. Ce type de collisions peut induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible.

Le pouvoir d'arrêt total subi par la particule incidente est alors donné par:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{tot} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} \dots\dots\dots (I.12)$$

Son énergie moyenne, à une profondeur x donnée, dans le matériau cible est

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx}\right) dx, \text{ où } E_0 \text{ représente l'énergie initiale de la particule incidente}$$

Chacun de ces deux types d'interactions est prédominant dans un domaine bien particulier dépendant des valeurs de l'énergie de l'ion incident et de sa masse atomique. La figure.6 donne la forme générale du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident. Cette courbe permet de définir trois zones:

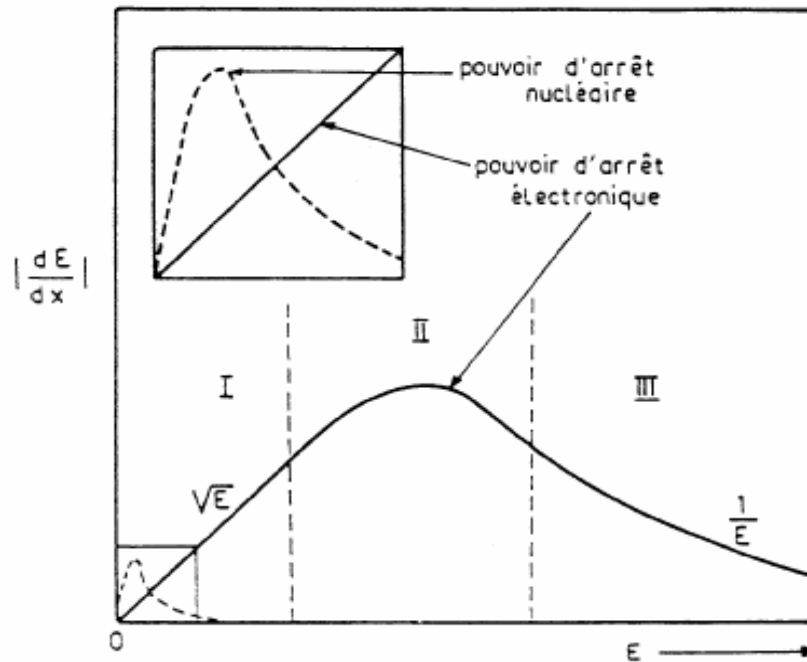


Figure I.7. Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident [18]

✓ zone I (basse énergie, de l'ordre du keV): dans cette région, le ralentissement nucléaire joue un rôle important. Sa contribution est d'autant plus importante que l'ion est lourd. Le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie incidente. Les modifications engendrées par ces collisions nucléaires dépendent fortement des propriétés de diffusion de l'espèce implantée, et de sa probabilité de s'agglomérer.

✓ zone II (énergies intermédiaires): cette région est dominée par le ralentissement électronique. Le pouvoir d'arrêt passe par un maximum, puis au-delà de cette valeur, la probabilité pour que l'atome incident soit complètement ionisé devient importante, et les collisions électroniques deviennent moins nombreuses. Dans ce domaine, les modifications résultant de ces collisions inélastiques sont principalement déterminées par l'efficacité et la rapidité avec lesquelles l'énergie est transférée des électrons au réseau atomique de la cible.

✓ zone III (hautes énergies): dans cette zone, dite de Bethe-Bloch, le pouvoir d'arrêt décroît en  $1/E$  à mesure que l'énergie augmente.

**II.3.4. Perte d'énergie électronique (Collisions inélastiques)**

Lors des interactions électroniques inélastiques, l'énergie cinétique totale des particules n'est pas conservée du fait des processus d'excitation et/ou d'ionisation. Les mécanismes entrant en jeu dans le ralentissement de l'ion incident vont dépendre de sa vitesse. On se trouve dans le cas où la vitesse de la particule est beaucoup plus élevée que celles des électrons orbitaux des atomes de la cible. Dans le cas des collisions à haute énergie, l'interaction ion-électron peut être décrite par un potentiel purement coulombien. Lorsqu'un projectile rapide d'énergie  $E$ , de masse  $M_1$  et de numéro atomique  $Z_1$  passe à proximité d'un atome cible de masse  $M_2$  et de numéro atomique  $Z_2$ , le projectile est dévié d'un angle par effet coulombien entre la particule incidente et les électrons de la cible (Figure 8):

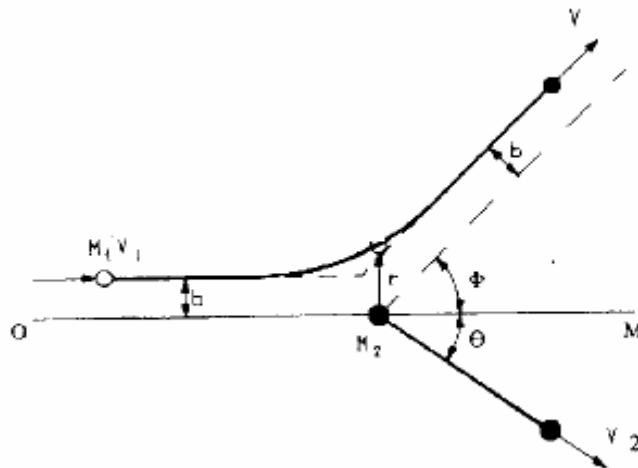


Figure I.9. Schéma de l'interaction coulombienne entre deux corps en fonction du paramètre d'impact  $b$  [43,44].

Dans l'approche de la diffusion coulombienne, l'expression reliant le paramètre d'impact  $b$  à

l'angle de diffusion est donnée par:  $b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \cot \frac{\Phi}{2}$  L'énergie transférée au cours du

choc s'exprime par  $T = T_{\max} \sin^2 \frac{\Phi}{2}$  en posant  $T_{\max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E$ , définissant l'énergie

maximale transférée lors d'une, collision frontale. L'énergie transférée peut alors être exprimée en fonction du paramètre d'impact et de la distance minimale d'approche

Définie par :  $d = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E} = 2p \tan \frac{\Phi}{2}$ ,  $T = \frac{T_{\max}}{1 + \left(\frac{2p}{d}\right)^2}$  ..... (I.13)

A l'aide de la section efficace différentielle, on peut exprimer la perte d'énergie due à l'interaction:

$$\frac{dE}{dx} = N \int T d\sigma(T) = T_{\max} 2\pi N \int_{P_{\min}}^{P_{\max}} \frac{PdP}{1 + \left(\frac{2P}{d}\right)^2} = T_{\max} \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{dT}{T} \dots\dots\dots (I.14)$$

Le pouvoir d'arrêt électronique est alors définie par:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} = 2\pi N \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = 2\pi N \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln \left(1 + 4 \frac{b_{\max}^2}{d^2}\right) \dots\dots\dots (I.15)$$

N est la densité électronique de la cible. Une expression plus complète du pouvoir d'arrêt des ions à haute vitesse peut être obtenue à partir de la relation de Bethe et Bloch:

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi N \frac{Z_1^2 Z^2 e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I}\right) \dots\dots\dots (I.16)$$

I est le potentiel moyen d'excitation et d'ionisation. La perte d'énergie varie donc en  $v^{-2}$ , c'est-à-dire en  $E^{-1}$ . Lorsque la vitesse de l'ion incident diminue et devient du même ordre de grandeur que celle des électrons de la cible, il échange des charges avec les atomes de la cible. Le facteur  $Z_1$  n'est alors plus adapté et il est remplacé par une charge effective  $Z_1^*$ , dépendante de la vitesse, dont une expression est donnée par Northcliffe [18]:

$$Z_1^* = Z_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{v_1}{v_0 Z_1^{2/3}}\right)\right]^{1/2}, \text{ où } v_0 \text{ est la vitesse de Bohr } (v_0 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}). \text{ Dans le}$$

domaine des plus basses vitesses, le pouvoir d'arrêt devient proportionnel à la vitesse de l'ion.

**II.3.5. Perte d'énergie nucléaire (Collisions élastiques)**

Les collisions élastiques des ions incidents avec les noyaux atomiques sont traitées dans le cadre de la mécanique classique [45]. Le processus est décrit par un potentiel coulombien écranté  $V(r)$  représentant l'interaction des deux charges  $Z_1e$  et  $Z_2e$  séparées par un nuage électronique défini par la fonction d'écran  $\Phi(r/a) < 1$ :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^4}{r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right) \dots\dots\dots (I.17)$$

a est le rayon d'écran défini par:

$$a = \frac{0,8853a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}}, \text{ où } a_0 \text{ est le rayon de Bohr.}$$

L'énergie T cédée par l'ion incident au cours d'une collision est donnée par:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E \sin^2 \frac{\Phi}{2} \dots\dots\dots (I.18)$$

$M_1$  et  $M_2$  sont respectivement les masses de l'ion incident et de l'atome cible. E et  $\Phi$  sont respectivement l'énergie et l'angle de déviation dans le système du centre de masse. L'angle de diffusion  $\Phi$  est lié au paramètre d'impact par la relation suivante :

$$\Phi = \pi - 2b \int_d^\infty \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{b^2}{r^2}}} \dots\dots\dots (I.19)$$

où  $E_c$  est l'énergie dans le système du centre de masse  $E_c = \left(\frac{M_2}{M_1+M_2}\right)E$ , et d est la distance d'approche minimale entre les deux partenaires de la collision. Finalement, en intégrant sur le paramètre d'impact, on obtient:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} = N \int_0^{b_{max}} T 2\pi b db \dots\dots\dots (I.20)$$

où b est un paramètre difficile à définir, de l'ordre des distances interatomiques. Pour intégrer cette équation, Lindhard, Scharff et Schiott [46] ont introduit des variables réduites, et proportionnelles respectivement à l'énergie E et au parcours R de l'ion:

$$\varepsilon = \left[ \frac{4\pi\varepsilon_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right] E, \quad \text{et} \quad \rho = N\pi a^2 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} R,$$

où N est la densité atomique de la cible. En utilisant ce formalisme, le pouvoir d'arrêt réduit est relié au pouvoir d'arrêt réel par:

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \frac{\varepsilon}{\pi a^2 \gamma E} \frac{dE}{dx} \quad \text{Avec} \quad \gamma = \frac{4M_1}{(M_1 + M_2)^2}$$

Dans le domaine traditionnel de l'implantation ( $\epsilon < 30$ ), le pouvoir d'arrêt nucléaire prend la forme analytique universelle suivante :

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)_{nuc} = \frac{N \ln(1 + 1,21\epsilon)}{2(\epsilon + 0,0065\epsilon^{0,154} + 0,242\epsilon^{1/2})} \dots\dots\dots (I.21)$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire domine à très faible vitesse. A des énergies plus élevées, le pouvoir d'arrêt électronique prend de plus en plus d'importance et, toujours dans la gamme de l'implantation, sa valeur est proportionnelle à la vitesse :

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)_{elec} = K\epsilon^{1/2}, \dots\dots\dots (I.22)$$

Il dépend de  $M_1, M_2, Z_1, Z_2$  et donc de l'inverse du pouvoir d'arrêt nucléaire, le ralentissement électronique ne peut pas être représenté sous la forme d'une courbe universelle. Néanmoins, pour les projectiles usuels, le facteur cinétique  $k$  varie de 0,1 à 0,2 (du plus lourd au plus léger).

***II.4. Distribution en profondeur des ions implantés***

La distance  $R$  totale parcourue par un ion dans un matériau est définie à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique par la relation suivante:

$$R = \int_0^R dr = \int_0^E \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}} \dots\dots\dots (I.23)$$

Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendant des diverses collisions qu'il va subir avec les atomes de la cible. Il est toutefois plus pratique de définir le parcours moyen projeté  $R_p$  (Fig.9), représentant la projection de  $R$  sur la direction que la perpendiculaire à la surface du matériau implanté. C'est à cette profondeur  $R_p$  concentration d'atomes implantés est maximale. Les atomes se répartissent statistiquement autour de cette profondeur, et la largeur de cette répartition est notée par  $\Delta R$ .



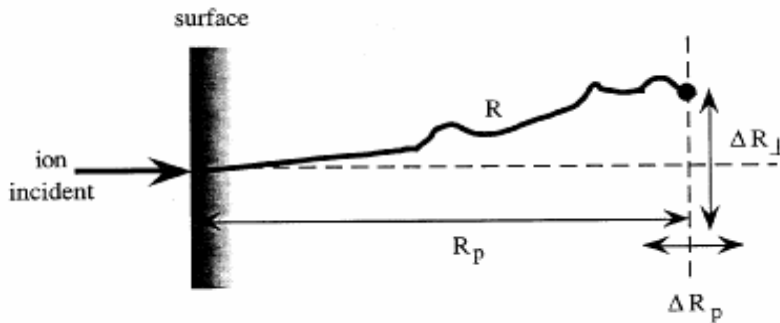


Figure I.9. Parcours R et parcours projeté Rp des ions dans la matière [17].

On définit  $n(x)$  la distribution en profondeur de tous les ions, qui est une fonction caractérisée par ces quatre moments :

$$m_i = \frac{1}{\phi} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^i n(x) dx \dots\dots\dots (I.24)$$

Le parcours moyen projeté est donné par:

$$R_p = \frac{1}{\phi} \int x n(x) dx \dots\dots\dots (I.25)$$

$\phi$  est la fluence implantée (ions.cm<sup>-2</sup>),

La déviation standard est égale à :

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{m_2}{\phi}}, \text{ elle représente l'écart type,}$$

L'asymétrie de la distribution:

$$\gamma = \frac{m_3}{\sigma_p^3},$$

$$\beta = \frac{m_4}{\sigma_p^4}, \text{ mesure l'écrasement du pic.}$$

Cette fonction de distribution peut être décrite simplement par une distribution de Gauss définie par:

$$n(x) = n_0 \exp\left(\frac{-(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \dots\dots\dots (I.26)$$

$n_0$  est la concentration d'atomes au maximum de la distribution. L'intégration de l'expression précédente permet de définir la fluence  $\Phi$ , tel que:

$$n_0 = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \dots\dots\dots (I.27)$$

Les profils des espèces implantées ne sont pas toujours correctement décrits à l'aide d'une distribution de Gauss. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres fonctions avec des distributions de Pearson [47]. Ce type de fonction est donné par les solutions de l'équation différentielle

$$\frac{dn(x - R_p)}{d(x - R)} = \frac{((x - R_p) - a)n(x - R)}{b_0 + b_1(x - R_p) + b_2(x - R_p)^2} \dots\dots\dots (I.28)$$

Cette fonction centrée sur  $R_p$  est donnée par:

$$n(x) = k \left[ b_2(x - R_p)^2 + b_1(x - R_p) + b_0 \right]^{1/2b_2} \cdot \exp \left[ - \frac{\frac{b_1}{b_2} + 2a}{\sqrt{4b_2b_0 - b_1^2}} \arctan \frac{2b_2(x - R_p) + b_1}{\sqrt{4b_1b_0 - b_1^2}} \right] \dots\dots\dots (I.29)$$

Les différents paramètres sont définis de la manière suivante:

$$a = \frac{-\gamma\sigma_p(\beta + 3)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18} \qquad b_0 = \frac{-\sigma_p^2(4\beta - 3\gamma^2)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18}$$

$$b_1 = a \qquad b_2 = \frac{(-2\beta - 3\gamma^2 - 6)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18}$$

### ***III. Formation de particules lors de l'implantation***

Le principe de l'implantation ionique consiste à sursaturer la matrice hôte avec des atomes de l'espèce que l'on veut faire précipiter. Sous certaines conditions de composition et de température, la précipitation de l'espèce peut avoir lieu, et sa décomposition se fait en trois étapes [48.49]. L'implantation ionique est un procédé athermique qui conduit, aux fortes doses, à la formation d'un mélange amorphe dans des proportions qui ne sont limitées par aucune considération thermodynamique. Au cours du recuit, la thermodynamique reprend ses droits, et dans un verre comme le SiO<sub>2</sub>, la précipitation à l'état solide a lieu selon un diagramme de phase du type de celui de la Figure 10 [51]. L'implantation nous places artificiellement (c'est-à-dire sans la nécessité de porter l'échantillon à la température correspondante  $T_{mel}$ ) en un point P du diagramme de phase. Le recuit nous ramène au point Q, c'est-à-dire en sursaturation ( $C_B^0 > C_B^\alpha$ ). la concentration ( $C_B^\alpha$ ) représente la solubilité limite de B dans le matériau A à la température du recuit ( $T_{rec}$ ).

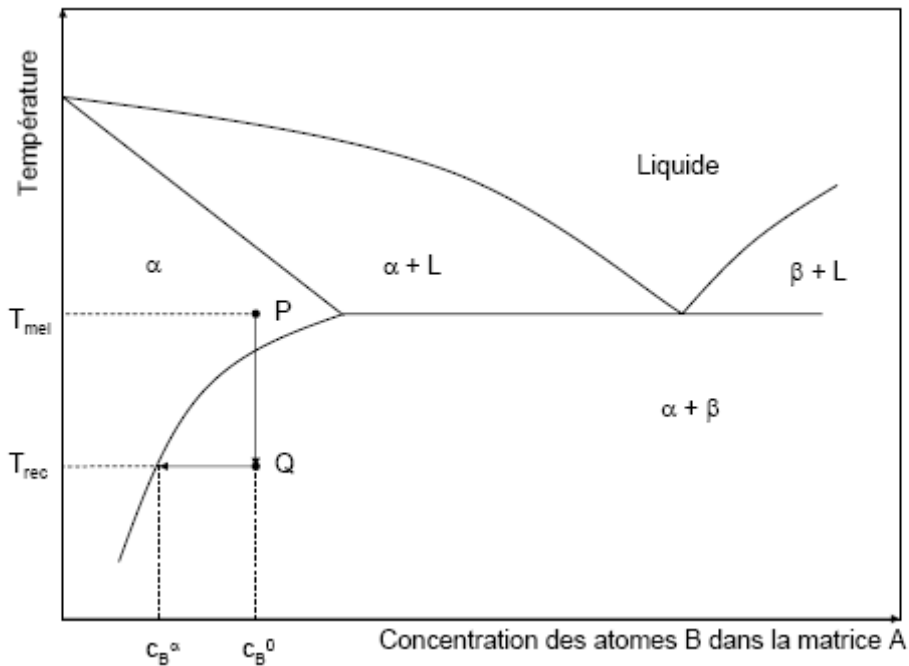


Figure I.10. Diagramme de phase d'un système binaire A-B .Il montre à la fois une transition liquide-solide (les régions  $\alpha + L$  et  $\beta + L$ ) et une transition de démixtion (région  $\alpha + \beta$  délimitée par la binodale ).Dans la région  $\alpha$  se forme une solution solide des atomes B dans un matériau essentiellement constitué d'atomes A. Ce qui nous intéresse dans ce travail est la précipitation de la phase  $\beta$  dans la phase  $\alpha$  (démixtion à l'état solide) et non la précipitation d'une phase solide ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) dans le liquide (cristallisation) [51]

Se placer dans des conditions thermodynamiques de démixtion n'est cependant pas suffisant pour que la croissance se déclenche. En effet, pour des températures suffisamment basses (c'est le cas d'une trempe par exemple), les déplacements des atomes dans un solide sont quasiment inexistant : la précipitation est bloquée cinétiquement. Un recuit à une température relativement élevée est donc nécessaire afin de favoriser la diffusion, moteur de la croissance. Les atomes de B sont alors progressivement retirés du milieu initial (qui tend vers la composition de la phase  $\alpha$ ) pour faire croître la phase. La sursaturation a donc tendance à diminuer avec l'avancement de la croissance, sauf s'il existe des sources extérieures de B. L'apparition de la phase  $\beta$  dans la phase  $\alpha$  (étape de germination) est due à l'existence de fluctuations de composition, toujours présentes dans un système, même à l'équilibre. La formation de fluctuations de composition stables induit, dans la phase initialement homogène, des gradients de potentiel chimique entre les germes de la phase  $\beta$  et le reste du système, riche en A. Ces gradients de potentiel chimique sont le moteur de la séparation de phase pendant l'étape de croissance qui suit celle de germination. Finalement, pour des systèmes fermés, la concentration du soluté diminue à mesure que la croissance

Progresses et le grossissement des précipités devrait logiquement s'arrêter. On assiste ensuite (ou simultanément) à un phénomène de croissance compétitive, où chaque précipité ressent l'influence de ses voisins. C'est l'étape dite de mûrissement d'Ostwald. Reprenons successivement ces trois étapes.

**III.1. Germination (Nucleation)**

Les atomes de soluté sont au départ disséminés dans la matrice hôte. Lorsque leur concentration dépasse une certaine concentration critique, soit en raison de fluctuations statistiques locales, soit sous l'action de défauts de structure ou d'impuretés présents au sein de la matrice (défauts d'irradiation, par exemple), la germination commence. Supposons un embryon de  $n$  atomes et désignons par  $\Delta g$  la différence d'enthalpie libre moyenne par atome, entre les phases  $\beta$  et  $\alpha$ . Pour qu'il y ait précipitation spontanée, il faut évidemment supposer que les liaisons A-B sont plus énergétiques que les liaisons A-A ou B-B, ce qui correspond au caractère miscible ou non miscible de l'élément implanté dans la matrice. Cette condition est en principe, respectée pour les atomes de Zn et Te dans une matrice SiO<sub>2</sub>. Former un embryon conduit donc à une diminution de l'enthalpie libre d'une quantité égale à  $n\Delta g$ , avec par convention,  $\Delta g < 0$ . Cependant, ce gain en énergie s'accompagne aussi d'une dépense en énergie du fait que l'embryon doit s'insérer dans la matrice, en proportion de sa surface et de l'énergie superficielle  $\gamma$  du matériau hôte.

Si l'on suppose un précipité sphérique, on peut facilement relier  $n$  au rayon moyen  $R$  de l'embryon, en écrivant :

$$n\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3 \dots\dots\dots (I.30)$$

$\Omega$  étant le volume occupé par un atome B dans la phase  $\beta$  (volume atomique). Finalement, écrire la différence totale d'enthalpie libre du système avant et après la précipitation d'un embryon de rayon  $R$  s'écrit comme la somme deux termes :

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3\Omega} R^3 \Delta g + 4\pi\gamma R^2 \dots\dots\dots (I.31)$$

$\Delta G$  est porté en fonction de  $R$  sur la figure 11,  $\Delta G$  passe par un maximum lorsque l'embryon atteint un rayon critique  $R_c$  :

$$R_c = \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} \dots\dots\dots (I.32)$$

En dessous de cette valeur  $R_c$  les précipités seront instables et vont se dissoudre car la variation d'énergie libre pour une augmentation de  $R$  est positive. Au dessus, cette variation

est négative et les précipités pourront croître. La figure 11 traduit bien les effets antagonistes liés à l'augmentation de volume (stabilisant) et l'augmentation de surface (déstabilisant).

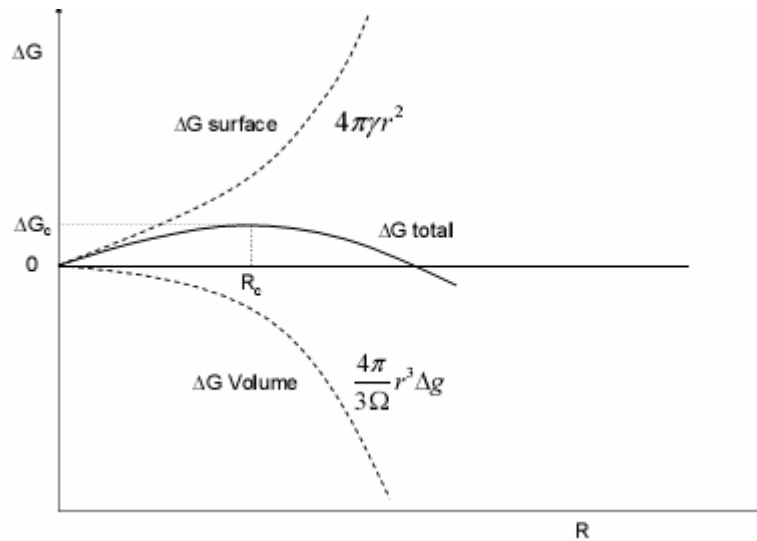


Figure I.11. Représentation schématique de l'énergie libre totale décomposée en ses composantes de surface et de volume en fonction du rayon du germe [50,51]

Au rayon critique correspond une barrière d'énergie libre critique  $\Delta G_c$  de germination, barrière qu'il faut franchir pour que le germe soit stable.

$$\Delta G_c(R_c) = \frac{16\pi\Omega^2\gamma^3}{3\Delta g^2} \dots\dots\dots(I.33)$$

On peut donc introduire un taux de germination J pouvant être exprimé par :

$$J = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{K_B T}\right) \dots\dots\dots(I.34)$$

Où,  $K_0$  est un facteur cinétique qui, dans le cas d'une implantation, dépendra, entre autres choses, de la dose implantée ou fluence.

**III.2. Croissance (coarsening)**

Une fois l'étape de germination terminée, les embryons vont croître en capturant les atomes qui se trouvent dans leur voisinage immédiat, à la concentration encore voisine de  $C_B^0$ . La croissance sera donc limitée par le plus lent des deux processus : apport d'atomes par

diffusion ou incorporation des atomes au précipité (réaction d'interface). Supposons (c'est presque toujours le cas) que la diffusion soit le processus le plus lent.

Il s'établit autour de l'embryon un gradient de concentration [48,49]. Dans un système de coordonnées sphériques centré sur l'embryon, le bilan de matière à l'interface d'un précipité de rayon R, s'écrit, avec les concentrations en nombre d'atomes par unité de volume :

$$4\pi R^2 (C_B^\beta - C_B^\alpha) dR = 4\pi R^2 |J_B|_R dt \dots\dots\dots (I.35)$$

Où  $|J_B|_R$  est le flux d'atomes B à l'interface précipité/matrice. Il obéit à la première loi de Fick :

$$|J_B|_R = -D \left( \frac{dC_B}{dr} \right)_R \dots\dots\dots (I.36)$$

de sorte que :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{C_B^\beta - C_B^\alpha} \left( \frac{dC_B}{dr} \right)_R \dots\dots\dots (I.37)$$

La difficulté est maintenant d'estimer le gradient de concentration à l'interface (ou au voisinage de l'interface). Pour cela, on utilise un certain nombre d'hypothèses. En particulier, la vitesse de l'interface précipité/matrice est très lente et donc, dans la région proche de l'interface où on a besoin d'une description précise du gradient de concentration, on fait l'approximation :  $\frac{dC_B}{dt} \approx 0$ , et l'équation de diffusion se réduit à :  $\nabla^2 C_B = 0$ , ce qui, dans le système de coordonnées sphériques, s'écrit :

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC_B}{dr} \right) = 0 \dots\dots\dots (I.38)$$

Ceci entraîne :  $r^2 \frac{dC_B}{dr} = Cte$  équation dont la solution est :  $C_B = \frac{-a}{r} + b$ . Les constantes a et b sont déterminées à partir des conditions aux limites. On obtient finalement :

$$R^2 - R_c^2 = 2D \frac{C_B^0 - C_B^\alpha}{C_B^\beta - C_B^\alpha} t \dots\dots\dots (I.39)$$

où  $R_c$  est la taille du germe initial.

La loi de croissance de la taille moyenne des précipités est en  $t^{1/2}$ , qui est typique d'un processus limité par la diffusion. Elle est valable au début de la croissance, lorsque chacun des précipités draine les impuretés dans son voisinage immédiat et que la concentration moyenne du soluté entre les précipités est voisine de la concentration initiale. Plus tard, celle-ci diminue progressivement et le phénomène de croissance compétitive prend le dessus.

**III.3. Mûrissement d'Ostwald (Ostwald ripening)**

À partir du moment où la sursaturation baisse, la croissance des précipités entre dans une phase compétitive. L'énergie motrice à ce stade est l'énergie interfaciale précipité/matrice, énergie que le système va chercher à minimiser. La coalescence conduit en effet à une diminution de l'aire de l'interface. Par exemple, partant de deux précipités de rayon  $R_1$  pour n'en former qu'un seul de rayon  $R_2$ , sachant qu'il y a évidemment conservation du nombre d'atomes, c'est-à-dire que en l'absence de contraintes (conservation du volume), la surface totale passe de  $8\pi R_1^2$  à  $4\pi R_2^2 = 4\pi \times 2^{2/3} R_1^2$  [51]. L'aire de l'interface a donc été réduite d'un facteur  $2^{1/3} = 1,26$ . Cependant, en règle générale, les amas sont très peu mobiles et ne peuvent donc pas coalescer facilement en s'approchant les uns des autres. Les échanges de matière entre précipités sont assurés par la diffusion d'atomes, en raison de la différence de solubilité d'équilibre entre particules de rayon différent. La concentration  $C_B(t)$  se retrouve donc assujettie à un rayon critique moyen, de coalescence  $R_m$  [52,53].

$$C_B(t) \approx C_B^\alpha \left( 1 + \frac{2\gamma\Omega}{R_m(t)K_B T} \right) \dots\dots\dots(I.40)$$

On vérifiera que  $C_B$  vaut bien  $C_B^0$  quand  $R_m = R_c$  et qu'il tend vers  $C_B^\alpha$  quand le rayon moyen devient très grand.

Cette relation permet d'aboutir à la conclusion que le précipité va croître si  $R > R_m$  et au contraire se dissoudre si  $R < R_m$ . Ce rayon critique de coalescence (à ne pas confondre avec celui de la germination, qui est d'ailleurs sa valeur initiale) est déterminé par les conditions de sursaturation de la matrice  $C_B(t)/C_B^\alpha$ . Il est important de comprendre que ce mécanisme de coalescence est régi par un processus de réduction de la surface totale des précipités et qu'il prend fin, à la limite, avec un seul précipité de très grand rayon. La vitesse de croissance est



maximale pour les particules de rayon  $\langle R \rangle = 2R_m$ . Selon la théorie LWS [51-53] : les particules qui croissent le plus vite obéissent à la loi cinétique  $\langle R \rangle \propto t^{1/3}$ .

Récemment, de nombreux travaux ont porté sur des traitements statistiques numériques (Monte Carlo, Dynamique Moléculaire) de ces phénomènes [54,55]. Tous confirment les principaux résultats de la théorie LSW et leurs modifications aux fortes fractions volumiques. Il conclut finalement que, pour des durées de recuit relativement longues, le phénomène de mûrissement d'Ostwald est une forme d'auto-organisation qui conduit à un nombre limité de précipités de tailles presque identiques. Certains prédisent aussi des phénomènes de structuration en couches de précipités plus ou moins bien alignés [56].

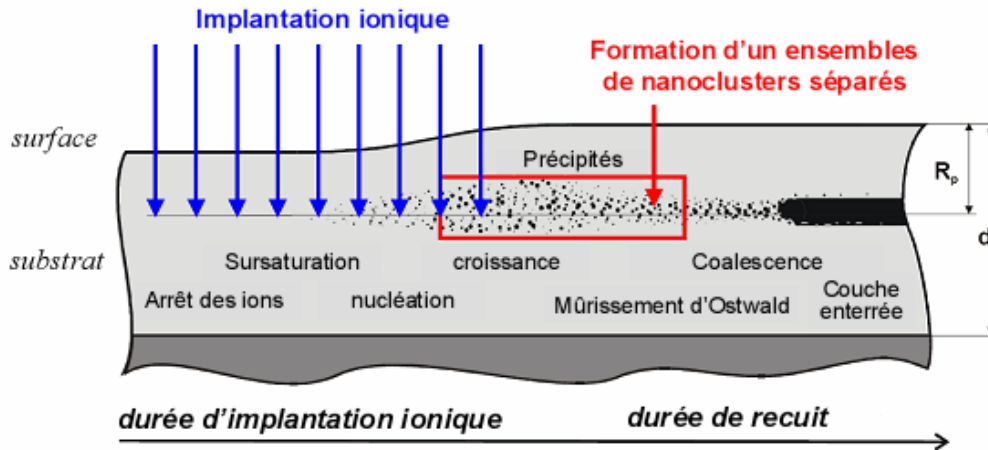


Figure I.12. Illustration schématique des différentes étapes de la croissance [50]

La Figure 12 récapitule la séquence des différents processus conduisant à la synthèse de nanoparticules par faisceaux d'ion, c'est-à-dire l'implantation ionique et les différentes étapes de formation des nanoparticules à l'intérieur de la matrice hôte.

Les processus physiques de formation des NCs ayant maintenant été décrits, le paragraphe suivant traite de l'influence des paramètres d'implantation sur les caractéristiques des ncx obtenus dans une matrice hôte.

### **III.4. Rétrodiffusion, canalisation, amorphisation**

Un certain nombre de phénomènes peuvent modifier la forme du profil de concentration des atomes implantés. Ils apparaissent dans certaines conditions bien particulières et ne sont généralement pas pris en compte dans les simulateurs.

#### **🚦 Rétrodiffusion**

Elle correspond aux événements de collisions quasi frontales au cours desquelles une énergie est cédée à l'atome de recul, ce qui peut conduire, si  $M_1 < M_2$ , à une réflexion du projectile à la surface de la cible. Le coefficient de Rétrodiffusion, égal au nombre d'ions réfléchis divisé par le nombre total de projectile, peut aller jusqu'à 30% dans le cas bore de faible énergie dans du silicium. Ce phénomène doit donc être pris en compte pour estimer la dose réelle reçue par la cible [1].

#### **🚦 Canalisation**

La théorie exposée jusqu'à maintenant s'applique aux matériaux amorphes. La structure cristalline du matériau joue cependant un rôle très important dans la distribution des ions implantés.

Si la pénétration des ions se fait suivant des axes cristallographiques à faibles indices la probabilité de collision ion-cible diminue par rapport à une pénétration suivant des axes à grands indices ou dans un matériau amorphe. La perte d'énergie dans ces conditions est plus faible et la pénétration des ions implantés augmente. Cet effet, appelé canalisation [43]. Est présenté dans la figure.13 où on peut voir un étalement du profil d'implantation jusqu'à  $R_{\max}$ . Un deuxième pic dans le profil des impuretés peut apparaître dans le cas où cet effet deviendrait très important.

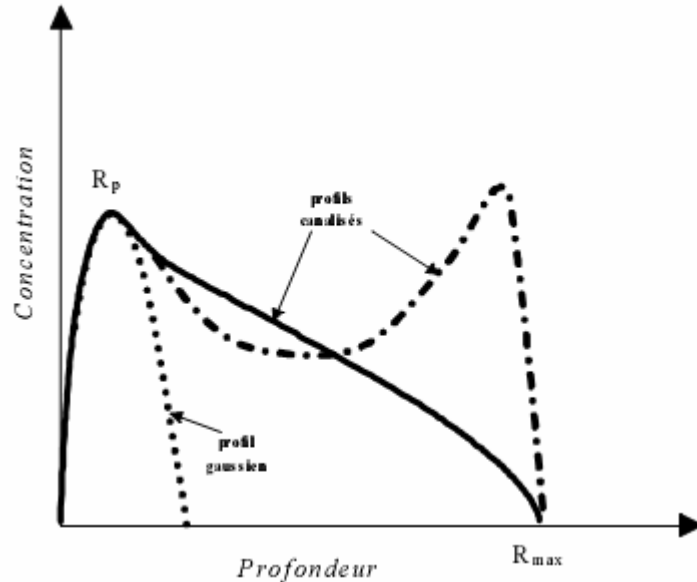


Figure I.13. Distribution des ions implantés dans différents cas de canalisations (plus ou moins importants) comparées à un profil gaussien

La distribution des ions canalisés dépend de l'orientation du faisceau d'ions par rapport à la structure cristalline de la matière cible mais également de la température de la cible (vibrations thermiques du réseau), de l'état de surface de la cible et de la dose d'implantation (amorphisation). L'ion incident pénétrant sous un petit angle par rapport aux rangées atomiques du réseau cristallin, sera guidé par ces atomes par des collisions successives sous faibles angles, l'ion restant à une distance considérable ( $r \geq r_{min}$ ) des atomes du réseau (figure.14). Dans le cas contraire on assiste à une diffusion sous un grand angle. La perte d'énergie des ions canalisés, essentiellement électronique, est plus faible, comparée à celle des particules non canalisées, ce qui est dû à une moindre densité électronique dans le canal. En notant  $\varphi$  l'angle d'incidence de l'ion par rapport à l'axe du canal et E son énergie cinétique, l'énergie susceptible d'être transférée aux atomes du réseau est son énergie transversale :  $E \sin^2(\varphi)$  [46]. la distance minimale d'approche est obtenue quand cette énergie transversale se transforme en énergie potentielle.

$$E \sin^2(\varphi) = V(r_{\min}) \text{ soit } \varphi = \sqrt{\frac{V(r_{\min})}{E}} \text{ puisque } \sin(\varphi) \approx \varphi \text{ pour des petits angles.}$$

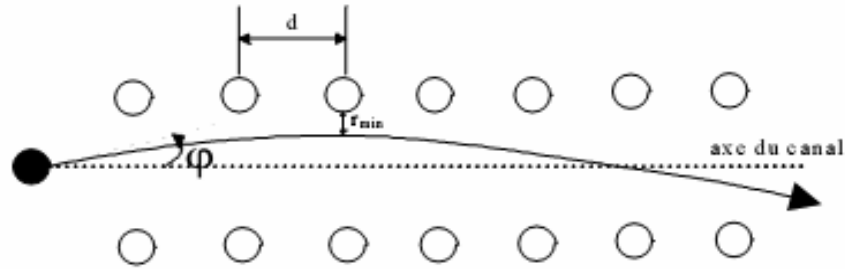


Figure I.14. La trajectoire de l'ion incident dans un canal.

La condition de canalisation de la particule incidente s'exprime par :

$\varphi < \frac{r_{\min}}{d}$  Lindhard modélise l'interaction entre la particule incidente et la rangée des atomes en la considérant globale et continue. Le potentiel transversal d'interaction dans le modèle de Thomas-Fermi s'exprime par [46] :

$$V(r) = \frac{Z_{ion} Z_{atome} e^2}{d} \ln \left[ \left( \frac{a.C}{r} \right)^2 + 1 \right] \dots\dots\dots(I.41)$$

a est le rayon d'écrantage de Thomas-Fermi .

**🌈 Amorphisation**

L'amorphisation, phénomène souvent observé dans le cas d'implantation dans des semi-conducteurs, apparaît beaucoup plus rarement dans les métaux. Cette amorphisation, caractérisée par la destruction de la périodicité à longue distance, est détectée en utilisant diffraction des rayons X par l'apparition d'une base très large pour les raies de diffraction pour des angles d'incidence faibles et par une diminution de l'intensité diffractée [1].

**III.5. Génération de défauts**

Lors de sa pénétration dans le matériau cible, le long de sa trajectoire, l'ion incident produit un nombre important de collision avec les atomes du matériau cible. Si l'énergie transmise est suffisante, des atomes du matériau cible seront déplacés de leurs sites, et à leur

tour, pourront par collisions successives produire des délocalisations d'atomes en cascades (figure. 15). Ainsi, une région perturbée est produite par génération de défauts structuraux de type lacunes interstitielles (paires de Frenkel). Cette couche perturbée peut être considérée comme une région amorphe localisée par la trajectoire de l'ion incident.

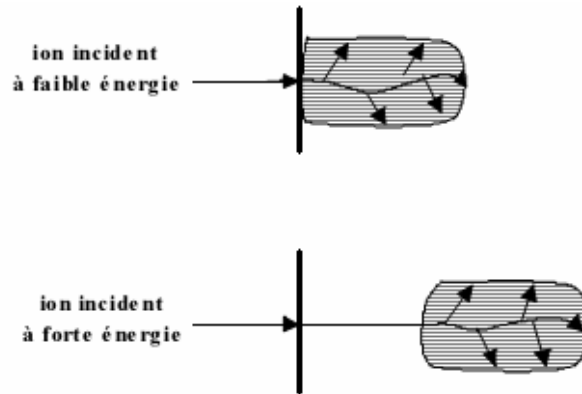
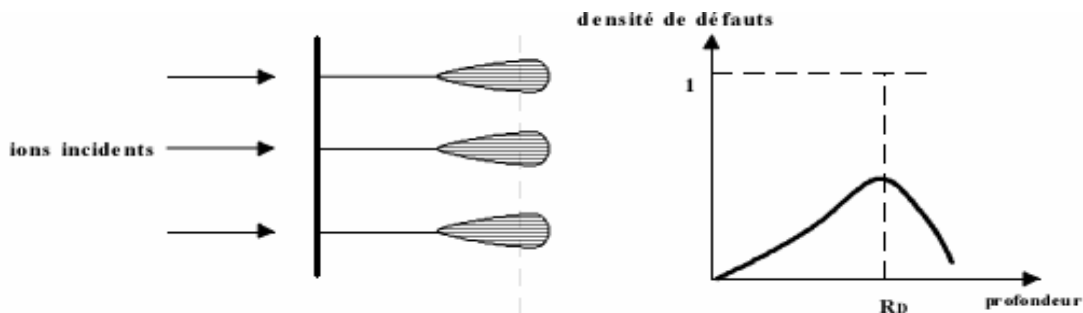


Figure I.15. Régions perturbées le long de la trajectoire de l'ion incident pour des faibles et grandes énergies d'incidence (relatives à la masse de l'ion) [43]

Dans la perte d'énergie des ions incidents, seulement la composante nucléaire détermine l'endommagement du réseau cristallin (figure. 16). En conséquence, il faut délimiter les deux composantes dans l'analyse des défauts engendrés. La structure cristalline vue par l'ion incident influence aussi l'état d'endommagement cristallin.

Un ion canalisé interagit principalement par interaction électronique avec le réseau cible et l'endommagement sera moins important. Pour une dose d'ions implantés, l'endommagement final dans le réseau cristallin sera une superposition des régions perturbées créées par chaque ion le long de sa trajectoire. Si la dose devient importante, l'ordre cristallin sera complètement détruit et une couche amorphe sera créée autour qui aura tendance à s'élargir vers la surface et en volume.



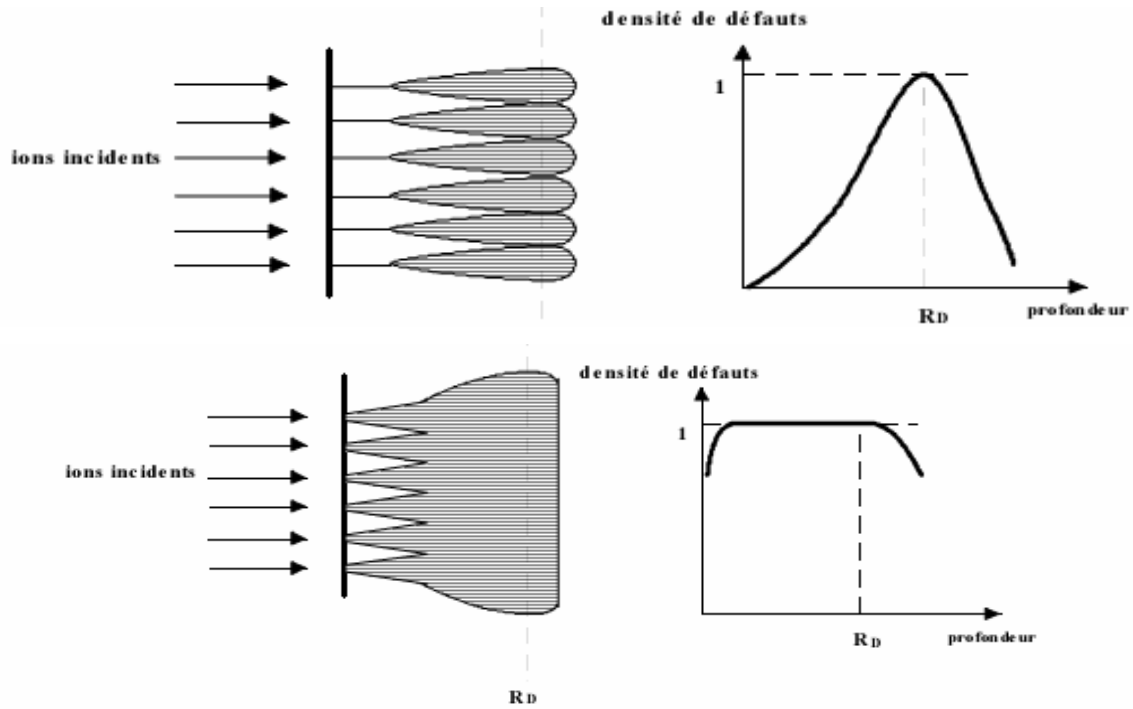


Figure I.16. Création de défauts autour des ions implantés pour un nombre de plus en plus important jusqu'à la génération d'une large couche amorphe [42]

Comme pour les ions implantés, les défauts ont une distribution statistique avec un maximum  $R_D$  et un écart type de distribution  $\Delta R_D$ . Par rapport au parcours projeté des ions implantés, la profondeur moyenne des défauts  $R_D$  a une valeur plus faible et elle correspond au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire subi par les ions incidents lors de leur pénétration dans le substrat (figure 17)

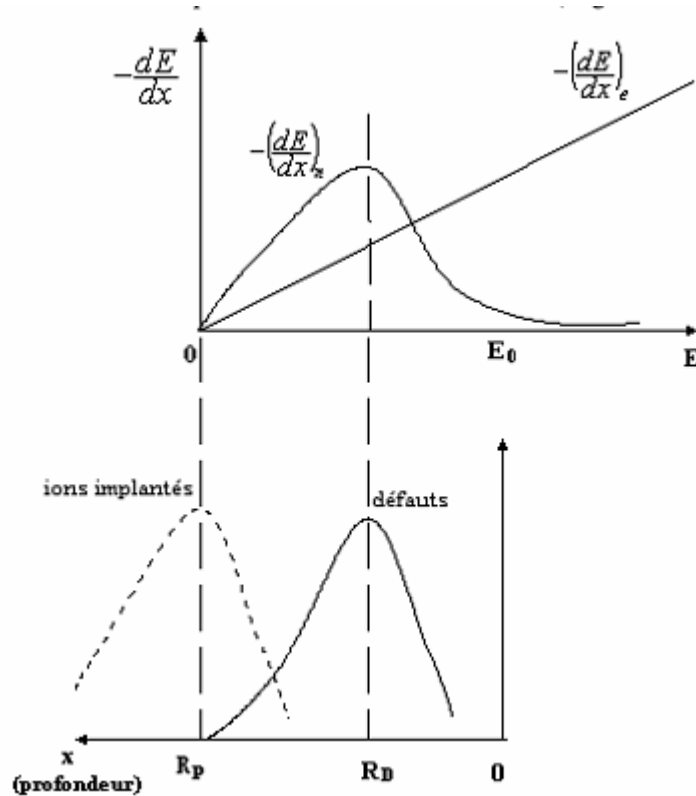


Figure I.17. Détermination de la profondeur moyenne des défauts et du parcours projeté des ions à partir du pouvoir d'arrêt [43]

On définit l'énergie seuil de déplacement  $E_d$  comme l'énergie minimale transmise à un atome du matériau cible pour le délocaliser. Elle dépend de la nature des liaisons physico-chimiques entre les atomes de la cible.

Le nombre d'atomes délocalisés du matériau cible par un ion incident se calcule à partir de l'énergie transmise à l'atome cible [46] :

$$T = \frac{4M_{ion}M_{atome}}{(M_{ion} + M_{atome})^2} E_{ion,0} \cos^2(\varphi) = T_{max} \cos^2(\varphi) = T_{max} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \dots \dots \dots (I.42)$$

$$\bar{T} = \frac{2M_{ion}M_{atome}}{(M_{ion} + M_{atome})^2} E_{ion,0} \text{, où } \bar{T} \text{ est l'énergie moyenne transmise.}$$

Dans le cas où cette collision a lieu entre deux particules de masses égales, l'une ayant une énergie initiale  $E$  et l'autre en repos, on obtient :

$$\bar{T} = \frac{E}{2} \dots \dots \dots (I.43)$$

Ce résultat s'applique dans le cas des collisions en cascades pour les atomes de la cible, délocalisés par l'ion incident.

Le nombre moyen d'atomes délocalisés s'exprime ainsi :

$N_d = \frac{E}{2E}$  Pour un ion incident. Dans le cas d'une dose d'implantation  $\phi$  le nombre d'atomes déplacés par unité de surface s'exprime par :

$$N_d = \frac{\phi E}{2E_d} \dots\dots\dots (I.44)$$

Cette relation est valable dans le cas des collisions élastiques. Pour la généraliser, il faut remplacer l'énergie incidente par l'énergie perdue par les collisions nucléaires.

La densité de défauts par unité de volume a la forme :

$$N_d(x) = \frac{\left(\frac{dE}{dX}\right)_n}{2E_d} \phi \dots\dots\dots (I.45)$$

et on retrouve le maximum de  $N_d(x)$  correspondant à  $x=R_D$ , maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire. Si la dose d'implantation augmente, la densité de défauts augmente jusqu'à une valeur comparable à la densité atomique du matériau cible :

$$N_d(x) \approx n_{atome} \text{ ( en cm}^{-3}\text{ )}.$$

On dit qu'il y a amorphisation quand on atteint cette concentration et la dose d'implantation est appelée dose critique d'amorphisation  $\phi_c$ .

Tout d'abord une fine couche amorphe se forme autour de  $R_D$ . En augmentant la dose d'implantation au-delà de  $\phi_c$  cette couche s'élargit (Figure 16)

$$\phi_c = \frac{2E_d n_{atome}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{n,max}} \dots\dots\dots (I.46)$$

Le nombre d'atomes déplacés mesuré expérimentalement est inférieur à l'estimation théorique, la recombinaison de défauts, tel que lacunes-interstitiels, association en défauts étendus a lieu par un processus de diffusion thermique.

La température de la cible reste ainsi un paramètre important pour le processus d'implantation. On réalise une auto-guérison en augmentant la température pendant l'implantation. La dose critique d'amorphisation de la cible dépend ainsi de la température de la cible. La diffusion des défauts, notamment des interstitiels et lacunes isolés, est plus probable si la température est élevée et les doses d'amorphisation seront plus grandes. Par contre, aux températures basses, la diffusion des défauts sera moins probable et les doses d'amorphisation seront plus faibles avec des valeurs correspondant au calcul à partir du pouvoir d'arrêt nucléaire. La variation de la dose critique d'amorphisation  $\phi_c$  avec la



température d'implantation suit une loi exponentielle en  $1/T$  avant d'augmenter brutalement (figure 18). Cette plage de variation se situe entre la température ambiante et une température fixer pour les élément utilises par exemple dans le cas du SiC la température est  $200^{\circ}\text{C}$  [57,58]. On pourra dire qu'à partir d'une certaine température la cible est difficilement rendue amorphe.

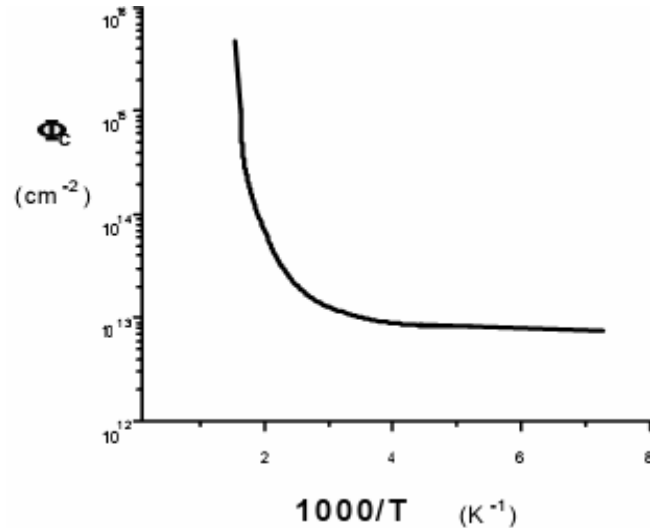


Figure I.18. Variation de la dose critique d'amorphisation avec la température de la cible

Un autre effet important de l'implantation ionique dans les semiconducteurs composés est la détérioration de la stoechiométrie. Comme l'énergie transmise lors des collisions ion-atome cible dépend de la masse de l'atome cible, si la cible comporte plusieurs atomes de nature différente, leurs parcours après le choc seront de longueurs différentes. Ainsi les interstitiels des atomes les plus légers se trouveront localisés plus en profondeur, tandis qu'en surface on aura un excès de lacunes des atomes les plus lourds.

### III.6. Guérison des défauts

#### 🚦 Défauts ponctuels

Un défaut ponctuel rendu mobile par le recuit thermique pourra disparaître (figure .19) suite à un processus suivants [41] :

- des recombination's lacune-interstitiel,

- la formation d'un défaut complexe par association de défauts ponctuels,
- le piégeage de défauts à la surface ou sur des dislocations,
- La dissociation de défauts complexes en défauts plus simples.
- Association de deux lacunes

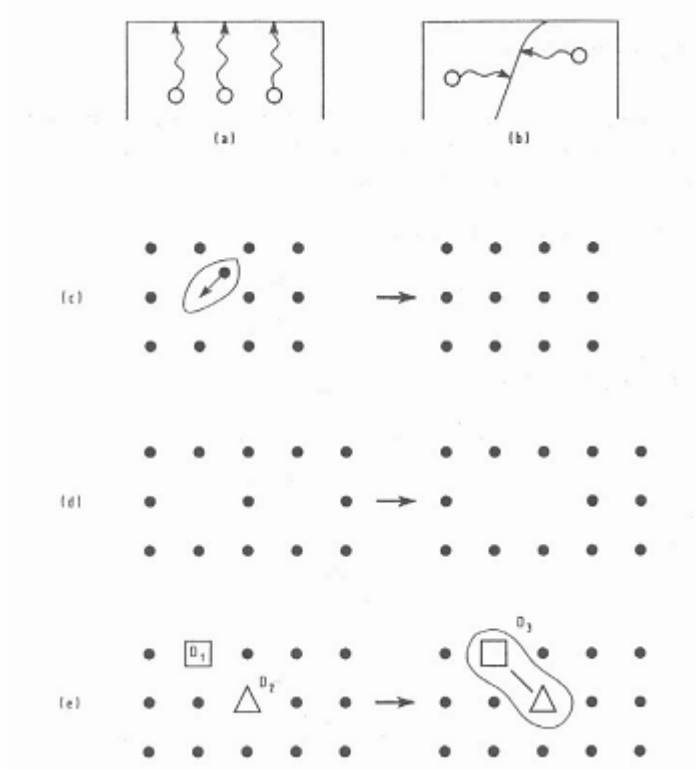


Figure I.19. Quelques mécanismes schématisés d'évolution de défauts cristallins [41] :

- piégeage à la surface
- recombinaison d'un couple lacune interstitielle
- association de deux lacunes
- Formation d'un défaut complexe
- Piégeage des dislocations

La concentration de défauts  $N_D$  varie suivant une loi du type [41] :

$$-\frac{dN_D}{dt} = Kf(N_D) \text{ où } f(N_D) = N_D^\alpha, \text{ avec } \alpha \text{ dépendant de la complexité de la réaction.}$$

$K$  suit une loi d'Arrhenius:  $K = K \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)$ , où  $E$  est l'énergie de liaison associée qui, suivant le mécanisme spécifique de recuits est une énergie d'activation de migration ou de dissociation.

**🚦 Défauts secondaires**

Les défauts secondaires apparaissent dans le matériau cible après implantation et recuit. Suite à un phénomène d'accumulation, on assiste à une association des défauts ponctuels en boucles de dislocation pendant le processus thermique. Si on regarde une implantation monoénergétique, on observe dans la partie correspondant au freinage électronique une concentration de défauts peu importante, qui présente une guérison quasi-complète après recuit. Par contre en s'approchant du Parcours projeté moyen on voit une concentration de boucles de dislocations allongées dont la concentration avec l'augmentation de profondeur cette distribution suit le profil de dopants implantés. Cette coïncidence a été expliquée par une forte interaction entre l'atome dopant et les défauts (figure.20) [43]. Ces boucles de dislocations se forment à partir des atomes du matériau cible délocalisés de leur site (interstitiel) par les dopants, les dopants se positionnant à leurs places en sites substitutionnels pendant le recuit thermique.

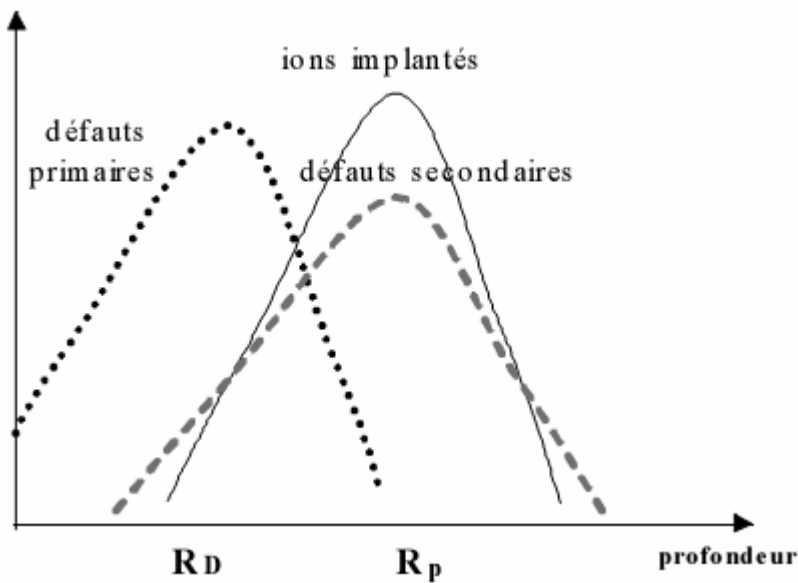


Figure I.20. Répartition des défauts secondaires par rapport aux défauts primaires et dopants implantés [43]

**🚦 Activation des dopants implantés**

Après la guérison des défauts, le deuxième rôle du recuit thermique est d'activer électriquement le dopant implanté par un processus de diffusion vers des sites substitutionnels actifs. Après implantation une partie négligeable des dopants se trouve en sites substitutionnels électriquement actifs [59]. L'activation des dopants implantés est définie :

$$A = \frac{N_A}{N_A^*} \dots\dots\dots(47)$$

Avec  $N_A^*$  la concentration chimique des dopants implantés (celle qu'on trouve par mesures SIMS par exemple) et  $N_A$  la concentration de dopants en sites électriquement actifs (celle qu'on trouve par mesures C-V en négligeant la compensation), accepteurs ou donneurs.

Ce paramètre est à distinguer de l'ionisation des dopants, qui est le rapport du nombre de porteurs libérés par les dopants sur le nombre de dopants en sites électroniquement actifs :

$$I = \frac{p}{N_A} \dots\dots\dots (I.48)$$

Avec  $p$  la concentration de porteurs (trous ou électrons), qui se calcule en résolvant l'équation de neutralité. La zone de défauts créés de long de la trajectoire des dopants implantés se comporte comme des centres de compensation ou de piégeage pour les dopants implantés l'activation des dopants implantés par recuit thermique peut être regardée comme un processus se réalisant en trois étapes (trois plages de température), l'importance d'une étape par rapport à une autre dépendant de la dose d'implantation (nombre de défauts créés) :

**1<sup>ère</sup> étape** : Pour des température de recuit basses, le nombre de porteurs et de dopants mis en sites substitutionnels augmentent, mais l'activation électrique est faible et la compensation par défauts reste très importante, d'où les faibles valeurs de mobilité dans la couche implantée.

**2<sup>ème</sup> étape** : En augmentant la température on assiste à une diminution du nombre de porteurs et une augmentation significative de la mobilité. A la fin de cette étape nous avons une disparition des centres compensateurs (défauts). La diminution de nombre de porteurs libres est due à une diminution des dopants en sites substitutionnels (activation) qui en quittant leurs sites agissent comme des neutres de diffusion.

**3<sup>ème</sup> étape** : Au cours de la troisième étape, l'activation des dopants augmente avec la Température, la température nécessaire pour une activation complète dépend de la dose d'implantation. Pendant cette étape on a un passage progressif des centres neutres en sites substitutionnels par capture de lacunes (provenant de la dissociation d'amas lacunaires ou boucles de dislocations.

## *Chapitre II*

### *Technique de préparation et méthodes d'analyse*

## ***Introduction***

Le but de ce chapitre est la description de techniques expérimentales utilisées pour la fabrication et la caractérisation structurale nanocristaux ZnTe enterrés dans la matrice SiO<sub>2</sub>. Dans premier temps nous nous intéresserons à la préparation des échantillons (couche SiO<sub>2</sub>, implantation ionique de Zn et Te, recuit thermique). Ensuite, les techniques d'analyse utilisées dans ce travail seront abordées. Nous commencerons par la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIDRX) dans le but d'établir la dépendance de la taille des NCs formés des différents paramètres expérimentaux (dose et énergie d'implantation, température et temps de recuit). Les résultats obtenues seront confrontés à des analyses par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et nous terminerons par la microscopie électronique à transmission (MET).

### ***I. Préparation des échantillons***

L'implantation ionique est une technique très utilisée en microélectronique principalement pour le dopage des semi-conducteurs [60], plus récemment, cette technique a été utilisée pour synthétiser des nanocristaux obtenus par implantation séquentielle d'ions [61-63]. Le présent travail porte sur l'implantation d'ions Zn et Te dans une matrice hôte SiO<sub>2</sub> formée sur un substrat Si monocristallin dans le but de former des NCs du composé semi-conducteur ZnTe.

#### ***I.1. Matrice hôte***

La matrice d'implantation utilisée dans cette étude est une couche d'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub>. Elle a été obtenue par oxydation thermique du silicium. C'est la technique la plus couramment utilisée depuis les années 50, car elle permet d'obtenir des oxydes de meilleure qualité [61]. L'oxydation thermique du silicium a été effectuée à haute température (1000 °C) à l'intérieur d'un four parcouru par un courant gazeux d'oxygène sec ( $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ). Les couches SiO<sub>2</sub> utilisées dans ce travail sont des couches d'épaisseur 250 nm obtenues à partir des substrats de Si préalablement nettoyés.

#### ***🚦 Choix de substrat***

Dans ce travail on a utilisé comme substrats des plaquettes commercialisées silicium monocristallin de type n et d'orientation (111) de diamètre 2 pouces (environ 5 cm) et une épaisseur de 500±25 µm. Une couche d'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub>, d'épaisseur environ 250 nm est formée par oxydation thermique des substrats Si.

### ✚ Structure cristalline du $\text{SiO}_2$

La structure atomique de la silice amorphe  $\text{a-SiO}_2$  a fait l'objet de nombreuses études. Parmi les modèles, le plus généralement admis est celui du "réseau continu désordonné" [61]. Dans ce modèle, chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène pratiquement rigide. Chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium comme montré dans la structure cristalline (figure 2.1).

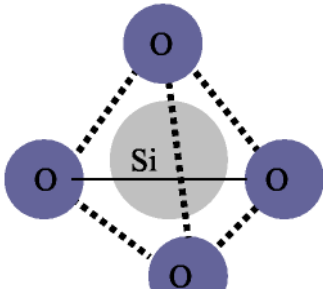


Figure II.1. Structure cristalline de la maille élémentaire de la silice

La nature amorphe de ce matériau est donnée par l'orientation aléatoire des liaisons. La distance entre les atomes O et Si est de  $1.61 \text{ \AA}$  avec des petites variations. Les angles de liaisons Si-O-Si présentent une variation, amenant à une répartition aléatoire des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Habituellement, cet angle est de  $145^\circ$ , mais il peut varier entre  $100^\circ$  et  $170^\circ$ . Ces tétraèdres enchaînent des réseaux désordonnés, caractérisés par une distribution des tailles de cycles fermés  $-\text{Si-O-Si-O}-$  contenant 3 à 8 atomes Si [5]. La structure électronique du  $\text{a-SiO}_2$  est proche de celle de  $\text{SiO}_2$  cristallin. Est un isolant avec des liaisons mixtes iono-covalentes fortes, de bande interdite égale à  $8.9 \text{ eV}$ . Un modèle de structure du  $\text{a-SiO}_2$  est présenté dans

la figure II.2 [62].

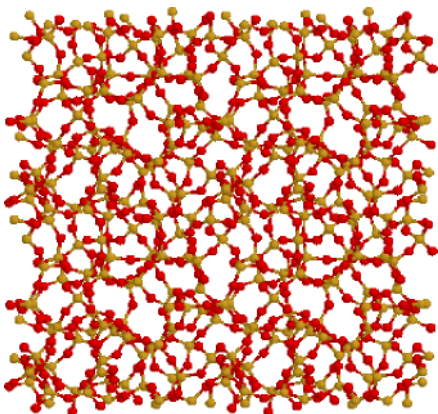


Figure II.2. Structure aléatoire interne de  $\text{a-SiO}_2$

- Chaque atome de Si a quatre liaisons avec des atomes O. Chaque atome O a deux liaisons avec des atomes Si [62].

**I.2. Différentes séries d'échantillons étudiés**

Différentes séries d'échantillons ont été préparés pour diverses doses d'implantation et soumises à différents traitements thermiques. Les échantillons soumis à l'étude ont été implantés par des ions Zn et Te avec des énergies fixes égale 115 KeV et 180 KeV respectivement, et ce indépendamment des valeurs des doses utilisées. Les parcours moyens projetés  $R_p$  et les déviations standard  $\Delta R_p$  correspondants dans  $SiO_2$  ont été calculés à l'aide du logiciel SRIM 2003 et confrontés à la littérature [63]. Le tableau II.1 regroupe ces résultats.

Matrice $SiO_2$	Energie (KeV)	$R_p$ (nm)	$\Delta R_p$ (nm)
Zn	115	62	20
Te	180	66	16

Tableau II.1 Parcours moyen et déviation standard d'ions Zn et Te dans  $SiO_2$

Comme on peut voir sur le tableau, le choix des énergies 115 KeV (Zn) et 180 KeV (Te) permet d'implanter à la même profondeur dans  $SiO_2$ ,  $R_p$  (~ 64 nm) pour les deux éléments avec le maximum d'atomes Zn et Te. Les échantillons implantés par Zn et Te à diverses doses et nom recuits constituent la première série (D), c'est-à-dire  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$ , correspondants ou doses  $0,5 \times 10^{16}$ ,  $2,9 \times 10^{16}$  et  $4,5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> respectivement. La deuxième série ( $D_1, D_2$ ) est formée des échantillons implantés avec une dose égale à  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et ayant subi des recuits thermiques isochrones sous atmosphère inerte d'azote ( $D_1$  pour 700°C et  $D_2$  pour 800°C) à différents temps de maintien variant de 15 minutes à plusieurs heures. Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des échantillons étudiés et préparés à différentes conditions.

Série d'échantillons	Energie d'implantation (KeV)		Dose d'implantation ( $\times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> )	Traitement thermique (°C)
	Zn	Te		
D	115	180	0,5	/
			2,9	
			4.5	
$D_4$	180	180	1	700 800

Tableau II.2 Différents échantillons  $SiO_2$  implantés par Zn et Te



Le but vise de l'implantation de fortes doses Zn et Te dans la couche SiO<sub>2</sub> est possibilité de former des NCs ZnTe sous effectuer des recuits thermiques après l'implantation. Quant à la réduction des doses d'implantation, elle devrait conduire à la formation du nanoparticules de tailles relativement réduites, mais après des traitements thermiques.

### ***1.3. Propriétés du composé ZnTe***

Dans notre étude nous somme intéressés à la formation du composé semiconducteur ZnTe dans SiO<sub>2</sub> par implantation ionique séquentielle de Te et Zn. Il est donc utile de quelques caractéristiques de ce composé (type A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>):

- ✚ *ZnTe est un semi-conducteur composé du groupe II-VI à gap de bande direct (E<sub>g</sub>= 2,25 eV, 551nm). Pour le composé massif, le rayon d'exciton est de 5 nm à température ambiante.*

Tableau II.3 suivant on a regroupé les différentes propriétés du composé ZnTe sont regroupées dans le tableau suivant:

<b>Propriétés \ Matériaux</b>	<b>ZnTe</b>
<i>Paramètre du réseau a<sub>0</sub> dans la structure Zinc-Blend à 300K (Fig.II.3.a)</i>	<i>0.610 nm</i>
<i>Distribution. des proches voisins dans la structure Zinc-Blende à 300 K</i>	<i>0.264 nm</i>
<i>Densité dans la structure Zinc Blende à 300K</i>	<i>5.65 g.cm<sup>-3</sup></i>
<i>Paramètres du réseau dans la structure würtzite à 300K</i>	
<i>a<sub>0</sub></i>	<i>0.427 nm</i>
<i>c<sub>0</sub></i>	<i>0.699 nm</i>
<i>c<sub>0</sub>/a<sub>0</sub></i>	<i>1.637</i>
<i>Disribution. des proches voisins dans la structure würtzite à 300K (Fig.II.3.b)</i>	<i>0.262 nm</i>
<i>Calculé pour 0.375c<sub>0</sub> qui serait correct en structure hexagonale idéale de c<sub>0</sub>/a<sub>0</sub>=1.633</i>	
<i>Densité dans la structure würtzite à 300K</i>	<i>...</i>
<i>Phase Stable à 300K</i>	<i>blende</i>
<i>Point de fusion</i>	<i>1240 °C</i>
<b><i>Constante. Diélectrique, basse fréquence</i></b> <i>structure zinc-blende, structure würtzite:</i>	<i>7.4</i>
<b><i>Indice de réfraction</i></b> <i>structure zinc-blende, structure würtzite:</i>	<i>2.72</i>
<b><i>Gap d'énergie E<sub>g</sub> at 300 K</i></b> <i>structure zinc-blende:</i>	<i>2.256 eV, Directe</i>
<i>structure:</i>	<i>2.394 eV, Directe</i>

*Tableau II.3 Propriétés physico-chimiques du composé binaire ZnTe*

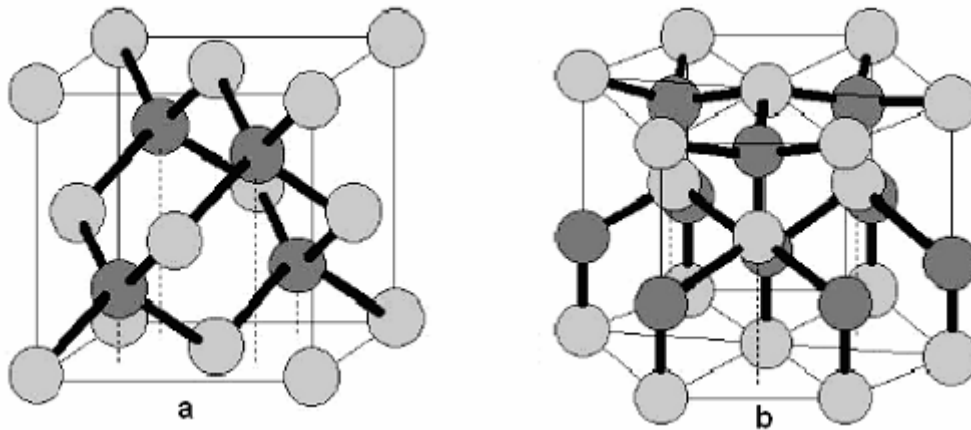


Figure II.3. Structures cristallographiques :a)Blende, b) Wurtzite

#### ***1.4. Avantages et inconvénients de l'implantation ionique***

L'avantage essentiel de l'implantation est le contrôle précis du nombre et de la profondeur de pénétration des ions. La dose c'est à dire le nombre d'ions implantés par unité de surface de la cible (souvent donnée en atomes/cm<sup>2</sup>) et l'énergie des ions (généralement en keV) sont les paramètres qui permettent de contrôler la répartition spatiale des atomes. Dans notre cas, ces paramètres vont déterminer la densité et la distribution en profondeur des nanoparticules.

Un autre avantage de l'implantation réside dans le fait que c'est un processus athermique. La quantité d'atomes que l'on peut introduire dans une cible n'est pas soumise aux lois de la thermodynamique. En d'autres termes, la solubilité limite peut être largement dépassée, la seule limite provenant, éventuellement, du phénomène d'érosion superficielle. Néanmoins, au cours du recuit, l'équilibre thermodynamique reprend ses droits, provoquant souvent la précipitation d'une bonne partie des espèces implantées. C'est ce phénomène qui rentre en jeu dans le cas de la formation des nanocristaux.

L'inconvénient majeur de la technique est indéniablement l'endommagement inévitable de la cible durant le ralentissement des ions. Les dommages créés par l'implantation doivent être réparés (on parle alors de guérison) par un traitement thermique (recuit) qui suit l'implantation.

**I.5. Recuit Thermique**

Le recuit thermique que l'on fait subir au matériau implanté vise deux objectifs [64] :

- ✓ Le premier est de cristalliser la matrice, on dit que l'on guérit les défauts.
- ✓ Le deuxième objectif est d'activer les impuretés implantées.

Au départ des processus de recuit la distribution des défauts, comme déjà indiquée auparavant est centrée en  $R_D$ , et elle est maximale. Après recuit, elle doit tendre vers zéro.

Inversement, la concentration des impuretés en site substitutionnels est pratiquement nulle.

Après recuit, elle croît avec une distribution en profondeur centrée en  $R_P$  (figure II.4)

Si toutes les impuretés sont activées, passage en site substitutionnelle, la distribution finale en impuretés sont activées doit se confondre avec la distribution en impuretés implantées, ce qui est très rarement atteint en pratique.

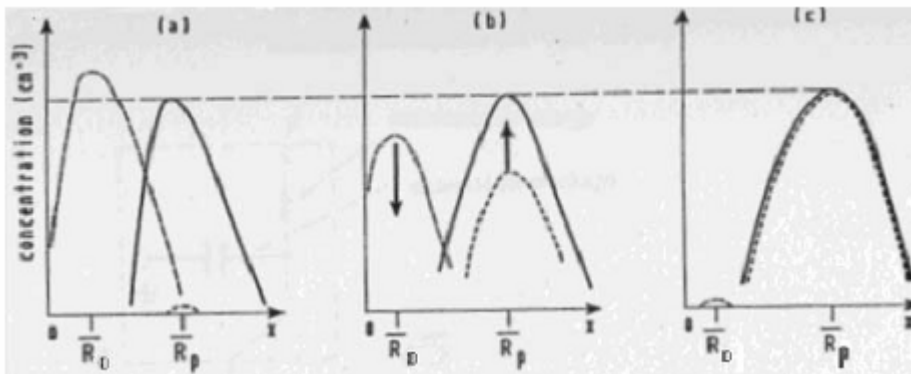


Figure II.4 Schémas décrivant l'évolution des distributions en profondeur des défauts (—), des impuretés (--) et des impuretés en site substitutionnel (---) [64] :

- a) non recuit
- b) recuit intermédiaire
- c) recuite à haute température

Le recuit thermique des échantillons étudiés ont été effectués dans une atmosphère d'azote entre 700 et 800°C pendant différents temps de maintien.

**II. Techniques de caractérisation utilisées**

**II.1. Diffraction des rayons X en incidence rasante**

La diffraction en incidence rasante des rayons X (Grazing Incidence X-ray Diffraction GIXRD) permet d'accéder à des informations sur caractéristique cristallographique des couches superficielles des matériaux. Le faible angle d'incidence entraîne une faible pénétration des rayons X dans le matériau et, par conséquent, une faible épaisseur de couche analysée (quelques dizaines ou centaines de nm). Cette spécificité nécessite une surface

particulièrement plane et donc une rugosité de surface faible (< 3 nm). L'épaisseur analysée dépend fortement de l'angle d'incidence [65].

### **II.1.1. Introduction sur la diffraction des rayons X.**

Le phénomène de diffraction des rayons X par un cristal s'exprime par la loi de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

$2\theta$  est l'angle de déviation par rapport au plan diffractant,  $n$  est un nombre entier appelé « ordre de diffraction » et  $\lambda$  représenté la longueur d'onde des rayons X.

La position des pics permet de déterminer l'ensemble des distances interréticulaires. À partir des distances interréticulaires  $d_{hkl}$ , il est possible de déterminer le paramètre de maille  $a$ , qui s'exprime dans le cas d'un système cubique, par exemple, à s'exprimé de la manière suivante

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \dots\dots\dots (II.2)$$

Où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller du plan cristallographique diffractant.

### **II.1.2. Détermination de la taille des cristallites**

De nombreuses études sont consacrées à la détermination de la taille des cristallites [40] Mais la méthode la plus simple et la plus rapide est d'utiliser la formule de Scherrer [66] qui relie la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction selon la loi:

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (II.3)$$

$D$  est la taille des cristallites,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur intrinsèque.  $K$  est une constante de valeur très proche de l'unité, égale 0,94. De nombreux résultats obtenus en utilisant cette formule montrent une erreur de 10% à 30 % sur les tailles,(la taille des cristallites a tendance à être surestimée).

### II.1.3. Le principe des rayons X rasants :

Le principe de la méthode consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles sous une incidence rasante, et à enregistrer les variations d'intensité du faisceau réfléchi lorsque l'angle d'incidence varie avec l'angle d'incidence doit être inférieur à l'angle critique de réflexion totale de façon à exalter le signal de l'échantillon et à minimiser celui de la surface. Ainsi, une onde évanescente est créée suivant la direction normale à la surface et elle se propage dans le plan de l'échantillon.

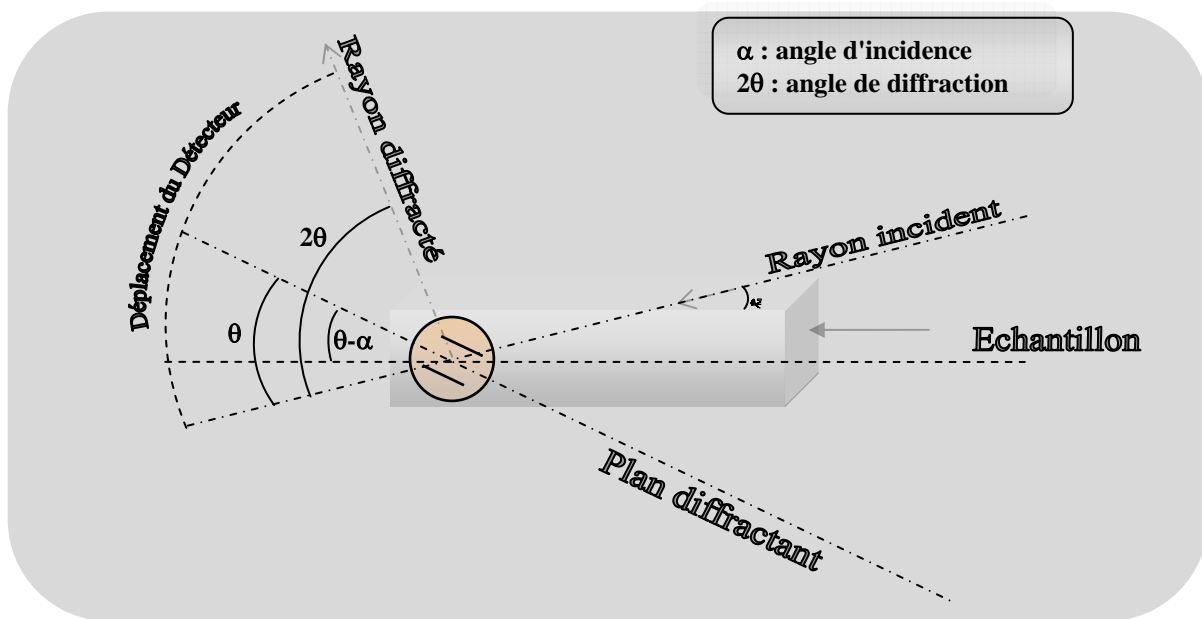


Figure II.5. Principe de la DRX sous incidence rasante.

### II.1.4. Diffractomètre

Les mesures expérimentales de diffraction des rayons X en incidence rasante ont été réalisées sur diffractomètre Philips Analytique de type X'Pert PRO (Fig.II.6). La tension d'accélération et le courant appliqués sont respectivement 35 kV et 30 mA. L'incidence rasante consiste à fixer l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon à une valeur constante  $\alpha$  et à déplacer le détecteur sur le cercle goniométrique. Pour un angle  $2\theta$ , les plans orientés selon l'angle de Bragg par rapport au faisceau incident vont diffracter. Le schéma de principe de l'incidence rasante est représenté sur la Figure II.5

L'avantage de l'incidence rasante consisté en une faible pénétration, ce qui permet d'avoir plus d'information sur la couche proche de la surface. Par contre, l'analyse en  $(\theta, 2\theta)$  permet d'avoir plus d'information en profondeur.



Figure.II.6. Photo du diffractomètre

## **II.2. Spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S)**

### ***II.2.1. Introduction***

La spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une technique d'analyse qui utilise la diffusion élastique de particules chargées. La caractéristique principale de cette méthode est le fait qu'elle soit non destructive et permet une analyse aussi bien qualitative que quantitative [68,69]. Son succès réside dans le grand nombre de ces applications dans l'analyse des surfaces et interfaces. Cette méthode peut être étendue à une analyse en profondeur permettant la détermination de profils de concentration [70].

La technique RBS consiste à bombarder la cible «le matériau à analyser» par un faisceau d'ions légers (habituellement  $\text{He}^+$ ) très énergétique (Figure.II.7) L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les atomes constituant la cible va permettre d'identifier la masse  $M_2$  des atomes de la cible, leur position en profondeur ainsi que leur concentration.

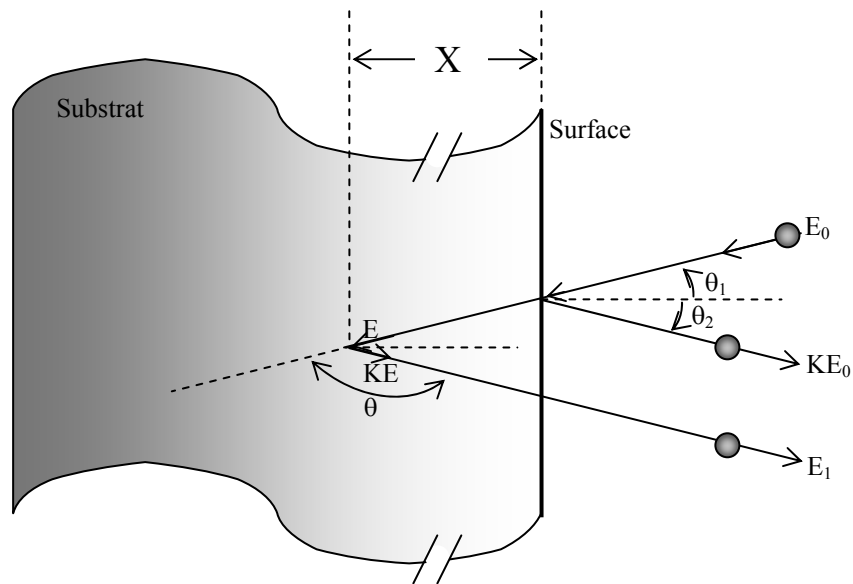


Figure II.7. Principe de l'analyse RBS avec trajectoire et énergie des particules rétrodiffusées.

### II.2.2. Dispositif expérimental

L'ensemble des équipements de ce dispositif peut être regroupé en trois grandes parties:

- 🔧 l'accélérateur qui produit le faisceau d'ions énergétiques (de 400 KeV à quelques MeV),
- 🔧 la chambre de détection dans laquelle les échantillons sont placés sur un porte échantillon,
- 🔧 cible mobile, et le détecteur qui est apte à être positionné pour différents angles de détection,
- 🔧 l'ensemble électronique de mise en forme et de traitement de signal comprend une chaîne d'amplification à bas bruit de fond, et un analyseur multicanaux couplé à un micro-ordinateur. L'ensemble est schématisé sur la Figure .II.8

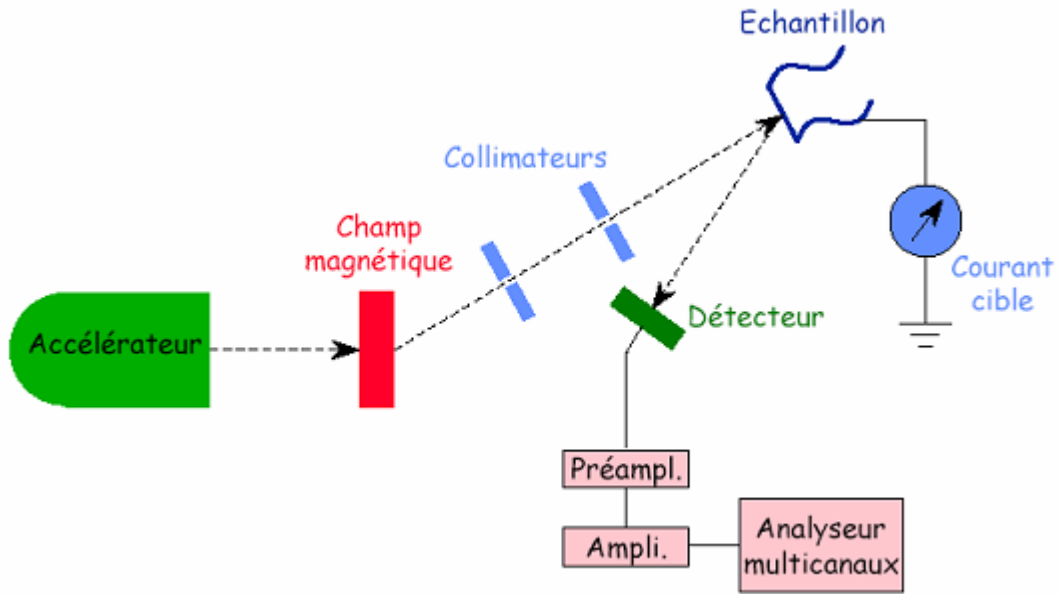


Figure II.8. Schéma du dispositif expérimental RBS

Le faisceau collimaté et monoénergétique de particules (généralement  $\text{He}^+$ ) heurte une surface solide avec une énergie ( $E_0$ ). Les particules rétrodiffusées sont collectées par un détecteur à semi-conducteur dont la réponse en énergie est linéaire. L'ion projectile est alors progressivement ralenti par des collisions avec les atomes de la cible lorsqu'il pénètre dans le matériau. Ces collisions génèrent une perte d'énergie directement proportionnelle à la distance parcourue dans le matériau. Il peut également y avoir une collision entre l'ion projectile et un noyau d'atome du matériau, suite à laquelle l'ion incident He va être expulsé hors du matériau avec une énergie bien plus faible.

### II.2.3. Principe de la méthode

La méthode d'analyse RBS repose sur trois éléments essentiels:

#### II.2.3.1. Facteur cinématique :

A partir de la cinématique de la collision élastique entre les particules incidentes et les atomes de la cible initialement en repos, on peut définir le facteur cinématique  $K$ , caractéristique du numéro atomique  $Z$  (soit une cible constituée d'atomes de masse  $M_2$ , supposés au repos) des atomes de la cible. Cette dernière est bombardée par un faisceau de particules incidentes d'énergie ( $E_0$ ), de vitesse ( $V_0$ ) et de masse ( $M_1$ ) (Figure II.9).



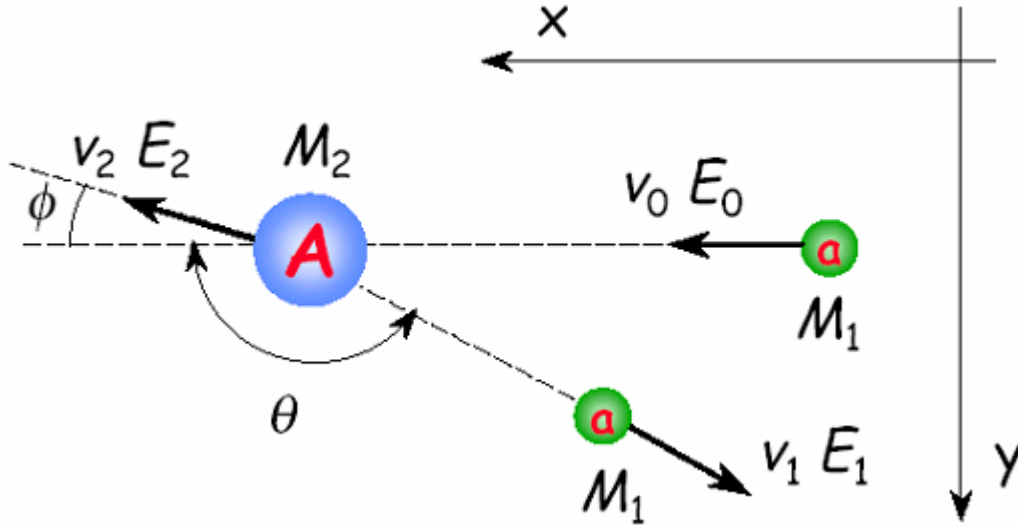


Figure II.9. Diffusion élastique de particules chargées incidentes (a) suite à un interaction coulombienne avec un noyau cible (A).

$E_0, V_0$  énergie et vitesse des particules incidentes.

$E_1, V_1$  : énergie et vitesse des particules rétrodiffusées.

$E_2, V_2$  : énergie et vitesse des atomes cibles après interaction.

$M_1, M_2$  : masses du projectile et de l'atome cible.

$\theta$ : angle de Rétrodiffusion (souvent proche de  $170^\circ$ ).

Le projectile subit des collisions élastiques avec les noyaux de la cible. Après avoir perdu une partie de son énergie, il est alors diffusé dans une direction faisant un angle ( $\theta$ ) avec celle du faisceau incident avec une énergie ( $E_1$ ) et une vitesse ( $V_1$ ) comme indiqué sur la Figure II.9

Le facteur (K) dérive du principe de conservation de l'énergie

$$\frac{1}{2} M_1 V_0^2 = \frac{1}{2} M_1 V_1^2 + \frac{1}{2} M_2 V_2^2 \dots \dots \dots (II.4)$$

Et de conservation de l'impulsion :

Selon x :  $M_1 V_0 = M_1 V_1 \cos \theta + M_2 V_2 \cos \phi$

Selon y :  $0 = M_1 V_1 \sin \theta - M_2 V_2 \sin \phi$

Et en éliminant  $\phi$  et  $V_2$ , on trouve :

$$\frac{V_1}{V_0} = \left[ \frac{\pm (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right] \dots \dots \dots (II.5)$$

Le facteur cinématique (K) est défini comme étant le rapport des énergies ( $E_1 / E_0$ ) :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{V_1}{V_0} \right)^2 = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \dots \dots \dots (II.6)$$

A partir de cette expression, on remarque que l'énergie après diffusion ne dépend que des masses ( $M_1$  et  $M_2$ ) (projectile et cible) et de l'angle de diffusion  $\theta$ . Donc, pour déterminer la masse ( $M_2$ ) «cible», c'est-à-dire la nature de la cible, il suffit de connaître ( $E_1$ ) et ( $\theta$ ) [40].

**II.2.3.2. Section efficace de diffusion**

La section efficace de diffusion coulombienne sert à déterminer (pour une analyse quantitative) le nombre d'atomes cibles par unité de surface à partir de la mesure du nombre de particules diffusées dans un angle solide ( $d\Omega$ ) à l'angle moyen  $\theta$  par rapport à la direction incidente (Figure II.10)

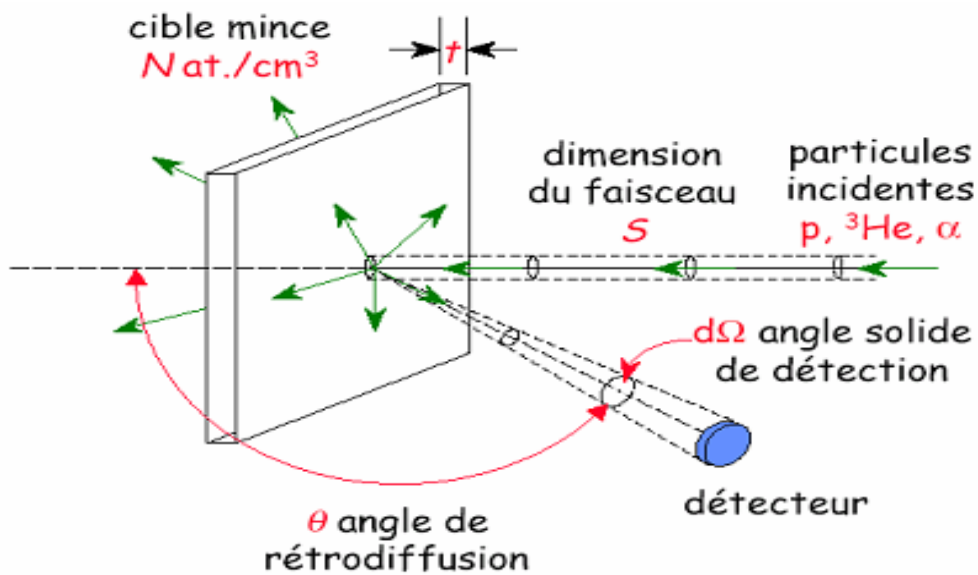


Figure II.10. Section efficace de diffusion dans un angle solide.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \times \frac{4 \left[ 1 - \left( \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta}{\sin^4 \left[ 1 + \left( \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 - \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (II.7)$$

$Z_1, Z_2$  : les nombres atomiques des atomes incidents et cibles.

$E_0$  : l'énergie des ions incidents.

$e$  : la charge électronique.

Le nombre de particules détectées ( $A$ ) à un angle ( $\theta$ ) pour une incidence normale à une surface uniforme est :

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot Nt \dots\dots\dots (II.8)$$

où :  $Q$  le nombre de particules incidentes

$N$  : le nombre d'atomes/cm<sup>3</sup> (ou la densité atomique de la cible)

$t$  : l'épaisseur du film

Ceci implique que la connaissance de ( $\sigma$ ) et ( $\Omega$ ) permet de déterminer le nombre d'atomes cibles par unité de surface, ou les concentrations atomiques ( $Nt$ ) des constituants de l'échantillon, par un simple comptage de particules rétrodiffusées.

**II.2.3.3. Perte d'énergie**

La analyse RBS peut déterminer les constituants de la cible et également leur répartition en profondeur dans l'échantillon analysé. En effet, les particules incidentes perdent de l'énergie au fur et à mesure qu'elles pénètrent dans le matériau. La connaissance de la perte d'énergie  $\left( \frac{dE}{dx} \right)$  par unité de longueur parcourue, ou «le pouvoir d'arrêt», dans la cible permet d'obtenir le profil de concentration des éléments constituant la cible. Le facteur de section efficace de perte d'énergie « $\xi$ » est donné par :

$$\xi = \frac{1}{N} \left( \frac{dE}{dx} \right) \dots\dots\dots (II.9)$$

N est la densité atomique.

A la profondeur (X) et avant collision, l'ion possède l'énergie:

$$E_1 = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \dots\dots\dots (II.10)$$

$\int_0^x \frac{dE}{dx} dx$  : représente l'énergie perdue sur la distance (x), au cours du trajet aller.

Dans l'analyse des couches minces, on peut utiliser une bonne approximation de perte d'énergie ( $\Delta E$ ) qui est proportionnelle à l'épaisseur (x) traversée :

$$\Delta E|_{E_0} = \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \approx \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \cdot X \dots\dots\dots (II.11)$$

Avec :

$\left( \frac{dE}{dx} \right)$  : est une valeur moyenne du pouvoir d'arrêt entre l'énergie incidente ( $E_0$ ) et l'énergie ( $E_0 - \Delta E|_{E_0}$ ).

Donc, avant collision, l'énergie du projectile à la profondeur (X) est:

$$E(X) = E_0 - X \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \dots\dots\dots (II.12)$$

Après diffusion, l'énergie de la particule est [K.E(x)] où (K) est le facteur cinématique.

Le pouvoir d'arrêt du matériau est alors :

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \dots\dots\dots (II.13)$$

A la sortie de l'échantillon, la particule perd une nouvelle quantité d'énergie telle que l'énergie détectée soit :

$$E_1(x) = K.E(x) - \frac{X}{|\cos \theta|} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \dots\dots\dots (II.14)$$

$\theta$  est l'angle de diffusion

La différence d'énergie  $\Delta E = KE_0 - E_1(\Delta x)$  entre la particule diffusée à la surface et celle diffusée à la profondeur ( $\Delta x$ ) permet d'établir une échelle en profondeur. Cette différence ( $\Delta E$ ) permettra d'accéder au profil de concentration dans l'échantillon.

$$\Delta E = KE_0 - E_1(\Delta x) \dots \dots \dots \text{(II.15)}$$

$$\Delta E = KE_0 - KE_0 + \Delta x \left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] \dots \dots \dots \text{(II.16)}$$

$$\Delta E = \left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] \Delta x \dots \dots \dots \text{(II.17)}$$

$$\Delta E = [S] \Delta x \dots \dots \dots \text{(II.18)}$$

[S] est défini comme étant le facteur de perte d'énergie de Rétrodiffusion ou pouvoir d'arrêt.

$$[S] = K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \dots \dots \dots \text{(II.19)}$$

Donc [S] est d'autant plus grand qu'on évolue en épaisseur, et la résolution en épaisseur ( $\Delta x$ ) est donnée par:

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{[S]} \dots \dots \dots \text{(II.20)}$$

Ce qui implique que l'énergie du spectre gaussien peut être aussi convertie en une échelle des épaisseurs. Cette perte d'énergie ( $\Delta E$ ) subit par les particules rétrodiffusées depuis la surface à une profondeur (X) est appelée aussi «perte d'énergie spécifique»:

$$\Delta E = [\xi] N.X \dots \dots \dots \text{(II.21)}$$

$[\xi]$  est toujours le facteur du pouvoir d'arrêt

N est la densité atomique.

### **II.2.3.4 dispersion en énergie**

Cette grandeur renseigne sur les fluctuations statistiques de la perte d'énergie d'une particule en mouvement dans un solide. Elle traduit les limitations de la technique en termes de résolution en masse et en profondeur. En effet, des particules incidentes identiques n'ont pas toutes la même énergie après avoir traversé la même distance. C'est le phénomène de dispersion d'énergie ou "straggling". Comme la RBS repose sur la mesure de l'énergie après rétrodiffusion, chaque incertitude sur cette grandeur entraîne une réduction sur la précision de détection des éléments dans la cible.

### **II.2.3.5. Détermination de la nature des éléments (composition chimique)**

A partir d'un spectre RBS et après calibrage, on peut déterminer la nature de chaque pic en utilisant le facteur cinématique défini précédemment. Chaque élément a une valeur du facteur cinématique bien donné qui dépend de la masse de l'élément implanté, l'angle de rétrodiffusion ( $\theta$ ) et la masse d'ion  $\text{He}^+$  ( $\alpha$ ). D'autres paramètres sont fixés pour une même manipulation.

Comme l'énergie de surface  $E_1$  pour chaque pic est bien déterminée sur le spectre RBS et l'énergie initiale des ions incidents  $\alpha$   $E_{1,0}$  est connue aussi, on peut facilement déduire la valeur de  $K(M_2)$  et par conséquent, remonter à la masse  $M_2$  qui vérifie cette relation.

### **II.2.3.6. Signal du spectre RBS**

La hauteur de signal du spectre RBS est donnée par la relation suivante :

$$H_{dopant}(E_n^{out}) = \frac{\sigma_{dopant}(E_n^{in}) [\varepsilon(E_0)]_{Substrat}^{Substrat} \varepsilon(K_{As} E_n^{in}) N_{dopant}(x)}{\sigma_{Substrat}(E_0) [\varepsilon(E_n^{in})]_{dopant}^{Substrat} \varepsilon(E_n^{out}) N_{Substrat}} H_{Substrat}(E_0) \dots \dots \dots \text{(II.22)}$$

avec  $\sigma$  section efficace différentielle,  $Q$  : nombre total des particules incidentes,  $\Omega$  : angle solide de détection,  $N_{substrat}$  : concentration volumique du substrat,  $N_{dopant}$  : concentration volumique du dopant

### **II.2.3.7. Détermination de la concentration de l'élément implanté**

Le calcul de la concentration d'une impureté A dans un substrat S est effectué à partir du spectre RBS. Comme il est montré sur la figure II.11

$$(Nt)_A = \frac{A_A}{H_S} \cdot \frac{\sigma_S(E_0)}{\sigma_A(E_0)} \frac{\Gamma}{[\varepsilon_0]_S} \dots \dots \dots \text{(II.23)}$$

$A_A$  est l'aire du pic (le nombre des ions  $\alpha$  rétrodiffusés par l'élément A),  $H_S$  représente le rendement du substrat en surface.  $\sigma_S(E_0)$  est la section efficace de diffusion du substrat et  $\sigma_A(E)$  est la section efficace de diffusion du dopant.  $\Gamma$  Représente la pente de conversion obtenue lors de la calibration de la chaîne de détection.

La limite de détection de la technique RBS est estimée pour une énergie incidente de 2MeV par la relation suivante:

$$(Nt)_i = \left[ \frac{Z(\text{substrat})}{Z(\text{dopant})} \right]^2 \times 10^{14} \text{ atome / cm}^2 \dots\dots\dots (\text{II.24})$$

Cette équation donne la valeur minimale de détection égale à  $10^{12}$  atomes/cm<sup>2</sup> pour  $Z(\text{dopant}) > Z(\text{substrat})$ .

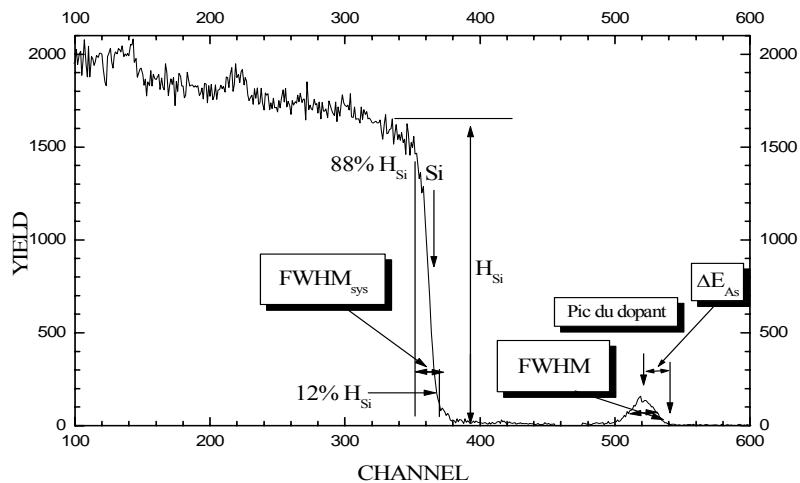


Figure II.11. Spectre de rétrodiffusion RBS en mode Random de silicium implanté à l'arsenic.

**II.2.3.8. Parcours projeté**

La technique RBS permet de déterminer le parcours projeté d'ions implantés dont nous avons parlé précédemment. Ce parcours est donné par:

$$R_p = \frac{\Delta E}{N_s [\epsilon_0]_{\text{dopant}}^{\text{Substrat}}} \dots\dots\dots (\text{II.25})$$

où  $N_s$  est la densité atomique du substrat (at./cm<sup>3</sup>).  $\Delta E$  représente la variation associée à l'impureté convertie en énergie, cette variation étant due à la perte d'énergie dans le substrat, (voir Figure II.11).  $[\epsilon_0]_{\text{dopant}}^{\text{Substrat}}$  est la section efficace d'arrêt du dopant dans le substrat.

**II.2.3.9. Déviation standard  $\Delta R_p$**

La déviation standard dans  $R_p$  est donnée par :

$$\Delta R_p = FWHM(\text{corrigée}) / (2.355 N_s [\epsilon_0]_{\text{dopant}}^{\text{Substrat}}) \dots\dots\dots (II.26)$$

FWHM étant la largeur à mi-hauteur du pic du dopant.

Cette valeur (FWHM) doit être corrigée à cause du phénomène de straggling (dispersion) de l'énergie. Cette correction tient compte de la résolution en énergie du système et la dispersion d'énergie des projectiles. La résolution en énergie du système est calculée à partir de la différence d'énergie dans le spectre du substrat. En considérant les hauteurs du spectre à 12 % et 88 % (voir Figure II.12). La dispersion en énergie du projectile est calculée à partir de l'équation de Bohr (Equation II.19).

La correction dans la largeur à mi-hauteur est donnée par :

$$FWHM(\text{Corrigé}) = \sqrt{FWHM^2 - FWHM_{\text{SYS}}^2 - \Omega_B^2} \dots\dots\dots (II.27)$$

**II.2.4. Profil de concentration des ions implantés en profondeur de la cible**

Les spectres fournis par RBS sont formés par le rendement en ordonnées et l'énergie (ou canaux) en abscisses (voir par exemple le cas de la figure II.11). Or, en ce qui concerne l'étude du profil d'implantation, il est plus commode d'avoir la concentration du dopant (en ordonnées) et la profondeur de sa pénétration dans la cible (en abscisses). Pour aboutir à cette transformation, on est appelé à faire un traitement du signal RBS en utilisant une procédure d'échantillonnage. C'est à dire diviser l'échantillon en plusieurs sous-couches d'épaisseur constant  $\Delta x$ . L'épaisseur  $\Delta x$  est choisie de telle façon que la variation de la perte d'énergie  $dE/dx$  demeure constante dans la sous couche (Figure II.12).

L'énergie de deux sous couches successives est donnée par la relation suivante :

$$E_{n+1}^{in} = E_n^{in} - \frac{\Delta x}{\cos(\theta_1)} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_n^{in}} \dots\dots\dots (II.28)$$

Avec  $\Delta x/\cos(\theta_1)$  étant le parcours effectif de l'ion incident.



Cette relation permet de connaître l'énergie de l'ion incident dans chaque sous couche avant son rétrodiffusion. Mais l'énergie de l'ion après rétrodiffusion est réduite par un facteur K (Facteur Cinématique) tout le long de son parcours de sortie. La perte d'énergie  $dE/dx$  est évaluée par l'énergie locale dans chaque sous-couche et le parcours de sortie  $\Delta x/\cos(\theta_2)$ . Les particules rétrodiffusées dans chaque sou couche ont des énergies  $E_1^{out}, E_2^{out}, \dots, E_n^{out}, etc \dots$ .  $E_n^{out}$  est l'énergie des particules rétrodiffusées dans la n<sup>eme</sup> sous couche, donc :

$$E_1^{out} = KE_1^{in} - \frac{\Delta x}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_1^{in}} \dots \dots \dots (II.29)$$

L'énergie  $E_2^{out}$  de la particule rétrodiffusées après avoir traversé deux sous couches est :

$$E_2^{out} = \left( KE_2^{in} - \frac{\Delta x}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_2^{in}} \right) - \frac{\Delta x}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{(E)} \dots \dots \dots (II.30)$$

Le terme entre parenthèse représente l'énergie entre les sous-couches 1 et 2.

$$E_n^{out} = \left( \left( KE_n^{in} - \frac{\Delta x}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_n^{in}} \right) - \frac{\Delta x}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{(E)} \right) - \frac{\Delta x}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} - \dots \dots \dots (II.31)$$

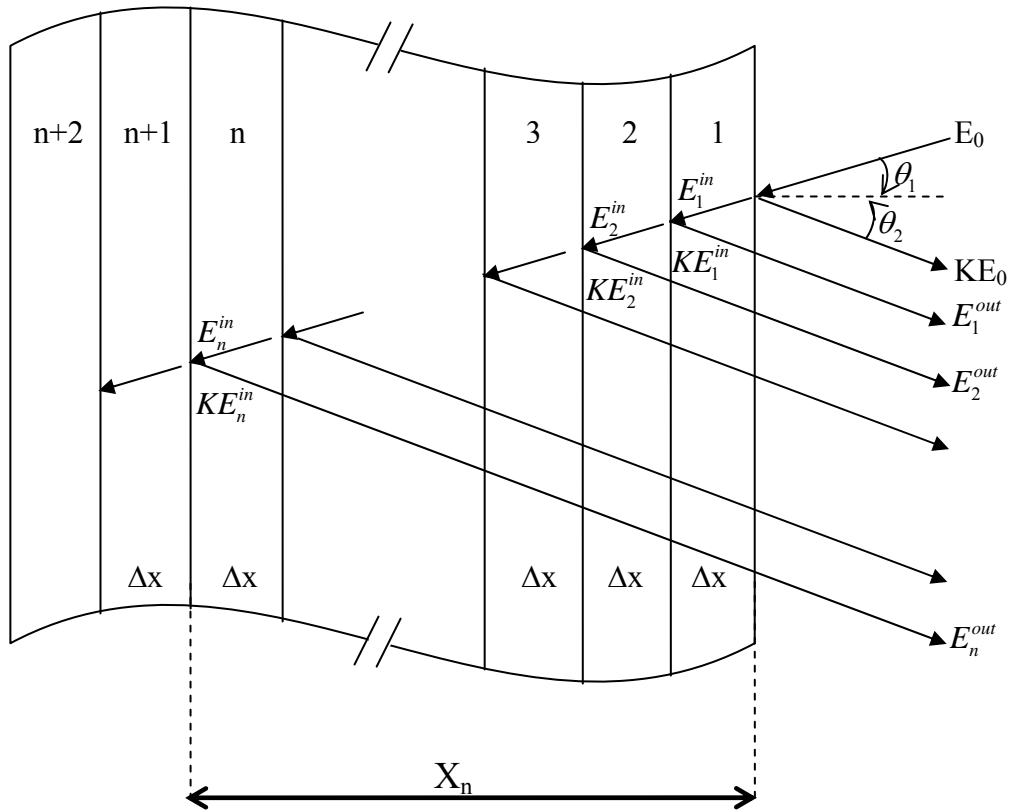


Figure II.12. Présentation de la méthode itérative de calcul de l'énergie après rétrodiffusion.

### II.2.4.1. Application aux couches minces

Les spectres énergétiques (RBS) représente le nombre de particules rétrodiffusées sous un angle ( $\theta$ ) en fonction de l'énergie. La hauteur du spectre relatif à l'énergie ( $E_i$ ) est reliée à l'intervalle énergétique ( $\delta E$ ) par canal par une relation directe:

$$H_i = \sigma(E_i) \Omega Q \cdot \frac{\delta E}{[\xi] \cos \theta} \dots \dots \dots (II.32)$$

$\sigma(E_i)$  est la section efficace différentielle pour l'énergie ( $E_i$ ).

Pour un échantillon contenant deux éléments (A) et (B) (Figure II.13) , la hauteur des spectres énergétique RBS est la superposition des deux contributions :

$$H = H_A + H_B \dots \dots \dots (II.33)$$

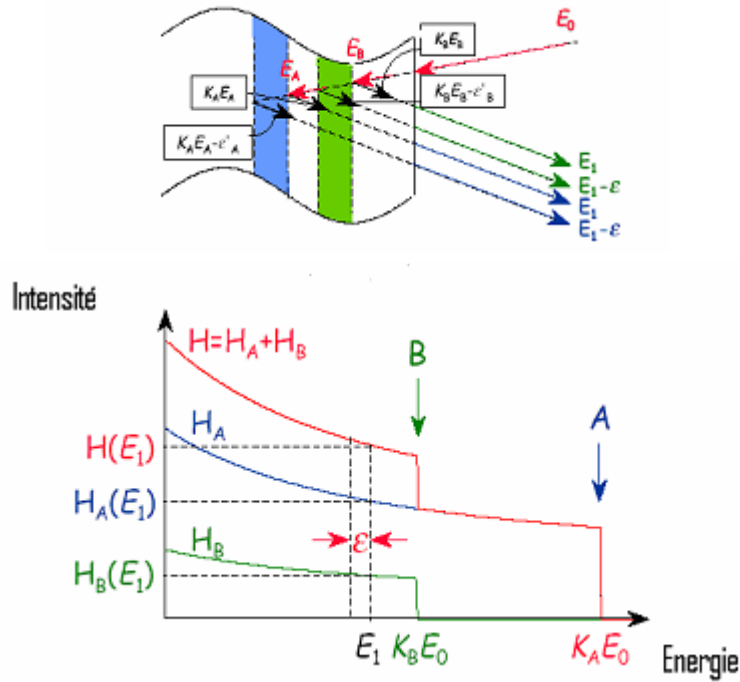


Figure II.13. Signal RBS d'une cible AB

A proximité de la surface, on a :

$$H_A = \delta_A \cdot \Omega \cdot Q \cdot m \cdot \frac{\delta E}{[\varepsilon]_A^{AB} \cos \theta_1} \dots \dots \dots (II.34)$$

$$H_B = \delta_B \cdot \Omega \cdot Q \cdot n \cdot \frac{\delta E}{[\varepsilon]_B^{AB} \cos \theta_1} \dots \dots \dots (II.35)$$

Où :

( $\theta_1$ ) est l'angle intérieur entre la normale à la surface et le trajet du faisceau incident.

(m) et (n) sont les concentrations atomiques relatives de chaque élément. Pour chaque élément on donne dans l'approximation en surface :

$$[\varepsilon_0]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \cdot \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \cdot \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \dots \dots \dots (II.36)$$

$$[\varepsilon_0]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos \theta_1} \cdot \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \cdot \varepsilon^{AB}(K_B E_0) \dots \dots \dots (II.37)$$

( $\theta_2$ ) est l'angle intérieur entre la normale à la surface et le trajet du faisceau rétrodiffusé.

En supposant qu'on a une additivité linéaire du pouvoir d'arrêt, les valeurs de  $[\varepsilon]^{AB}$  sont déterminées par la loi de Bragg :

$$[\mathcal{E}]^{AB} = m.\mathcal{E}^A + n.\mathcal{E}^B \dots\dots\dots (II.38)$$

Les relations (II.29) et (II.30) montrent que la rétrodiffusion des particules sur un échantillon composé de deux éléments donne immédiatement sa stœchiométrie :

$$\frac{m}{n} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \frac{\delta_B}{\delta_A} \cdot \frac{[\mathcal{E}]_A^{AB}}{[\mathcal{E}]_B^{AB}} \dots\dots\dots (II.39)$$

#### **II.2.4.2. Mesure de l'épaisseur d'une couche**

La RBS est une technique largement utilisée dans l'étude de l'interdiffusion dans les films minces et des contacts M/Si. Il est donc impératif de connaître l'épaisseur de la couche croissante à l'interface.

Les relations (II.24), (II.36), (II.37) et (II.38) permettent, à partir de la perte d'énergie mesurée, de donner l'épaisseur du film :

$$X = \frac{\Delta E}{[\mathcal{E}]_A^{AB} N_A} = \frac{\Delta E}{[\mathcal{E}]_B^{AB} N_B} \dots\dots\dots (II.40)$$

#### **II.2.4.3. Sensibilité et limite de la technique RBS**

La technique RBS permet de déterminer les profils de concentration dans les films minces

L'analyse par RBS est rapide et non destructive. Elle a une meilleure résolution pour les éléments lourds jusqu'à 0.1% atomique à cause de la dépendance en  $(Z)^2$  de la section efficace.

La limite de cette méthode est imposée par la pulvérisation. En effet, lorsqu'une partie des atomes de la cible, ayant subi des collisions en cascades provoquées par l'impact des particules incidentes, acquiert une énergie suffisante pour s'échapper du solide, il se produit un processus d'érosion qui marque la limite de sensibilité.

#### **II.2.5. Simulation des spectres RBS**

On peut décrire un spectre RBS simple d'une manière qualitative à partir de la largeur et la hauteur des pics constituant ce spectre, ce qui conduit directement aux masses surfaciques et aux concentrations atomiques. Alors que dans le cas des spectres complexes, on utilise des méthodes arithmétiques permettant d'établir un spectre théorique coïncidant avec le

spectre expérimental et, par conséquent correspondant aux constituants de l'échantillon. Pour déterminer le spectre théorique, on utilise l'algorithme de simulation inclus dans le programme «RUMP», développé à l'université Cornell (New York) [71]. Cet algorithme se base sur les critères suivants :

- ✓ on suppose que l'échantillon est constitué de plusieurs couches, et chaque couche se subdivise en un nombre appréciable de sous-couches, de composition constante, qui présentent une fonction de perte d'énergie bien définie,
- ✓ le facteur cinématique (K) et le facteur de perte d'énergie (S) permettent de connaître l'intervalle énergétique dans lequel se trouve la crête de l'élément.

Le spectre simulé s'obtient par superposition des contributions de chaque élément dans chaque sous-couche.

La qualité de la simulation dépend principalement de l'évaluation de la perte d'énergie dans une sous-couche et de l'interpolation finale du spectre.

La perte d'énergie est calculée par un développement de Taylor limité au troisième ordre, en appliquant la loi de Bragg d'additivité de sections efficaces de freinage pour un milieu composé.

Les mesures expérimentales des spectres RBS ont été réalisées sur un accélérateur d'ions de type Van de Graff horizontal. On a utilisé un faisceau incident monoénergétique de particules chargées He<sup>+</sup> (alpha) d'énergie 2MeV. Les particules rétrodiffusées ont été détectées sous un angle de 170°.

### **II.3.1. la Microscopie électronique en transmission (MET)**

L'utilisation d'un microscope électronique à transmission permet une observation directe de l'échantillon, ou il y a formation de composés. La microscopie à haute résolution (grandissement de l'ordre de 10<sup>6</sup>) permet d'observation des structures de taille nanométrique dans l'échantillon. La visualisation en profondeur de telles nanostructures est rendue possible grâce à des observations en coupe transversales [72].

Les observation MET ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à transmission à haute résolution de marque topcon EM002B opérant avec une tension d'accélération correspond à une longueur d'onde des électrons accélérés dans la colonne  $\lambda_e=0.0251 \text{ \AA}$  et une résolution spatiale maximale de 1,8 Å, Comme tous les microscopes électroniques, il est constitué de trois systèmes principaux (Figure II.14)

- la colonne optique électronique, qui regroupe les éléments nécessaires à la production du faisceau d'électrons (canon à électrons), sa focalisation (les

lentilles électromagnétiques) et à son observation (écran fluorescent);

- le système de vide maintenu entre  $10^{-6}$  et  $10^{-7}$  mbar pour plusieurs raisons: 1) éviter que les électrons ne soient défocalisés, et ne perdent leur énergie au cours des collision avec la matière, 2) éviter les décharges entre anode et cathode qui réduiraient la durée du filament et 3) éviter l'oxydation et la contamination de l'échantillon; et les éléments électroniques de mesure (détecteurs de rayons X ...).

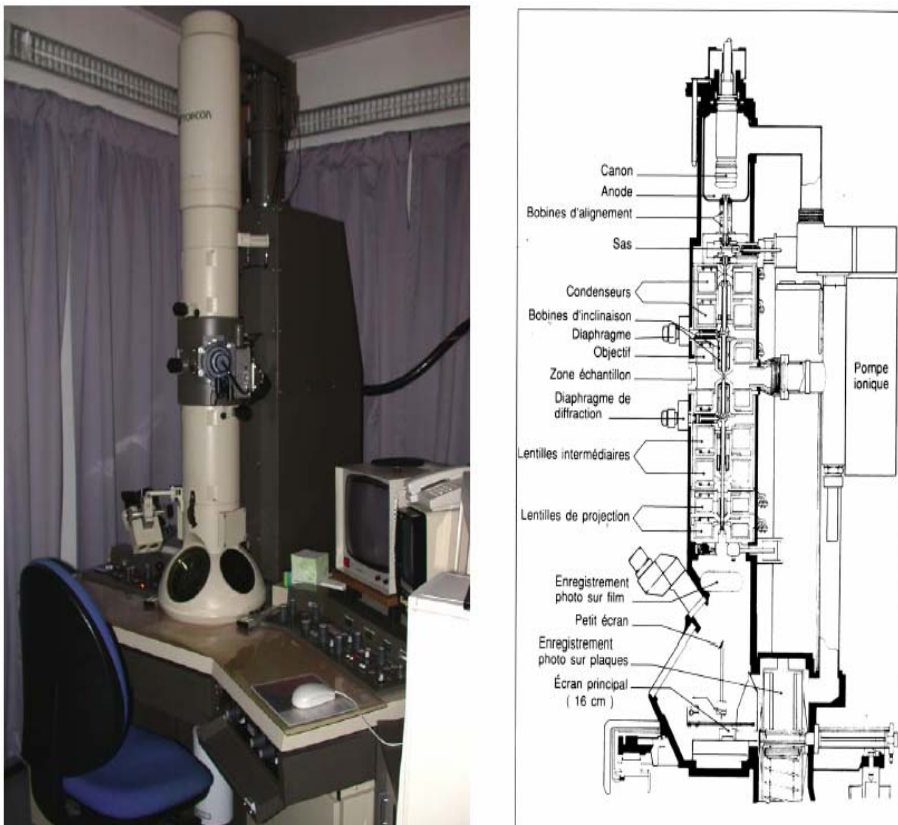


Figure II.14. Microscopie électronique à transmission (MET)

### **II.3.2. Préparation des échantillons pour observation MET**

Pour pouvoir réaliser des observations MET, il est nécessaire de préparer des lames minces en coupe transversales des échantillons qui doivent être transparentes aux électrons. La préparation des lames à été faite par une polissage mécanique en utilisant un tripode (Figure.II.15) (technique du tripode [73]).

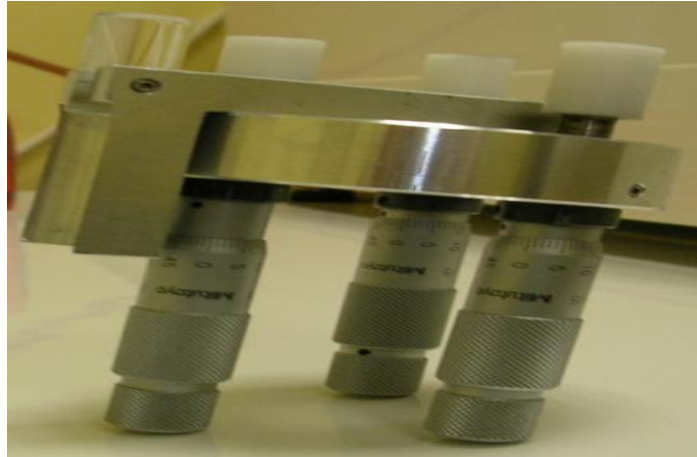


Figure II.15. Tripode utilisé pour la préparation des lames pour observation TEM

Chaque lame, initialement mise sous forme de sandwich (Figure II.16) formé de deux parties de l'échantillon collées entre elles, à été polie des deux cotés..

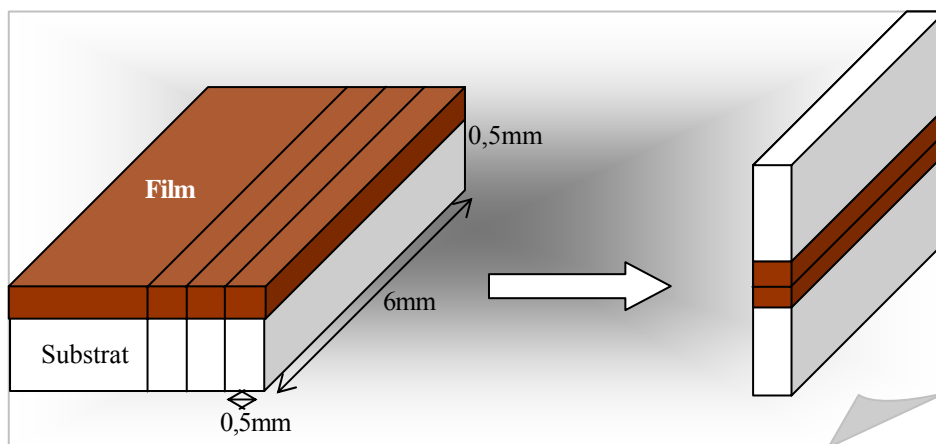


Figure II.16. Préparation des sandwiches pour observations TEM en coupes transversales

Pour la rendre observable au MET à transmission, la lame à été soumise ensuite à un amincissement de finalisation très fin à l'aide d'un amincisseur utilisant un faisceau d'ions d'hélium d'énergie 1-6 KeV.

## *Chapitre III*

*Résultats expérimentaux de l'étude*

*des nanocristaux ZnTe formés dans SiO<sub>2</sub>*



L'étude réalisée a travail concerne principalement la caractérisation des couches SiO<sub>2</sub> (250 nm d'épaisseur) implantés Zn et Te par la diffraction des rayons X en incidence rasante et la spectrométrie RBS. Les observations directes à l'aide de la microscopie électronique à transmission en coupes transversales permettent de confirmer la formation du composé semi-conducteur nanométrique ZnTe et de comparer les valeurs de la taille des NCs ZnTe.

### ***I. Echantillon implantés non recuits***

#### **I.1. Analyse par DRX**

Le spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante de l'échantillon SiO<sub>2</sub>/Si implanté par des ions Zn et Te avec la dose  $0,5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> est donné par la figure III.1. Sur ce spectre, on remarque, que les pics de diffraction situés à  $2\theta=27,075^\circ$  ;  $2\theta=34,875^\circ$  et  $2\theta=66,225^\circ$  ;  $2\theta=67,925$  sont des raies caractéristique des plans (101) ; (102) ; (210) et (211) respectivement du composé binaire ZnTe de structure hexagonal .d'autres pics localisés à  $2\theta=25,325^\circ$  ;  $2\theta=29,275^\circ$  et à  $2\theta=41,325$  ;  $2\theta=60,925^\circ$  sont associés respectivement aux plans (111) ; (200) ; (220) et (400) du même composé ZnTe mais de structure cubique. Ces résultats mettent en évidence la formation du composé ZnTe durant même l'implantation ionique sous forme de deux phases de structures différentes (hexagonal et cubique). Aussi, il est intéressant de remarque la présence de pics de diffraction X relatifs aux précipités de chacun des deux éléments implantés Te et Zn. Les pics enregistrés à  $2\theta=37,325$  ;  $2\theta=52,375$  et à  $2\theta=57,225$  ;  $2\theta=67,925^\circ$  sont identifiés aux plans de diffraction (102) ; (103) ; (202) et (203) du tellure. Le pic (101) du zinc précipité apparaît pour  $2\theta=43,125^\circ$ . La précipitation d'une certain quantité des éléments Te et Zn dans la matrice SiO<sub>2</sub> montre que la formation des NCs du composé semiconducteur ZnTe est incomplète. La dépouillement du spectre DRX est réalisé se basant sur les fiches ASTM N° :19-1482 et 15-0746 pour ZnTe,36-1452 pour Te et 04-0831 pour Zn. L'analyse des intensités des pics de diffraction permet de noter une certain orientation privilégiée des nanoparticules ZnTe suivant le plan (102) dans le cas de la structure hexagonal.

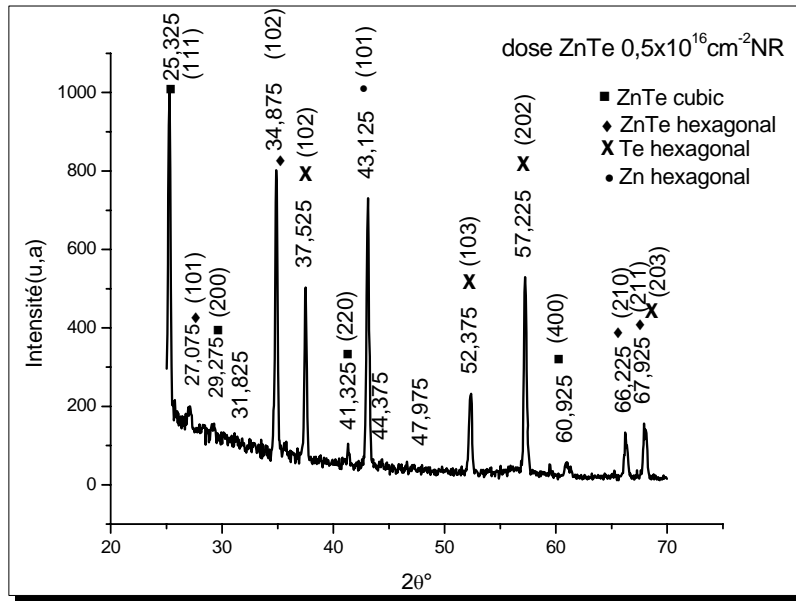


Figure III.1. Spectre DRX en incidence rasant de l'échantillon D<sub>1</sub> implanté à faible dose ( $D_1=0,5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) et non recuit

La figure III.2 représente le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon SiO<sub>2</sub>/Si (111) implanté par des ions Zn et Te avec la dose  $2,9 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (D<sub>2</sub>). Sur ce spectre, on remarque la présence des pics situés à  $2\theta=27,125^\circ$  ;  $2\theta=34,925^\circ$  ;  $2\theta=41,825^\circ$  et à  $2\theta=44,625^\circ$  ;  $2\theta=66,275^\circ$  ;  $2\theta=67,975^\circ$  relatifs aux réflexions (101),(102),(110),(103), (210),(211) de ZnTe hexagonal. On remarque aussi la présence de pics additifs à  $2\theta=25,325^\circ$  (111) le plus intense et à  $2\theta=29,075^\circ$  (200),  $2\theta=41,825^\circ$  (220),  $2\theta=61,075^\circ$ (400). Comme pour la dose D<sub>1</sub>, ces pics sont attribués au composé ZnTe cubique. En plus il y a des pics caractéristiques des précipité de Te et Zn situés à  $2\theta = 37,525^\circ$  (102) ;  $2\theta=46,025^\circ$ (003) ;  $2\theta=52,325^\circ$ (103), et à  $2\theta = 57,225^\circ$ (202) ;  $2\theta=67,975^\circ$ (203) pour Te et à  $2\theta=43.125^\circ$ (101) ;  $2\theta=54,225^\circ$ (102) pour Zn. On constate donc que l'accroissement de la dose des ions implantés Zn et Te conduit aussi à la formation de composé binaire ZnTe et à la précipitation des deux éléments Zn et Te. Ceci attest. Que la formation des NCs ZnTe demeure incomplète

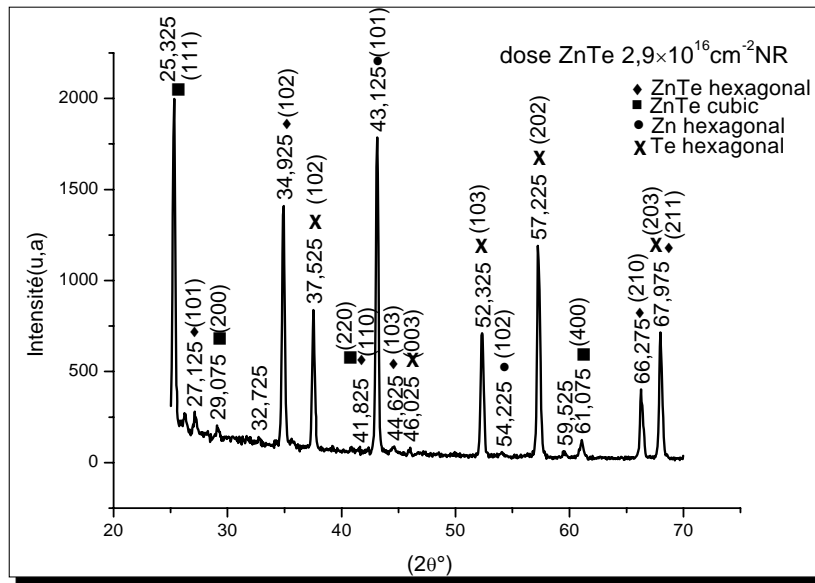


Figure III.2. Spectre DRX en incidence rasant de l'échantillon D<sub>2</sub> implanté à forte dose ( $D_2=2.9 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ) et non recuit

⌞

✚ Le spectre de diffraction X en incidence rasante de l'échantillon D<sub>3</sub> implanté avec la forte  $4,5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$  est trace sur la figure III.3. Globalement, il est comparable aux spectres des deux échantillons D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> puisque les raies qui apparaissent sont toujours relative au composé formé ZnTe et aux deux précipités Te et Zn. il est donc évident que plus la dose d'implantation augmente plus la quantité du composé formé ZnTe est importante. On constate que le nombre des pics de diffraction associés au composé ZnTe augmente au fur et à mesure que la dose d'implantation augmente.

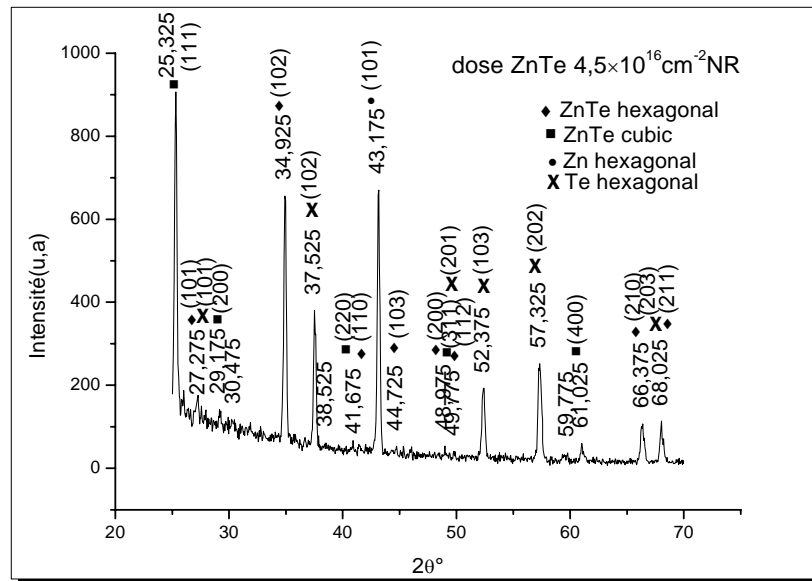


Figure III.3. Spectre DRX en incidence rasant de l'échantillon D<sub>3</sub> implanté à forte dose (D<sub>3</sub>=4.5x10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>) et non recuit

**➤ Calcul des tailles des nanoparticules formé ZnTe dans la matrice SiO<sub>2</sub>**

Les différentes tailles des nanoparticules ZnTe sont déterminées en utilisant la formule de Scherrer [35.36] :

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \dots\dots\dots (III.1)$$

Où :

d :diamètre moyen des cristallites.

λ :longueur d'onde des rayons X utilisés.

β : Largeur à mi-hauteur mesurée en radian pour chaque pic de diffraction (FWMH).

θ : angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

A partir du spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante, on peut estimer les tailles moyennes des nanoparticules. On peut calculée les erreurs sur la taille moyenne des nanoparticules à l'aide de l'approche approximative de l'écart quadratique σ en utilisant la suivante :

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - x_m)^2}{N - 1} \dots\dots\dots (III.2)$$

N représente le nombre de mesure  $x_i$ , et  $x_m$  est la valeur moyenne des mesures.

En simplifiant cette relation, on obtient l'expression finale de  $\sigma$  suivante :

$$\sigma^2 = \frac{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{N(N-1)} \dots\dots\dots (III.3)$$

Donc, le calcul des erreurs  $\sigma = \Delta d$  sur la taille moyenne des nanoparticules ZnTe formées est basé sur la relation (III.3). La taille moyenne des nanoparticules donc est  $d \pm \Delta d$

Les résultats de calcul obtenus sont reportés dans le tableau III.1 suivant :

<b>Echantillon</b> <b>D<sub>1</sub></b>	2θ (°)	25,325	27,075	29,275	34,875	41,325	60,925	66,225	67,925	
	FWMH (°)	0,2959	0,2845	0,3165	0,2010	0,9730	0,5628	0,3013	0,3302	
	d (nm)	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>27</b>	<b>43</b>	<b>9</b>	<b>17</b>	<b>33</b>	<b>30</b>	
<b>Echantillon</b> <b>D<sub>2</sub></b>	2θ (°)	25,325	27,125	29,075	34,925	41,625	44,825	66,275	67,975	
	FWMH (°)	0,2567	0,2967	0,2871	0,2294	0,2030	0,6209	0,2880	0,2687	
	d (nm)	<b>33</b>	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>38</b>	<b>43</b>	<b>14</b>	<b>34</b>	<b>37</b>	
<b>Echantillon</b> <b>D<sub>3</sub></b>	2θ (°)	25,325	27,175	29,175	34,925	41,625	48,075	49,775	66,375	68,025
	FWMH (°)	0,2974	0,3016	0,1911	0,2201	0,1838	0,3252	0,1838	0,3314	0,4799
	d (nm)	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>45</b>	<b>39</b>	<b>48</b>	<b>28</b>	<b>49</b>	<b>30</b>	<b>35</b>

Tableau III.1. Valeurs obtenues des tailles des nanoparticules ZnTe pour les trois doses d'implantation D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> et D<sub>3</sub>.

D'après ce tableau on s'aperçoit que :

Pour l'échantillon D<sub>1</sub> implanté avec la dose  $0,5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> : la taille moyenne comprises entre 9 nm et 43 nm pour les différentes directions de diffraction considérées (plans d'orientation de ZnTe). La taille moyenne (diamètre moyen) des nanoparticules ZnTe est  $d = 27 \pm 9$  nm.

- ✓ Pour l'échantillon D<sub>2</sub> implanté avec la dose  $2,9 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, la taille des nanoparticules ZnTe varie entre 14 nm et 43 nm. Leur diamètre moyenne est des est  $32 \pm 10$  nm.

- ✓ Pour l'échantillon D<sub>3</sub> implanté avec la dose  $4,5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. La taille est comprise entre 27 nm et 49 nm. Le diamètre moyen est des nanoparticules dans ce cas est  $d=36 \pm 15$  nm.

Il ressort de ces résultats préliminaires déduits des analyses par DRX que, indépendamment de la dose d'implantation, le composé ZnTe formé possède des tailles nanométriques qui peuvent leur conférer des applications technologiques diverses dans le domaine de la nanotechnologie. On remarque aussi que la taille des nanoparticules ZnTe augmente avec la dose d'implantation. La formation et la croissance de nanoparticules suscitent un intérêt scientifique toujours d'actualité quant à la compréhension des différents mécanismes dominants responsables de ces phénomènes [40]. Les principaux mécanismes qui gouvernent la formation et la croissance des nanoparticules sont de nature thermodynamique et ils sont liés essentiellement au mûrissement d'Oswald (migration-coalescence) et à la décomposition spinodale. Les analyses par la diffraction des rayons X montrent à l'évidence la formation du composé binaire ZnTe indépendamment de la dose d'implantation et sans avoir soumis les échantillons implantés à un quelconque traitement thermique. Cela veut dire que la formation des liaisons chimiques entre les ions  $Zn^{2+}$  et  $Te^{2-}$  est rendue possible pour permettre la synthèse des nanoparticules ZnTe. Cependant, selon le diagramme d'équilibre de phase des deux éléments, Zn et Te (Fig.III.4).

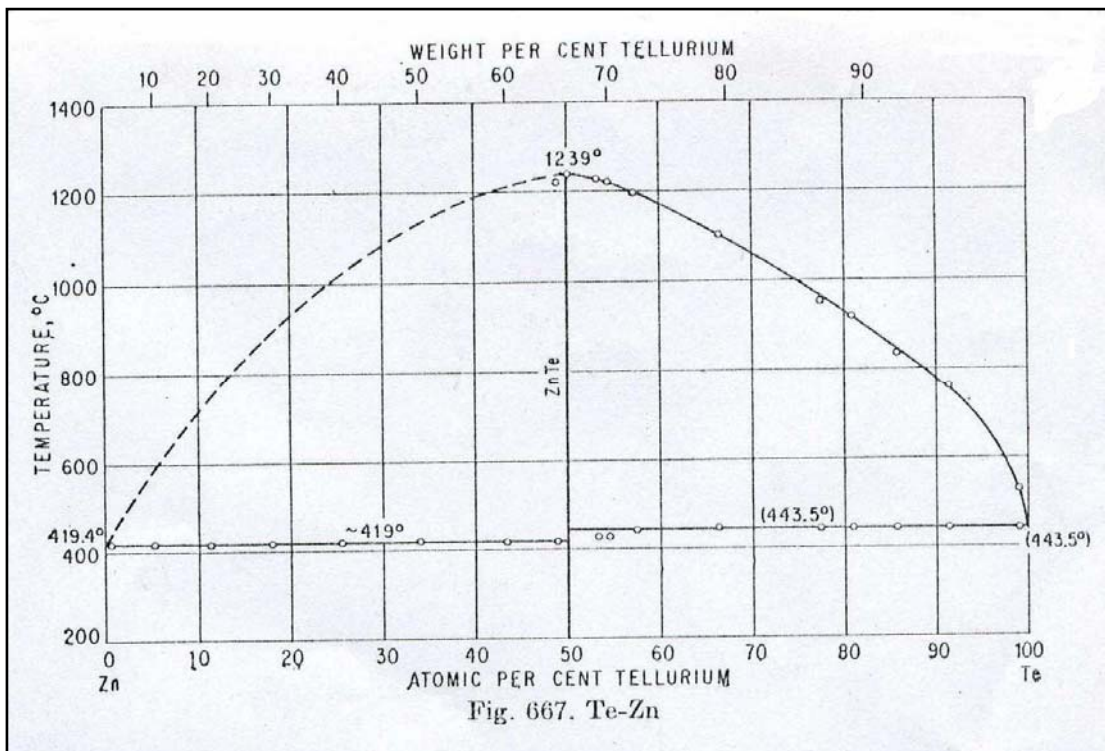


Figure III.4. Diagramme de phase binaire de ZnTe

La réaction chimique entre les deux éléments a lieu après un traitement thermique du mélange Zn et Te à environ 400°C. On note aussi que l'existence du composé ZnTe est mise en évidence sous forme de deux phases hexagonal et cubique (CFC), et il n'y a aucune indication supplémentaire sur la séquence de formation de ces deux phases. Un travail récent réalisé sur la synthèse de nanoparticules ZnTe [74,75] suggère que c'est la phase ZnTe hexagonal qui se forme en premier, puis elle se transforme en phase ZnTe de structure cubique à face centrées. Cette transition de phases des nanoparticules ZnTe peut être due à la corrélation entre la structure et la taille des grains d'une part et les propriétés de surface de ces nanoparticules.

### **III.2. Analyse par RBS**

Les spectres énergétiques RBS des deux échantillons D<sub>2</sub> et D<sub>3</sub> nom recuits et implantés par les deux élément Zn et Te avec une doses d'implantation  $2.9 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  et  $4.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  montrent une bonne séparation en masse de Zn et de Te, ainsi qu'une bonne résolution en profondeur (Figure III.5). Ceci est dû au choix adéquat des l'angles d'incidence et de rétrodiffusion par rapport à la normale à la surface.

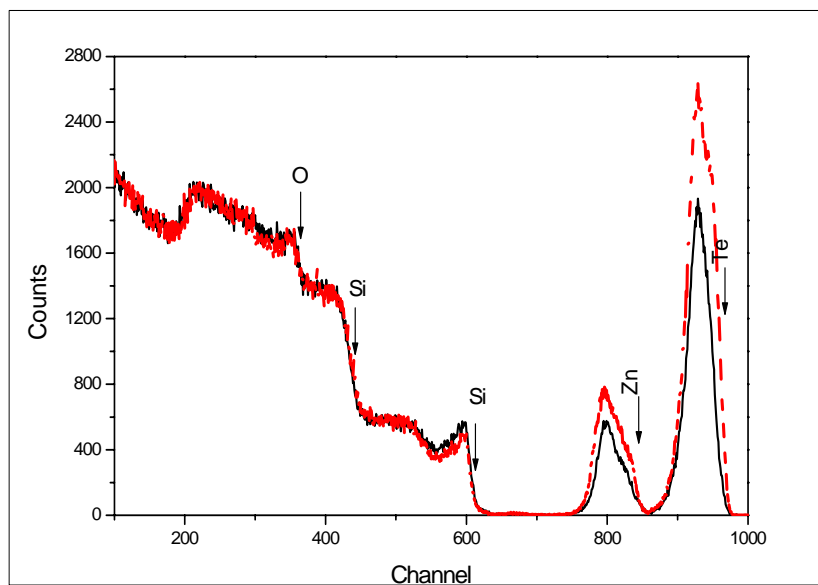


Figure.5. Spectres RBS des échantillons non recuit, implantés à une dose  $2,9 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> (—) et  $4,5 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> (---).

La simulation des spectres RBS à l'aide du programme RUMP [67] montre que Zn et Te sont implantés presque au même endroit, Zn un peu plus profondément ( $\approx 80\text{nm}$ ) que Te ( $\approx 60\text{nm}$ ). Il faut noter que ces valeurs sont très proches des valeurs des deux parcours moyens projetés simulés par SRIM 2003. Les spectres RBS des deux échantillons D<sub>2</sub> et D<sub>3</sub> sont constitués clairement de deux signaux qui sont associés aux deux éléments implantés Zn et Te. Leurs positions énergétiques respectives sont confondues avec les valeurs correspondant à leur localisation en surface des échantillons SiO<sub>2</sub> (Zn, Te)/Si. Ceci confirme donc l'implantation de Zn et Te dans la partie surfacique de SiO<sub>2</sub>. Cependant le spectre ne permet pas de confirmer la formation du composé ZnTe. Deux signaux relatifs au silicium, sont enregistrés à deux positions énergétiques différentes. Le silicium de la couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> apparaît aux hautes énergies et correspond au signal Si à la surface des échantillons. Quant au silicium du substrat monocristallin, il donne un signal RBS moins énergétique et témoigne de sa localisation en profondeur par rapport à la couche SiO<sub>2</sub>. Le dernier signal est le moins énergétique, et il est attribué à l'oxygène du film SiO<sub>2</sub>. Sa largeur énergétique est proportionnelle à l'épaisseur de SiO<sub>2</sub>. Il est évident que les deux spectres donnés sur la figure III.5 se superposent parfaitement sauf que les intensités des signaux Te et Zn augmentent avec la dose d'implantation.

## ***II. Echantillon implantés et recuits***

Le étude de cette partie du mémoire porte sur des échantillons implantés avec une dose moyenne  $D_4=1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et traité thermiquement à deux différentes températures  $T_1=700^\circ\text{C}$  et  $T_2=800^\circ\text{C}$  pour différents temps de maintien variant de 15 minutes à 6 heures. Le choix de cette dose moyenne ( $D_4$ ) est justifié par le fait qu'elle conduit à la formation de nanoparticules ZnTe dont la répartition des tailles est relativement homogène [1]. Les traitements thermiques sont appliqués dans le but de guérir les défauts d'implantation et de favoriser éventuellement la réaction entre les deux éléments implantés Zn et Te.



## II.1. Recuit thermique à 700°C

### III.1.1. Analyse par DRX

La figure III.6 représente le spectre de diffraction X en incidence rasante de l'échantillon SiO<sub>2</sub>/Si (111) implanté Zn et Te avec la dose  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et recuits thermiquement à la température  $T_1=700^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Le dépouillement du spectre montre la co-existence des deux phases hexagonale et cubique de composé formé ZnTe. L'enregistrement de pics de diffraction des précipités des deux éléments implantés Zn et Te confirme que la réaction entre ces éléments est incomplète. On note aussi l'apparition du pic de diffraction des phases (111) du silicium monocristallin pour l'angle  $2\theta=28,425^\circ$ .

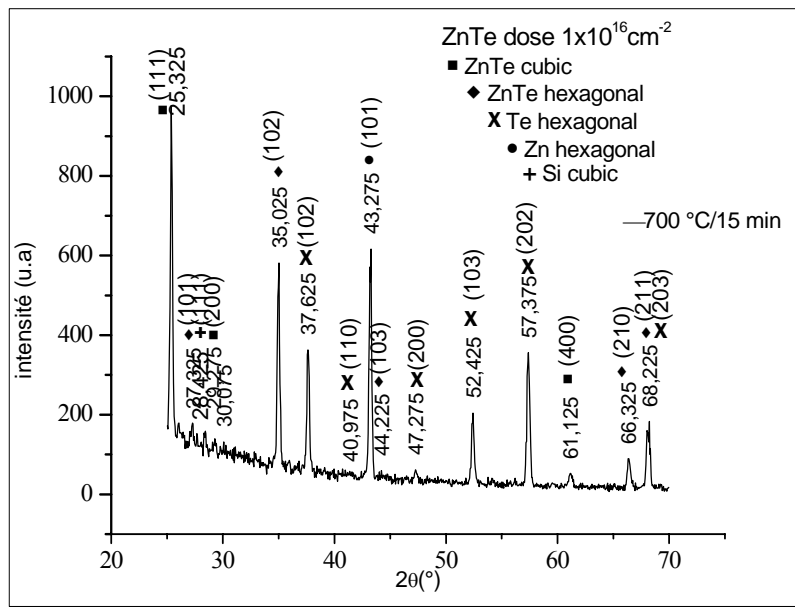


Figure III.6. Spectre DRX en incidence rasante de l'échantillon implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) et recuit à 700°C 15 min

Les spectres de diffraction des rayons X du même échantillon, recuits à la même température mais pour des temps de maintien plus longs, sont donnés sur les figure III.7 et III.8. il est évident de constater que les deux spectres sont comparables au spectre précédent (Fig.III.6) par rapport aux pics qui apparaissent et qui sont toujours associés aux mêmes composés, notamment les deux phases ZnTe et les précipités Zn et Te. On peut par conséquent conclure que le traitement thermique effectué durant des périodes variant de 15 minutes à 1 heure n'affecte pas la nature des composés qui se forment suite à l'implantation successive des ions Zn et Te dans la couche mince SiO<sub>2</sub>.

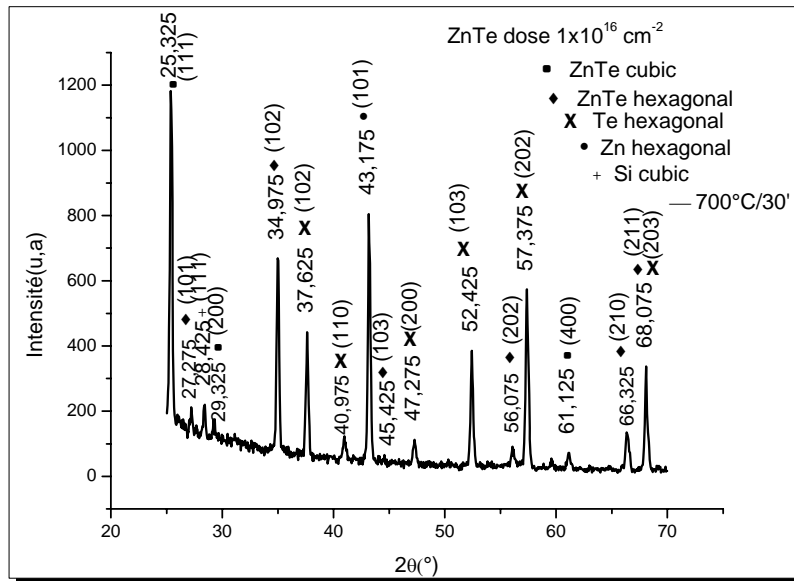


Figure III.7. Spectre DRX en incidence rasante de l'échantillon ZnTe implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^{-2}$ ) et recuit à 700°C /30 min

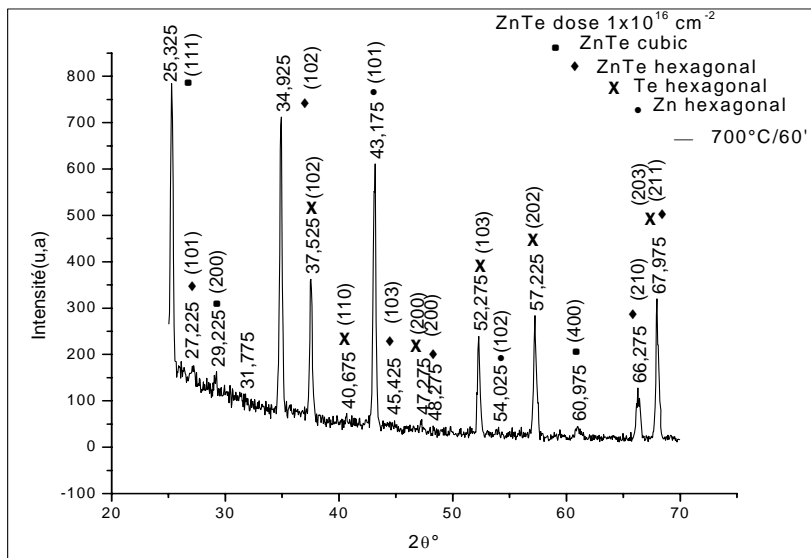


Figure III.8. Spectre DRX en incidence rasante de l'échantillon ZnTe implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^{-2}$ ) et recuit à 700°C /60 min

Par contre, la superposition des trois spectres, donnée sur la figure III.9, laisse observer des changements notables dans les intensités relatives des deux phases ZnTe et des précipités Zn et Te au fur et à mesure que le temps de recuit augmente. En effet, l'analyse des intensités des pics de diffraction X permet de remarquer que le prolongement du recuit a pour effet d'amplifier l'intensité des principaux pics relatifs à la phase ZnTe hexagonal au détriment de celles des pics associés aux deux précipités Zn et Te et à la phase ZnTe de structure cubique.

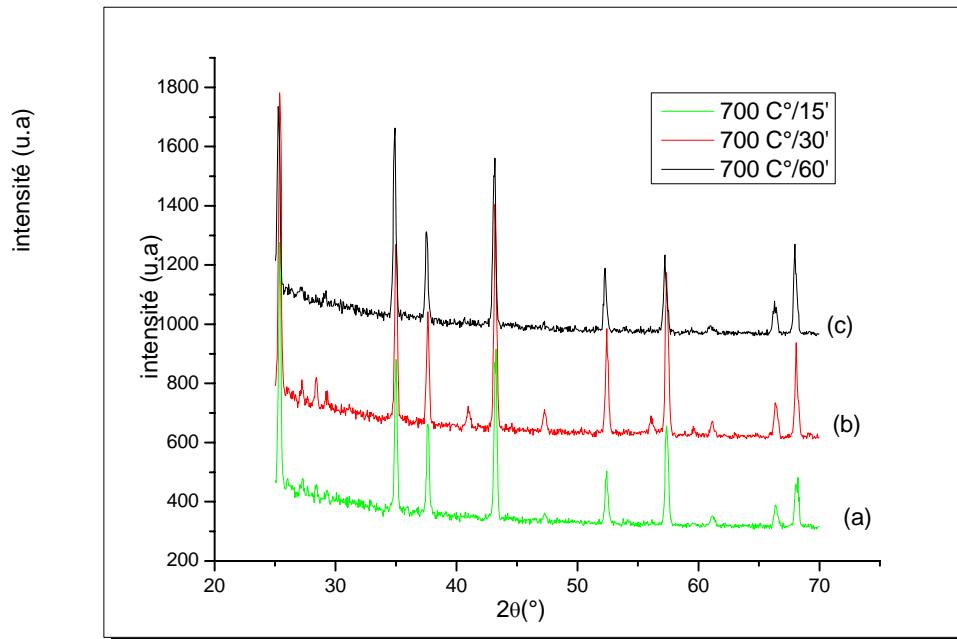


Figure III.9. Spectre DRX en incidence rasante d'échantillons ZnTe implantés à moyenne dose ( $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>-2</sup>) et recuits à 700°C pendant différents temps :

- (a) : 700°C/15 min
- (b) : 700°C/30 min
- (c) : 700°C/60 min

Les résultats peuvent signifier que la quantité de la phase binaire ZnTe de structure hexagonal augmente, c'est-à-dire le maintien du temps du recuit isotherme ( $T_1=700^\circ\text{C}$ ) favorise la croissance de cette phase.

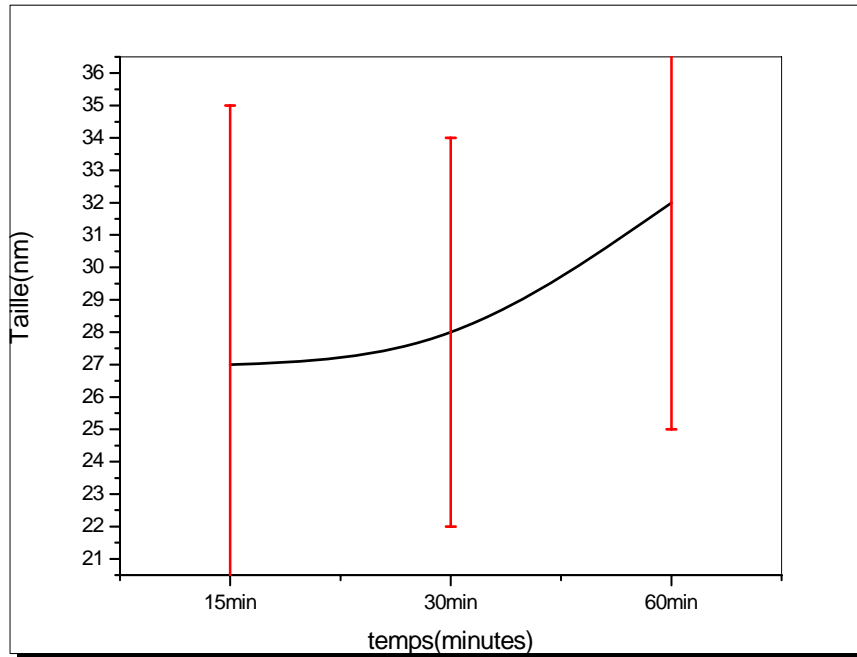
L'évolution de la taille moyenne (diamètre) des nanoparticules formées ZnTe avec le temps de recuits est établie en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics correspondants et en utilisant la relation de Debye Scherrer. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2

<i>Temps(C°)</i>	700									
<i>Echantillon</i>	2θ (°)	25,325	27,225	29,275	35,025	44,225	61,125	66,325	68,225	
<i>D<sub>4</sub>T<sub>1</sub></i>	FWMH (°)	0,2914	0,3422	0,5657	0,2817	0,2223	0,6605	0,2721	0,3763	
<i>t<sub>1</sub>=15min</i>	d (nm)	<b>29</b>	<b>25</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>19</b>	<b>36</b>	<b>26</b>	
<i>Echantillon</i>	2θ (°)	25,325	27,225	29,325	34,975	45,425	56,075	61,125	66,325	68,075
<i>D<sub>4</sub>T<sub>1</sub></i>	FWMH (°)	0,2836	0,3026	0,2533	0,2167	0,3930	0,3486	0,4374	0,3789	0,3017
<i>t<sub>2</sub>=30min</i>	d (nm)	<b>30</b>	<b>28</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>24</b>	<b>27</b>	<b>22</b>	<b>26</b>	<b>33</b>
<i>Echantillon</i>	2θ (°)	25,325	27,225	29,225	34,925	45,425	48,275	60,975	66,275	67,975
<i>D<sub>4</sub>T<sub>1</sub></i>	FWMH (°)	0,3640	0,3219	0,2605	0,2149	0,4221	0,2737	0,2278	0,2855	0,3190
<i>t<sub>3</sub>=60min</i>	d (nm)	<b>23</b>	<b>26</b>	<b>33</b>	<b>40</b>	<b>21</b>	<b>33</b>	<b>42</b>	<b>34</b>	<b>31</b>

Tableau III.2. Résultats de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour les trois échantillons D<sub>4</sub> implantés à moyenne dose 1x10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup> et recuite à T<sub>1</sub>=700C°.

Les valeurs moyennes des dimensions des nanoparticules par rapport aux différentes directions cristallographique, déduites du tableau, sont d=27± 8 nm ,d=28± 6 nm et d=32± 7 nm correspondant aux temps de recuit 15',30' et 60' minutes respectivement. On voit que l'élévation du temps de recuit s'accompagne d'un accroissement dans la taille des nanoparticules ZnTe formées.

La variation de la taille moyenne des NCs ZnTe des échantillons traités à 700°C, déduite des spectres de DRX en incidence rasante en fonction du temps de recuit est rapportée sur la figure III.10. On voit que l'effet apparent du prolongement de la durée du recuit est l'augmentation de la taille des nanoparticules ZnTe formées.



La Figure III.10. Taille moyenne des nanoparticules ZnTe en fonction du recuit effectué à 700°C.

### **III.1.2. Analyse par RBS**

La Figure III.11 montre les spectres énergétiques de rétrodiffusion d'ions He<sup>+</sup> (RBS) de trois échantillons implantés Zn(115KeV) et Te(180KeV) avec la dose  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, non recuit et recuits à la température  $T_1=700^\circ\text{C}$  durant deux temps différents. Les trois tracés RBS permettent d'observer deux signaux bien séparés attribués aux deux éléments implantés Zn et Te. Il est utile de se rappeler que la bonne résolution en masse des signaux Zn et Te sur le spectre expérimental RBS est rendue possible grâce au choix adéquat des angles de rétrodiffusion ( $\theta=40^\circ$  et  $\phi=60^\circ$ ) par rapport à la normale à la surface libre irradiée de l'échantillon. La simulation du spectre RBS de l'échantillon implanté  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> de référence réalisée à l'aide du programme RUMP et du logiciel SRIM aboutit au même résultat en supposant une distribution gaussienne des ions implantés Zn et Te. Le maximum est localisé à environ 90nm par rapport à la surface du film SiO<sub>2</sub>.

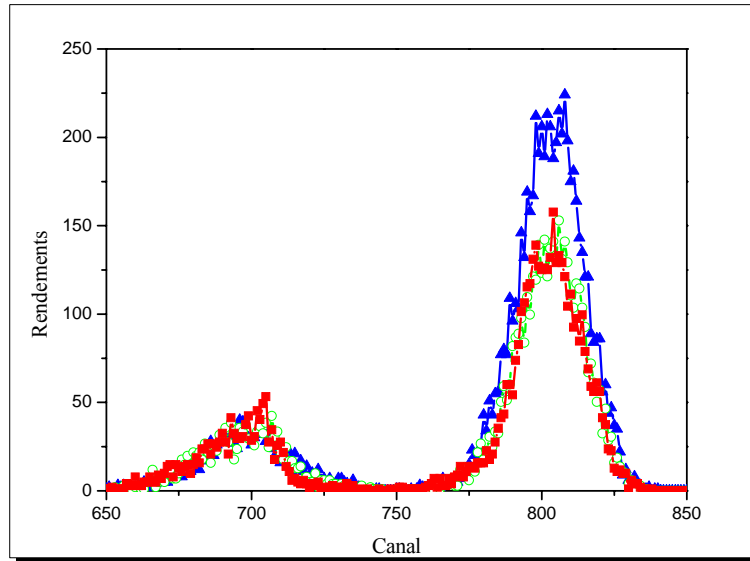


Figure.11. Spectres RBS des échantillons implantés à une dose  $1 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> non recuit (▲) et recuit à 700°C Pendant 30 min (◊) et 60 min (■).

Par rapport à l'échantillon implanté non recuit, les spectres RBS des échantillons implantés et ayant subi un traitement thermique à 700°C pendant différents temps subissent uniquement une certaine diminution dans les intensités des signaux RBS des deux éléments implantés Zn et Te. La reconcentration enregistrée pour le signal Zn peut être liée à l'agglomération des deux éléments pour former le composé ZnTe et/ou des précipités Zn et Te sous l'effet du recuit thermique. De plus, la diminution de la quantité d'atomes Te, déduite à partir du spectre RBS des échantillons recuits, peut s'expliquer par une probable exodiffusion de ces atomes vers l'extérieur de la couche SiO<sub>2</sub>.

A ce stade de l'étude, on peut affirmer que les nanoparticules ZnTe, de taille nanomètre 15-40nm, se forment et croissent et que le recuit thermique appliqué à  $T_1=700^\circ\text{C}$  s'avère insuffisant pour pouvoir transformer par réaction chimique toute la quantité Zn et Te en composé binaire ZnTe. Cette constatation justifie donc l'élévation de la température du recuit.

### **III.1.3. Observation MET**

L'observation directe de la répartition en profondeur dans SiO<sub>2</sub> des deux éléments implantés Zn et Te, relatifs aux échantillons recuits à 700°C, est rendue possible grâce à des images obtenues par microscopie électronique à transmission en coupes transversales. La figure III.12, représente des images MET typiques propres à ces échantillons.

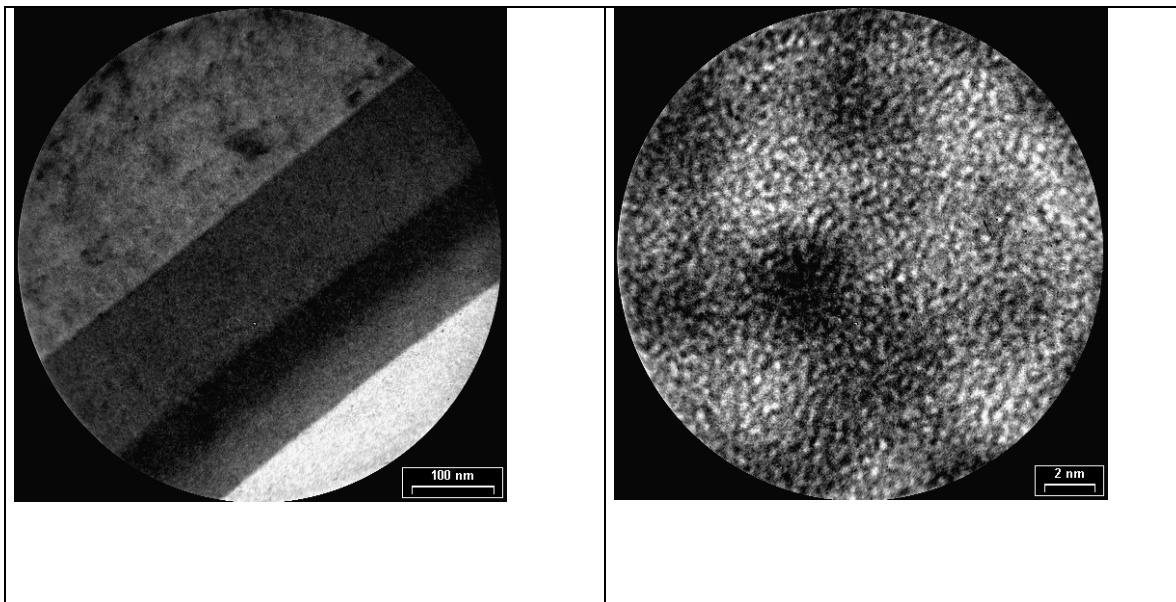


Figure III.12. Photos MET en coupes transversales d'un échantillon implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) et recuites à  $T_1=700^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

Les photos montrent clairement la formation d'une bien contrastée qui met en évidence une forte accumulation des atomes Zn et Te. Cette bande admet une largeur environ 60nm et localisée à une profondeur comprise entre 60 et 120 nm par rapport à la surface de SiO<sub>2</sub>. Elle correspond aux précipités formés notamment la phase ZnTe de la tailles nanométriques, avec une frontière bien délimitée entre le précipité et la matrice d'oxyde SiO<sub>2</sub>. La bande formée de NCs observée sur l'image MET est en bon accord avec la forme des spectre RBS par les échantillons recuits à 700°C. En effet, elle peut être expliquée par la profil RBS qui correspond à la répartition en profondeur des atomes Zn et Te dans cette bande dont la position du maximum du signal RBS de Zn et Te est en bon accord avec l'observation MET. Néanmoins, l'aspect diffus de cette bande rend difficile l'estimation de la taille des nanoparticules ZnTe. La formation locale du composé ZnTe dans cette région précise laisse penser aux mécanismes de mûrissement d'Ostwald et de décomposition spinodale du mélange Zn et Te dans SiO<sub>2</sub>.

## ***II.2. Recuit thermique à 800°C***

### **III.2.1. Analyse par DRX**

Le spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante de l'échantillon SiO<sub>2</sub>/Si implanté Zn et Te avec la dose  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et recuit à la température  $T_2=800^\circ\text{C}$  pendant 15 min est donné sur la figure III.13. Les pics de diffraction X sont à l'évidence caractéristiques des deux phases hexagonal et cubique des nanoparticules ZnTe et des deux éléments Zn et Te. Globalement, le spectre est presque identique à celui enregistré sur l'échantillon recuit à  $T_1=700^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Autrement dit, il y a une formation de nanoparticules ZnTe de structure hexagonal et cubique et qu'une partie de la quantité Zn et Te implanté formé des précipités. La persistance de ces mêmes phases est bien confirmée aussi dans le cas des temps maintien relativement longs à cette température de recuit.



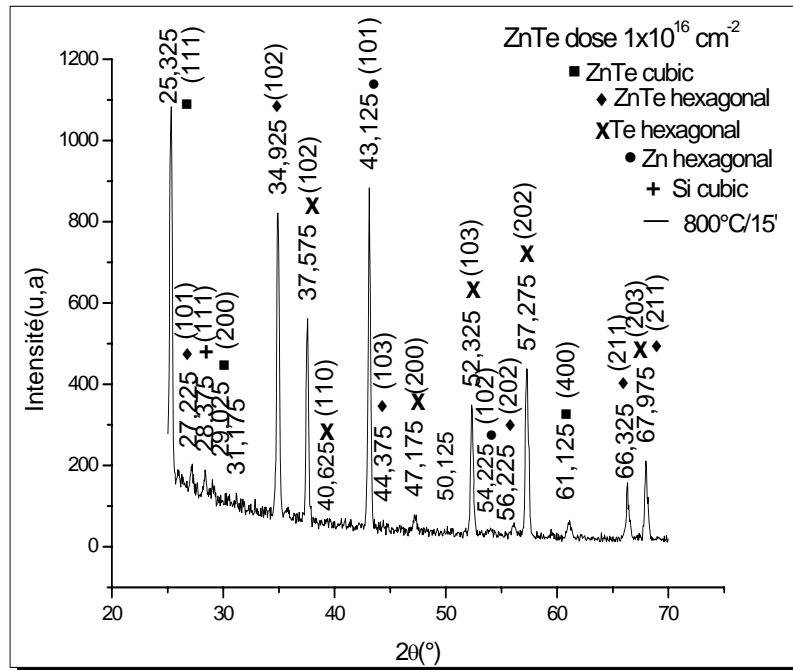


Figure III.13. Spectre DRX en incidence rasante de l'échantillon implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ) et recuit à 800°C /15 min

les figures III.14,III.15,III.16 représentent les spectres DRX en incidence rasante de quatre échantillons, implantés avec la dose  $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ , ayant été soumise à un traitement thermique à  $T_2=800^\circ\text{C}$  pendant des durées de maintien variant de 15 minutes à 6 heures. Cette figure montre notamment des changements dans l'intensité des pics de diffraction en fonction du temps de recuit. Le fait indique que la cinétique de croissance des nanoparticules ZnTe dans la couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> évaluée avec les conditions de recuit choisies. Ainsi, l'augmentation de l'intensité des pics associés au composé binaire ZnTe avec le temps du recuit atteste de la croissance dans la formation des nanoparticules ZnTe, en dépit du fait que les éléments implantés Zn et Te n'aient pas complètement réagi entre eux.

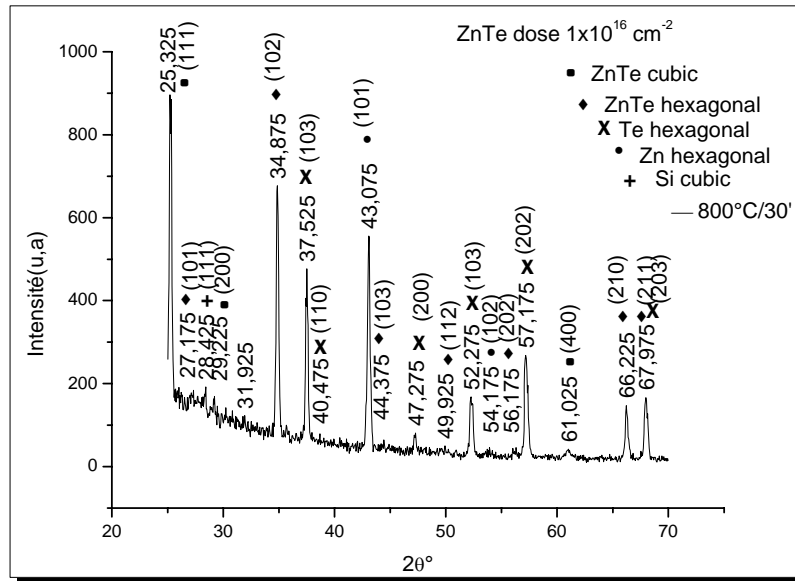


Figure III.14. : Spectre DRX en incidence rasante de l'échantillon implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^{-2}$ ) et recuit à 800°C /30 min

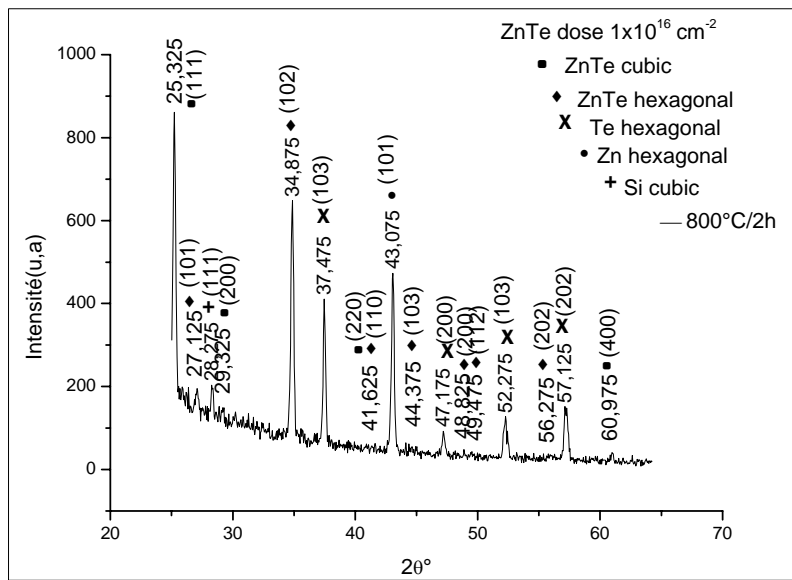


Figure III.15. Spectre DRX en incidence rasante de l'échantillon implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^{-2}$ ) et recuit à 800°C /2h

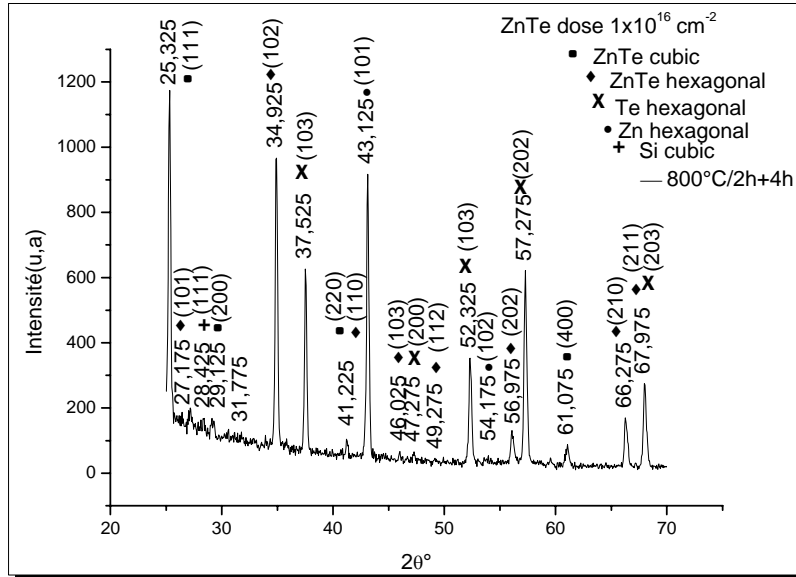


Figure III.16. Spectre DRX en incidence rasante de l'échantillon implanté à moyenne dose ( $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^{-2}$ ) et recuit à 800°C /6h

L'évolution de la taille moyenne de ces nanoparticules estimés en mesurant FWHM (largeur à mi-hauteur) des pics GIDRX correspondants en fonction de la température de recuit et en utilisant la formule de Debye Scherrer. Les résultats sont reportés dans le tableau III.3. par rapport aux différentes orientations cristallographie des NCs ZnTe, la taille déduite vraie environ de 8 à 57 nm. On remarque que la taille des NCs ZnTe formés ces échantillons sont plus gros en comparaison avec la taille des nanoparticules déduite dans les cas précédents.

<b>Temps(C°)</b>	800									
<b>Echantillon</b>	2θ (°)	25,325	27,225	29,025	34,925	44,325	56,225	61,125	66,325	67,975
<b>D<sub>4</sub>T<sub>2</sub></b>	FWMH (°)	0,2879	0,3027	0,9658	0,2183	0,2292	0,2808	0,4294	0,2712	0,2784
<b>t<sub>1</sub>=15min</b>	d (nm)	<b>29</b>	<b>28</b>	<b>8</b>	<b>39</b>	<b>39</b>	<b>33</b>	<b>22</b>	<b>36</b>	<b>35</b>
<b>Echantillon</b>	2θ (°)	25,325	27,175	29,225	34,875	44,375	49,925	56,175	66,225	67,975
<b>D<sub>4</sub>T<sub>2</sub></b>	FWMH (°)	0,3058	0,2469	0,4033	0,2078	0,3517	0,4274	0,3244	0,2528	0,3097
<b>t<sub>2</sub>=30min</b>	d (nm)	<b>28</b>	<b>34</b>	<b>21</b>	<b>42</b>	<b>25</b>	<b>21</b>	<b>29</b>	<b>39</b>	<b>32</b>
<b>Echantillon</b>	2θ (°)	25,325	27,125	29,325	34,875	44,375	48,825	49,475	56,275	60,975
<b>D<sub>4</sub>T<sub>2</sub></b>	FWMH (°)	0,3238	0,2690	0,2381	0,2065	0,3040	0,2421	0,3268	0,2499	0,4276
<b>t<sub>3</sub>=2 heure</b>	d (nm)	<b>26</b>	<b>31</b>	<b>36</b>	<b>42</b>	<b>29</b>	<b>37</b>	<b>28</b>	<b>37</b>	<b>22</b>
<b>Echantillon</b>	2θ (°)	25,325	27,175	29,125	34,925	41,225	49,275	56,975	66,275	67,975
<b>D<sub>4</sub>T<sub>2</sub></b>	FWMH	0,2747	0,2969	0,2445	0,2033	0,3005	0,3269	0,3455	0,1742	0,2461
<b>t<sub>4</sub>=6 heures</b>	d (nm)	<b>31</b>	<b>29</b>	<b>35</b>	<b>42</b>	<b>29</b>	<b>28</b>	<b>27</b>	<b>57</b>	<b>40</b>

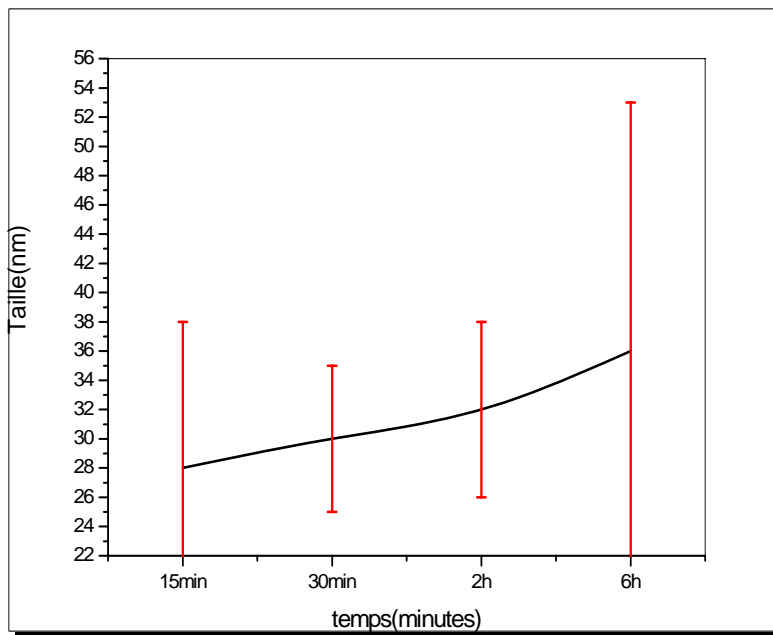
Tableau III.3 Résultats de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour les quatre échantillons D<sub>4</sub> implantés à moyenne dose 1x10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup> et recuits à 800°C

L'estimation de l'évolution de la taille moyenne des nanoparticules ZnTe formées en fonction du temps de recuit à T<sub>2</sub>=800°C peut être résumée sur le tableaux III.4 comme suit :

Temps de recuit	15 min	30 min	2 heures	6 heures
Taille moyenne (nm) des NCs ZnTe	28 ± 10	30 ± 5	32 ± 6	36 ± 17

Tableaux III.4 Taille moyenne des nanoparticules en fonction du temps de recuit

L'évolution de la taille moyenne des nanoparticules ZnTe des échantillons recuits à 800°C en fonction du temps de recuit est représentée sur la figure III.17. On remarque une certaine dépendance du temps de recuit avec lequel la taille moyenne estimée des NCs a tendance à grandir, elle est comprise entre 29 et 36 nm quand le temps de recuit passe de 15 minutes à 6 heures.



La Figure III.17. Taille moyenne des nanoparticules ZnTe en fonction du recuit effectué à 800°C.

### **III.2.2. Analyse par RBS**

La figure III.18 donne les spectres RBS d'échantillons implantés Zn et Te à moyenne dose  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et ayant subi un traitement thermique à  $T_2=800^\circ\text{C}$  pendant différents temps de maintien. Par rapport au spectre énergétique RBS de l'échantillon référentiel non recuit, on voit clairement un dédoublement évident des signaux RBS relatifs aux deux éléments Zn et Te. De plus, il est intéressant de noter que ce dédoublement a lieu aussi dans le cas des temps de recuit relativement courts. La simulation des spectres RBS montre que le dédoublement des pics RBS de Zn et Te atteste de la formation de deux couches principales de NCs ZnTe, contrairement au cas des échantillons traités à 700°C même pour des durées relativement longues ( 2 heures). Ce fait permet de conclure que l'élévation de la température de recuit permet aux précipités ZnTe de se redistribuer en deux couches bien distinguées. De plus, la conservation de l'aire du signal énergétique RBS associé à Te exclut l'hypothèse d'une quelconque exodiffusion de Te dans ce cas.

On constate aussi que plus le temps de maintien est important, plus la couche proche de la surface s'élargie au détriment de l'autre couche la plus profonde. Cela prouve que, sous l'effet du recuit à 800°C, les NCs formés ont tendance à migrer vers la surface suite au prolongement du temps de recuit. La véracité des résultats obtenus par les techniques DRX et RBS peut être certainement appuyée par des observations MET.

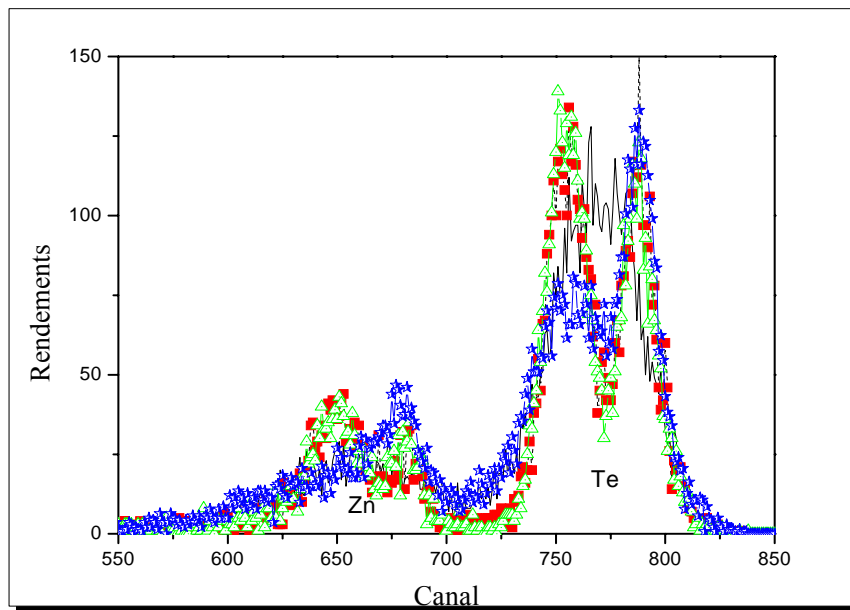


Figure.18. Spectres RBS des échantillons implantés  $1 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> non recuit(-) et recuits à 800°C pendant 15 min (■), 2h(Δ) et 6h(\*).

### III.2.3. Observation MET

Des images MET en coupes transversales sont obtenues pour des échantillons implantés et recuits à  $T_2 = 800^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes (temps court) et 6 heures (temps très long). Les photos MET correspondant à l'échantillon traité pendant 15 minutes sont montrées sur la figure III.19.

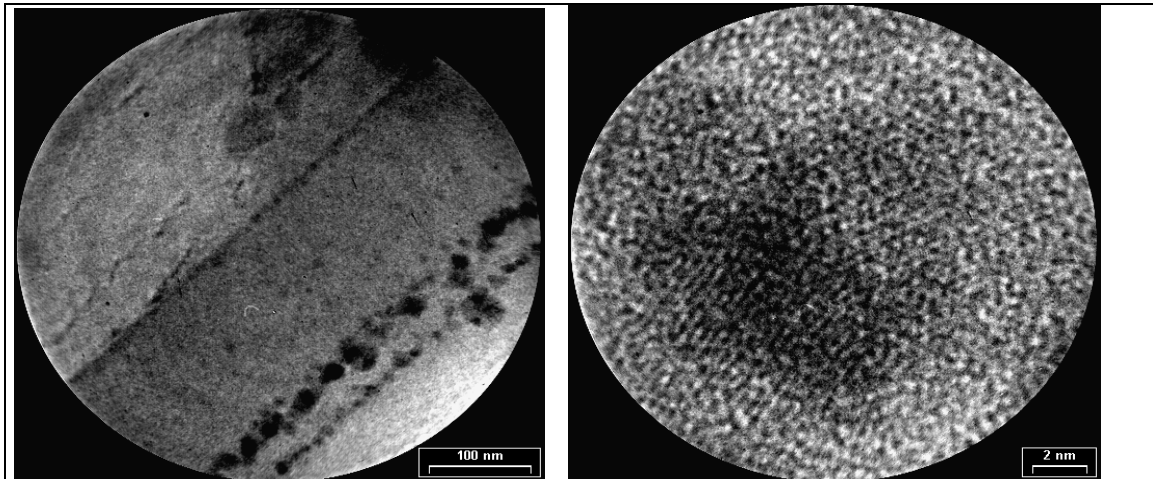


Figure III.19 Images MET en coupes transversales d'un échantillon implanté à moyenne dose  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes.

L'observation directe réalisée à l'aide de la microscopie électronique à transmission (Figure III.19) confirme bien la conclusion déduite des analyses RBS sur l'état de la répartition en profondeur des NCs ZnTe formés dans le film SiO<sub>2</sub>. Effectivement, l'image MET permet d'observer à l'évidence de deux rangées très nettes de NCs ZnTe parfaitement alignées et bien séparées. Par rapport à la surface du film SiO<sub>2</sub>, la première rangée est localisée à une profondeur estimée environ 70 nm. Elle est formée de NCs ZnTe sphériques d'une faible taille variant de 4 à 10 nm. La deuxième rangée, plus profonde (environ 100 nm), est constituée aussi d'un alignement de NCs ZnTe mais de taille plus grande égale à 20-30 nm. Les valeurs, relatives à la mesure directe par MET de la taille des NCs ZnTe formés par la co-implantation ionique, s'avent être en bon accord avec celles déduites des spectres DRX. Ceci nous amène à conclure que les valeurs des tailles des NCs déduites à partir des pics de diffraction des rayons X correspondant aux NCs du composé ZnTe sont des données moyennes sur toute la couche SiO<sub>2</sub>. Elles sont très significatives et constituent des informations crédibles. La maille moyenne des NCs ZnTe pour les échantillons traités à 800°C pendant 15 minutes déduite de la DRX en appliquant la formule de Scherrer est trouvée égale à environ 28 nm.

La figure III.20 représente des images MET en coupes transversales relative à un échantillon implanté à moyenne dose  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et recuit à T<sub>2</sub> = 800°C pendant 6 heures.

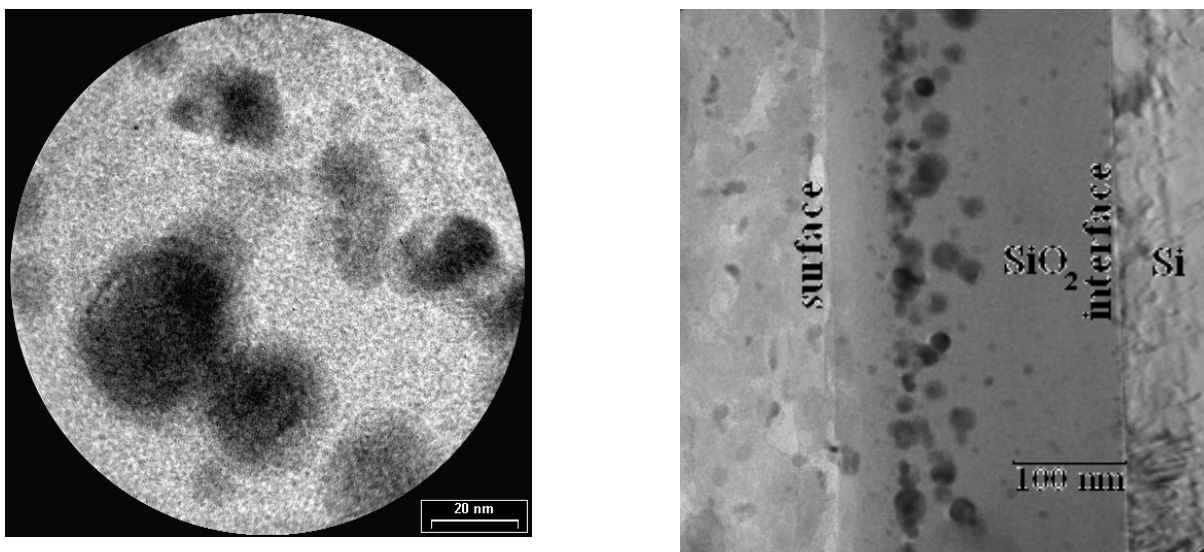


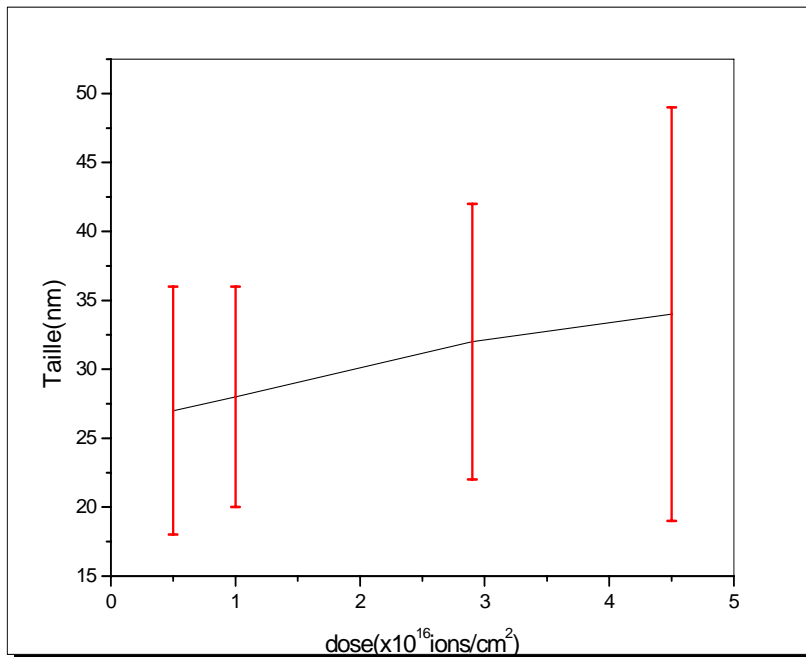
Figure III.20. Images MET en coupes transversales de l'échantillon ZnTe implanté  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> recuit à 800° pendant 6 heures



Les images mettent clairement en évidence le changement de répartition des NCs ZnTe observée sous forme de deux régions distinctes et parallèles à la surface pour des temps de recuit moins importants (Figure III.19). En effet, on peut facilement constater que le recuit maintenu pendant 6 heures conduit au grossissement des NCs de la rangée proche de la surface et favorise, en même temps, la disparition de la deuxième rangée de plus profonde. Cette observation laisse penser au phénomène de migration-coalésance (mûrissement d'Oswald) vers la surface du film SiO<sub>2</sub> qui serait responsable du nouveau réarrangement des NCs ZnTe. Il se traduit donc par le grossissement de la taille des NCs de la partie superficielle au détriment des NCs initialement alignés de long de l'autre zone (la plus profonde).

### ***III.3 Discussion et conclusion***

L'implantation séquentielle d'ions Zn et Te à la même profondeur dans la matrice SiO<sub>2</sub> avec des fortes doses conduit à la formation de NCs du composé binaire semiconducteur sous forme de deux phases cubique et hexagonal et à des précipités de zinc et de tellure. Les recuit thermiques, effectués à 700°C et 800°C, favorisent la transformation des précipités Zn et Te en NCs ZnTe et aussi la guérison des défauts de structure due à l'implantation ionique. Dans cette optique, le recuit thermique à 800°C pendant des temps appropriés s'avère être le mieux adapté pour la guérison des défauts et la formation dans SiO<sub>2</sub> de NCs de taille variant environ de 5 à 30 nm. Pour des temps de maintien plus long, le phénomène du grossissement de la taille de ZnTe a lieu. La taille des NCs ZnTe formés est comme le montre la courbe de la figure III.21, dépendante aussi de la dose d'implantation.



La Figure III.21. Taille moyenne des nanoparticules ZnTe en fonction de la dose d'implantation

La limitation de la dose d'implantation est dictée par le fait que pour pouvoir former des NCs ZnTe susceptible de présenter un intérêt scientifique et /ou technologique, il faut synthétiser des NCs dont la taille est la plus petite possible. La limitation du temps de maintien par les températures données est recommandé car il réduit l'appart thermique qui favorise la migration et la coalescence des NCs préalablement formés et par conséquent, il limite le grossissement des tailles des NCs ZnTe.

Les mécanismes responsables de la formation des NCs ont fait l'objet de travaux scientifiques où il a été mentionné que la mise en évidence exacte des phénomènes thermodynamiques est extrêmement difficile et élucider reste un sujet d'actualité. Les résultats de l'étude réalisée ont montré que les NCs ZnTe sont déjà formés juste après l'implantation. Il convient de rappeler que le choix des énergies d'implantation 115KeV et 180KeV respectivement pour Zn et Te dans la matrice SiO<sub>2</sub> a pour but de placer le maximum de la matière implantée (ZnTe) au même endroit. C'est pourquoi, on pense que, en se basant sur des études ultérieures utilisant la microscopie électronique à transmission [76,77], c'est probablement le phénomène de la décomposition spinodale du mélange (Zn, Te) formés durant l'implantation qui est responsable du processus de germination des NCs ZnTe. Les observations MET, obtenues sur des échantillons non recuits ou recuits à des températures allant jusqu'à 800°C, ont mis en évidence l'apparition de zones diffuses formées de précipités de petite taille. Cette hypothèse est réconfortée par le tracé du diagramme de phases du couple Zn- Te où le domaine spinodale donnant lieu à la formation du composé ZnTe correspond à un rapport unitaire des deux concentrations. Or, la solution sursaturée (Zn, Te) créée par l'implantation séquentielle des deux éléments satisfait cette condition.

# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Le spectre constitue une contribution à l'étude de la formation de nanoparticules du composé binaire semiconducteur par implantation ionique séquentielle d'ions de zinc (Zn) et de tellure (Te) suivie de recuit thermique dans un film mince de silice SiO<sub>2</sub> formé par oxydation thermique sur du silicium monocristallin Si(111).

Les échantillons soumis à l'étude sont fabriqués en utilisant des énergies d'implantation fixées égales à 115keV pour Zn et 180keV pour Te. Le but est de placer le maximum de la matière (Zn,Te) à la même profondeur environ 60nm dans la matrice SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 250nm. la même dose d'implantation utilisée pour les deux éléments varie de  $0,5 \times 10^{16}$  à  $4,5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'étude est effectuée à l'aide des techniques de la diffraction des rayons x en incidence rasante (GIXRD), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et la microscopie électronique en transmission (TEM) en coupes transversales. Les résultats expérimentaux montrent que, indépendamment de la dose d'implantation utilisée, les nanocristaux (NCs) du composé ZnTe se forment dans deux phases hexagonale et cubique en présence de précipités des deux éléments Zn et Te.

En utilisant la relation de Scherrer et la mesure de largeur à mi-hauteur du maximum des pics DRX correspondant aux différentes orientations cristallographiques, la taille des NCs est déterminée et elle varie environ entre 8 et 50nm. la taille moyenne des NCs est croît avec la dose d'implantation et elle est estimée égale à 27-35nm. la dose moyenne  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> est choisie afin de pouvoir former des NCs ZnTe de taille plus réduite.

Les recuits thermiques à T<sub>1</sub>=700°C et T<sub>2</sub>=800°C sont effectués à différents temps de recuit. Ils ont permis de guérir partiellement ou totalement les défauts de structure due à l'implantation ionique, et transforme le maximum de la matière introduite dans la matrice en NCs ZnTe. La taille moyenne est environ 27-32nm pour les recuits à T<sub>1</sub> pendant 15-60min, 28-36nm pour les recuits à T<sub>2</sub> pendant 15min-6 heures. Les profils des signaux énergétiques RBS de deux éléments implantés Zn et Te sont en bon accord avec les observations MET qui montrent la formation de zones de précipités de NCs ZnTe caractéristiques du signal enregistré sur le spectre RBS.

Après recuit à 700°C, l'étude montre la formation d'une zone homogène diffuse dont l'étendue ~60nm et l'aspect varie légèrement quand le temps de recuit augmente. Cette zone se présente comme une bande parallèle à la surface, localisée à la profondeur ~65nm de la

surface libre de SiO<sub>2</sub>. Les deux phases des NCs ZnTe coexistent en même que des précipité de Zn et Te qu'ont pas réagi. Par contre, le recuit thermique effectué à 800°C conduit à la formation de deux bandes bien séparées et parallèle à la surface qui reforment des NCs ZnTe dont les tailles sont comprises entre 5-10nm et 20-30nm respectivement pour la première et la deuxième bande. Les valeurs des tailles moyennes déduites de la DRX et du MET sont en bon accord. Le maintien du temps de recuit jusqu'à 6 heures conduit à une augmentation significative de la taille des NCs et à leur réarrangement sans pou autant achever la réaction chimique entre Zn et Te.

Le phénomène de la décomposition spinodale du mélange (Zn, Te) implanté est le mécanisme principale responsable de la formation (germination) des NCs ZnTe. La croissance des NCs se fait à l'aide du mécanisme migration-coalescence qui représente le mûrissement d'Oswald.

Toutefois, il convient de signaler que les NCs ZnTe obtenus dans le cadre de ce travail admettent effectivement des tailles nanométriques (~30nm) nettement supérieures au rayon de Bohr d'exciton qui est de quelques nanomètres. Par conséquent, l'effet du confinement quantique attendu sur les propriétés électroniques des NCs ZnTe formés sera faible.

## *Synthesis of compound semiconductor ZnTe nanocrystals in a layer SiO<sub>2</sub> by ion implantation*

### *Abstract*

Ion implantation with different dose, followed by thermal treatment adapted, proved one of the techniques to be best for the synthesis of NCs semiconductors of high quality. Indeed, it makes it possible to manufacture in a matrix of NCs of made up semiconductors simply by sequential ion implantation of the element form the compound.

In this work we formed the NCs of the compound ZnTe semiconductors obtained by sequential implantation of ions Zn and Te in a matrix SiO<sub>2</sub> on silicon substrate. Work to be realized will be centered mainly on the analysis by Grazing Incidence X-Ray diffraction GIXRD with an aim of establishing the nanometric size of these nanoparticles and their dependence with the various experimental parameters related to the ion implantation of two element Zn and Te in silica (the dose and the energy of implantation, temperature and time of treatment) observed their influence on the size of the nanoparticules of ZnTe. The awaited results will be confronted with the observations Transmission electron microscopy TEM and with the analyses Rutherford Backscattering Spectroscopy RBS carried out as a preliminary.

In experimental, the samples have been worked out by Sequential dose  $0.5-4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , implantations of tellurium and zinc ions have been performed in a 250 nm thick SiO<sub>2</sub> layer thermally grown on  $\langle 111 \rangle$  silicon. Their respective energies (180 and 115 keV) have been chosen to produce 5–10 at. % profiles overlapping at a mean depth. Subsequent thermal treatments at 700 and 800°C with dose of  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  lead to the formation of nanometric precipitates of the compound semiconductor ZnTe. Their size, crystalline structure and depth distribution have been studied as a function of annealing temperature using Grazing Incidence X-Ray diffraction GIXRD. The mean diameter of the nanoparticules is estimated by measuring the FWHM (full width middle height) corresponding peaks GIXRD and by using the formula of Scherrer Debye. The size decreases considerably compared to what we found for high dose  $4.5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ .

For the lowest temperature the TEM images shows a cloudy band of ZnTe, but for the highest temperature, the ZnTe nanocrystals are self organized into two layers parallel to the surface. Their mean diameter ranges between 8 and 36 nm, as a function of annealing temperature.

**Key words:** Ion implantation; Nanoparticles; Heat treatment; ZnTe; Si; SiO<sub>2</sub>;GIXRD.

## *Synthèse de nanocristaux du composé semiconducteur ZnTe dans SiO<sub>2</sub> par implantation ionique*

### Résumé

L'implantation ionique à haute dose suivie de traitement thermiques appropriés s'est avérée être une des techniques les mieux adaptées pour la synthèse de NCs semi-conducteurs de haute qualité dans une matrice. En effet, elle permet de fabriquer des NCs de composés semi-conducteurs simplement par implantation ionique séquentielle des éléments formant le composé.

Dans ce travail, on s'intéresse à la formation de NCs du composé semi-conducteur ZnTe par implantation séquentielle d'ions Zn et Te dans une matrice SiO<sub>2</sub> sur un substrat de silicium monocristallin. Le travail réalisé est axé principalement sur l'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante de la formation des nanoparticules ZnTe et leur taille nanométrique en dépendance avec les différents paramètres expérimentaux liés à l'implantation ionique des deux éléments implantés dans la silice (dose et énergie d'implantation, température et temps de recuit). Est-ce l'influence de ces paramètres sur la taille des nanoparticules du ZnTe est observée. Les résultats obtenus sont confrontés aux observations en microscopie électronique en transmission (TEM) en coupes transversales et aux analyses par la spectroscopie de Rutherford rétrodiffusion (RBS).

L'échantillon est élaboré par implantation séquentielle de fortes doses ( $0.5-4.5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) par d'ions de tellure et zinc incorporée dans une couche de silice SiO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 250 nm formée par oxydation thermique sur un substrat de silicium (111). Les énergies d'implantation (180 KeV pour Te et 115 KeV pour Zn) dans le but de placer le maximum d'ions à la même profondeur. Un traitement thermique est effectué à 700-800°C à divers temps de recuit par la dose moyenne ( $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>). L'étude montre que des nanoparticules du composé ZnTe se forment dans deux phases cubique et hexagonale indépendamment de la dose d'implantation et des conditions de recuit utilisées. La réaction entre Zn et Te reste incomplète même après des temps de recuit très longs. Le diamètre moyen des nanoparticules est estimé en mesurant la FWHM (largeur à mi-hauteur) des pics DRX correspondants et en utilisant la formule de Debye Scherrer. Les résultats obtenus montrent que la taille des NCs ZnTe dépend énormément de l'orientation cristallographique et que sa valeur moyenne varie avec la dose d'implantation et le recuit. Cette dernière est estimée comprise entre 28 et 37 nm. L'analyse par RBS fournit des informations essentielles sur la répartition des deux éléments Zn et Te avant et après avoir soumis les échantillons aux traitements thermiques. Les résultats DRX et RBS corréleront parfaitement avec les images obtenues par la microscopie électronique à transmission en coupes transversales. Ainsi, l'observation directe des échantillons permet de déterminer la taille moyenne des NCs ZnTe formées comprise entre 10 et 30 nm en fonction des conditions de recuit thermique appliquées. La formation et croissance des NCs ZnTe par implantation séquentielle de Zn et Te suivie de recuit thermique sont expliquées par le phénomène thermodynamique de la décomposition spinodale et du mûrissement d'Oswald (migration-coalescence).

**Mots clés :** Implantation ionique, Nanoparticules, traitement thermique, ZnTe, SiO<sub>2</sub>, Si,





# *Références*

## Références

- [1] R.chemam, thèse de Doctorat en Sciences, Université de Annaba (2006).
- [2] H.Hu, W.Zhang, Optical Materials, 2005.
- [3] Y.Kanemitsu, H.Matsubara, C.W.White, Appl.Phys.Lett, 81(2002)535.
- [4] M.J.Zeng, L.Yang, G.H.Li, Thin Solid Films, 401(2001)145
- [5] R.Chemam, A.Bouabellou, J.J.Grob,D.Muller,Catalysis Today,113(2006)215-219
- [6] Gonazalez-varona O.,Preez-rodriguez A.,Garrido B.,Bonafos C.,Lopez M., Morante J.R.,Montserrat J.,Rodriguez R., Nucl.Instr.and Methods B 161-163,904,2000.
- [7] Luterova K.,Pelant I., Valenta J.,Rehspringer J.L., Muller D.,Grob J.J., Dian J.,Honerlage B.,Appel.Phys.Lett.77(19),2952,2000.
- [8] U. Serincan, *Formation of semiconductor nanocrystals in SiO2 by ion implantation*, these, Middle East Technical University, Ankara, Turquie, 2004.
- [9] R. C. Ashoori, Nature 379, 413 – 419, 1996.
- [10] R. C. Ashoori, Nature 379, 413 – 419, 1996.
- [11] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80, pp. 4403, (1984).
- [12] Christoph Bostedt, *Electronic Structure of Germanium Nanocrystal Films Probed with Synchrotron Radiation*, thèse, Université d’Hambourg, Allemagne, 2002.
- [13] J. Gautier, *Beyond CMOS: quantum devices*, Microelectronic Engineering 39, 263-272, 1997.
- [14] Johann Sée, *théorie du blocage de coulomb appliquée aux nanostructures semiconductrices: modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium*, Thèse, Université de Paris-Sud, 2003.
- [15] A.S. Cordan, Y. Leroy, B. Leriche, European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Materials Science and Device Issues for Future Si-based Technologies, Strasbourg (France), 2005.
- [16] R.A. Rao, R. F. Steimle, M. Sadd, C. T. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M.Stoker, S. G. H. Anderson, M. Rossow et al., vol. 48, pp.1463-1473, 2004.
- [17] C.D’orleans, *Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leur propriétés sous irradiation d’électrons et d’ions de haute énergie*, thèse de doctorat, Université de Louis pasteur Strasbourg I ,2003
- [18] M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. London 147, 145, 1875.

- [19] M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401, 1994.
- [20] E.L. Venturini, J.P. Wilcoxon, P.P. Newcomer, *Mater. Res. Symp. Proc.* **351**, 311, 1994.
- [21] K. Landfester, *Adv. Mater.* **13** (10), 765, 2001.
- [22] P.H. Hess, P.H. Parker, *J. Appl. Sci.* **10**, 1915, 1966.
- [23] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11960, 1996.
- [24] K. E. Gonsalves, S. E. Rangarajan, A. Garcia-Ruiz, C. C. Law, *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 1264, 1996.
- [25] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, *J. Mater. Lett.* **21**, 285, 1994.
- [26] T. Lutz, Synthèse et Caractérisations de nanoparticules métalliques dans des matrices amorphes, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1998.
- [27] L. Huang, Y. Xu, *Appl. Catal. A* **205**, 183, 2001.
- [28] L. Zhang, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* **6**, 999, 1996.
- [29] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Rechnagel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821, 1980.
- [30] H.M. Smith, A.F. Turner, *Appl. Opt.* **4**, 147, 1965.
- [31] V. P. Dravis, J. J. Host, M. H. Teng, B. Elliott, T. O. Mason, J. R. Weertman, *Nature* **374**, 602, 1995.
- [32] J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang, J. C. Withers, *J. Appl. Phys.* **80**, 103, 1996.
- [33] R. Sashardi, R. Sen, G. N. Subanna, K. R. Kannan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 308, 1994.
- [34] C. F. Kernizan, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Chem. Mater.* **2**, 70, 1991, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **106**(1995)433.
- [35] S. A. Edlestein, B. N. Das, R. L. Holtz, N. C. Koon, M. Rubenstein, S. A. Wolf, *J. Appl. Phys.* **61**, 3320, 1987.
- [36] O. Cíntora-González, Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2000
- [37] C.W. White, D.K. Thomas, D.K. Hensley, R.A. Zuhr, J.C. McCallum, A. Pogany, R.F. Haglund, Jr., R.H. Magruder III, L. Yang, *Nanostruct. Mater.* **3**, 447, 1993
- [38] W. Schockley, Forming Semiconductive Devices By Ionic Bombardment, US Patent 2787564, 1954.
- [39] S Blanqué, Optimisation de l'implantation ionique et du recuit thermique pour SiC, thèse de doctorat, université de Montpellier II, 2004.

- [40] R.legros, Physique des semiconducteurs Technologie-diodes, Tome 1, Editions Eyrolles, 1974
- [41] M.Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, Ion-solid Interactions: Fundamentals and Applications, University Press Combridge, 1995
- [42] L.Ottaviani, "Réalisation de jonction pn dans le carbure de silicium 6H par implantation ionique d'aluminium", thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Lyon, (1999).
- [43] J.F.Gibbons, W.S.Myloie, "projected Range Statistics-Semiconductor and Related Materials", Stroudburg (PA), Dowden, Hutchinson and Ross Publisher, p.402, (1975).
- [44] W.K.Hofker, D.P.Osthoek, N.J.Koeman et al, Radiation Effects, 24, p.223, (1975).
- [45] Mihai Bogdan LAZAR, Etude du dopage par implantation ionique d'Aluminium dans le réalisation de composants de puissance ,Thèse de Doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002 .
- [46] H.Moissan, "The Electronic Furnace "(English trans.by A.de Moulpied), Edward Arnold, London, 1904.
- [47] G.W. Arnold, J. Appl. Phys. Vol. 46, pp. 4466, 1975.
- [48] Roch Espiau De Lamaëstre, Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats dans les verres, Thèse, Université de Pais-Sud, France, 2005.
- [49] J. Lindhard, N. Scharff, H.E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Slesk. 33, 14, 1963.
- [50] Sébastien DUGUAY, propriétés de stockage de charges de nanocristaux de germanium incorporés dans des couches de silice par implantation ionique, thèse de doctorat, université de Louis pasteur Strasbourg I, 2006.
- [51] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1/2), 35, 1961.
- [52] C. Wagner, Z. Elektrochem. 65, 581, 1961.
- [53] A.J. Ardell, Acta. Meta. 20, pp. 61, 1972.
- [54] K.-H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, and W. Möller, Applied- Physics A, Materials-Science-Processing.; A77, pp. 17, 2003.
- [55] J.P. Stoquert, R. Cerruti, PIANO, summer school proceedings, 2005.
- [56] S. Reiss, K.H. Heinig, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 112, 969, 1996.

- [57] A.Heft, E.Glaser, H.P Strunk, W.Wesch, ‘Damage production and annealing of ion implanted Silicon carbided’, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996, Vol.113,n°1-4,p.239-243.
- [58] T.Henkel, V.Heera, R.Kogler,W.Skorumpa,in situ laser reflectometry study of the amorphisation of silicon carbided by MeV ion implantation ,journal of Applied Physics,1998, Vol.84,No.6,p.3090-3097
- [59] H.Ryssel, I.Ruge, ‘‘Implantation ionique’’,ed.Naouka,Masou(1983).
- [60] C.W.White, A.Meldrum, J.D.Boudai, D.M.Hembree Jr., M.Wu, D.O.Henderson.Nuclear instruments and Methods in physics Research B 148 (1999) 991-996.
- [61] I.Grobhans, H.Karl, B.Stritzker, Nuclear Instruments and Methods in physics. Research B xxx (2006) xxx-xxx
- [62] Y.Kanemitsu, H.Matsubara, C.W.White, Appl.Phys.Lett, 81(2002)145.
- [63] C.H.Novien, A.Barbu, Ecole d’été ‘‘Matériaux sous irradiation’’Giens,16-25 septembre 1991
- [64] Y.Tu, J.Tersoff, G.Gristien and D.Vanderbilt, Phys.Rev.Lett.81 (1998) ,4899
- [65] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Litmark, ‘‘the stopping and range of ions in solids, ed.Pergam Press, New York (1985).
- [66] Dudognon Julien ‘‘Etude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques’’ thèse doctorat de l’université D’Orléans.2006
- [67] A. Cornet, J.P. Deville, ‘‘Physique et ingénierie des surfaces’’, édition EDP Sciences 1998.
- [68] F. Salvan, F. Thibaudau, ‘‘Microscopie à sonde locale’’, Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et caractérisation, article P895, vol.PA (1999).
- [69] G. Coulon, ‘‘Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique’’, Techniques de l’Ingénieur, Traité Plastiques et composites, article AM3280, vol.AM (2000).
- [70] J.S. Klepeis, J.P. Benedict et R. Anderson, ‘‘Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials’’ ed. BRAVMAN et al., MRS Symposium Proceedings, Vol.115(1988)179.

- [71] Luterova, I. Pelant, J. Valenta, J.L. Rehspringer, D.Muller, J.J.Grob, J.Dian et B.Honerlage, Appl. Phys. Lett. 77(19), 2952, 2000.
- [72] J.Thees, M.Wittmaack, K-H. Stegemann, J.V. Borany, K.-H. Heinig, T. Gebel, Microelectronics Reliability 40, 867, 2000.
- [73] R. C. Ashoori, Nature 379, 413 – 419, 1996
- [74] U. Serincan, *Formation of semiconductor nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by ion implantation*, thèse, Middle East Technical University, Ankara, Turquie, 2004.
- [75] D.K.Dwivedi, Dyashmaker, Masheshwar Duby, journal of Ovanic Research Vol.5,N O.2, April 2009
- [76] S.H.Yu, J.Ceram.Soc.Japan109,565(2001).
- [77] R.Chemam, A.Bouabellou, J.J.Grob, D.Muller, G.Schmerber, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 216(2004) 116\_120.