

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI – CNRS

THÈSE présentée par :
Pauline Sylvia POKAM KUISSEU

soutenue le : **09 décembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique « Sciences des Matériaux »

**Détachement des substrats ultra-minces des matériaux
semi-conducteurs par implantation d'hydrogène à hautes
énergies pour les applications photovoltaïques et
électroniques**

THÈSE dirigée par :

Esidor NTSOENZOK Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI – CNRS

RAPPORTEURS :

Anne MIGAN-DUBOIS Maître de conférences, HDR, Université Pierre et Marie-Curie

S. ASHOK Professor, Pennsylvania State University

JURY:

Éric MILLON	Professeur, Université d'Orléans, Président du jury
Anne MIGAN-DUBOIS	Maître de conf., HDR, Université Pierre et Marie-Curie
S. ASHOK	Professor, Pennsylvania State University
François RIEUTORD	Directeur de recherche, CEA – Grenoble
Didier LANDRU	Docteur, Ingénieur de recherche, Soitec – Grenoble
Gabrielle REGULA	Maître de conf., HDR, Université d'Aix-Marseille III
Frédéric MAZEN	Ingénieur chercheur, CEA – Grenoble
Esidor NTSOENZOK	Professeur, Université d'Orléans

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années de travail, durant lesquelles j'ai rencontré un grand nombre de personnes tant sur le plan professionnel qu'amical. Elle a été pour moi une expérience unique, que je pourrais considérée comme un puzzle dont chaque pièce serait personnifiée par les différentes personnes qui y ont contribué de près ou de loin. Je tiens aujourd'hui à les exprimer ma profonde gratitude.

Mes premiers remerciements vont à l'endroit de mon directeur de thèse Esidor Ntsoenzok pour avoir cru en moi et de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse. Il n'a pas été pour moi seulement un directeur, mais aussi un confident et un conseiller. Ses encouragements, ses conseils précieux tant scientifiques que personnels, sa grande gentillesse, sa patience, sont autant de facteurs qui m'ont donné la force de continuer ce travail. Même dans mes pires moments il a toujours su trouver les bons mots pour me motiver et m'encourager à persévérer. Du fond du cœur, je lui dis un grand merci pour tout.

Si ce travail a pu voir le jour, c'est également grâce à l'encadrement de qualité dont j'ai pu bénéficier de Gabrielle Regula et Frédéric Mazen. J'aimerais les remercier tout particulièrement pour leur grande disponibilité durant ces trois années. Merci pour vos conseils techniques et scientifiques et aussi votre grand soutien moral durant la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à adresser un merci particulier à Anne Migan et S. Ashok pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Un grand merci également à François Rieutord, Eric Millon et Didier Landru pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Ce travail a nécessité diverses techniques de caractérisation utilisées dans différents laboratoires. J'aimerais ici remercier tous ceux qui m'ont aidé et formé à ces techniques.

J'aimerais tout particulièrement remercier Audrey Sauldubois du CME pour toutes les longues et interminables séances d'observation passées au TEM ensemble. J'ai été particulièrement touchée par sa gentillesse et sa disponibilité. Des personnes comme ça on n'en rencontre pas souvent. J'aimerais aussi remercier Caroline Andreazza pour son implication dans l'interprétation des images TEM. Un merci aussi à Cécile Genevois pour m'avoir formée à la préparation des échantillons.

Un grand merci à Abdelilah Slaoui de nous avoir accueillis à Strasbourg pour la réalisation et la caractérisation de nos cellules solaires. Merci à Pierre Bellanger et à Stéphane Roques pour leur accueil chaleureux au laboratoire iCUBE et leur implication pour la réalisation de nos cellules solaire.

Toute ma gratitude à Domingos de Sousa de m'avoir non seulement initié et formé à la technique de spectroscopie infrarouge, mais également pour son aide à l'interprétation des spectres. Un très grand merci à Marylène Vayer de l'ICMN pour les mesures d'AFM.

J'aimerais adresser un merci chaleureux à Thierry Sauvage, Hélène Lecoq, Olivier Wendling et Aurelien Bellamy pour les très longues manipulations d'implantations. Un merci également à tout le personnel technique du laboratoire CEMHTI. Plus particulièrement, Jérôme Joseph, Dominique Baux, et Jean-Paul Trasbot, pour le support technique qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail. On a souvent tendance à sous-estimer votre travail, pourtant sans vous il ne serait pas possible de faire tout ce qu'on fait. Que dire de Martine Lepad et Marie-France Rouillier, si ce n'est ma profonde

reconnaissance pour le travail énorme qu'elles font pour nous tous les jours en s'occupant de nos ordres de missions et en traitant nos commandes. Un clin d'œil aussi à Jean-Philippe Blondeau.

J'aimerais bien évidemment remercier Timothée Pingault, mon collègue doctorant avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau pendant ces trois dernières années. Quand je fais un bilan de ces trois années passées avec toi, je ne garde que nos fous rires. On a partagé tellement de belles choses aussi merveilleuses les unes que les autres. Toutes les conférences où nous sommes allées ensemble, les missions de travail, les soirées, notre voyage aux Etats-Unis, comment tu chantes souvent quand on est dans ta voiture, sont autant de bons moments que je n'oublierais jamais. Il y a des gens qu'on rencontre dans la vie et qu'on n'oublie jamais. Tu es une personne géniale, reste comme tu es.

Un grand également à Yasmina Sidibé Ben-Sahra, Chenwei He, William Asplet, Jacques Botsoa, Moussa Sidibé, Peiqing Yu et Najoua Zayyoun pour leur amitié et tous ces déjeuners très agréables qu'on a pu partager ensemble. Vous avez rendu mon séjour au laboratoire très agréable. Merci à toi Yasmina pour ta bonne humeur et ce rire que tu ne perds jamais. Merci également à toi William, pour tes blagues parfois un peu spéciales, genre la blague téléphonique. Merci aussi à toi Najoua, pour la joie et ce côté gentil que tu apportes au bureau. Un merci spécial à Peiqing Yu, pour tous les petits plats chinois qu'elle a eu à nous cuisiner. Tu es une personne merveilleuse.

Je tiens également à remercier Barnabé, une personne incroyable que j'ai rencontrée à Orléans. Je remercie également Danielle Kouetcha, Philemon Nogning, Eric Fosto, Patrick Nebout et Joseph Marae mes amis. Joseph, merci pour tout le soutien que tu m'as apporté durant la rédaction.

J'aimerais également remercier Maurice Chamberlin pour tout l'amour et le soutien exceptionnel qu'il m'a apporté ces trois dernières années.

Un merci aussi à Luther, qui m'a toujours soutenu dans tous mes projets. Sache que même si la vie en a voulu autrement, tu restes une personne que j'estime beaucoup et je serais toujours là pour toi.

Je remercie grandement mes sœurs Mariane, Hornelle et Jafercine, elles ne s'imaginent pas le soutien moral qu'elles m'apportent juste avec des appels téléphoniques. Mariane, ton soutien et tous ces petits paquets que tu m'envoie me font tellement plaisir. C'est rassurant de savoir que je peux toujours compter sur toi.

Je ne saurais oublier ma grande sœur Elizabeth Bertille, ma deuxième maman à qui je suis fort redevable. Tous les mercis du monde ne suffiront jamais pour te remercier, toi qui t'es sacrifiée pour moi, pour que je puisse évoluer avec mes études. Que dire des conseils que tu as su me prodiguer, de l'éducation que tu as su me donner. Tu es mon modèle.

Mes dernières pensées iront à l'endroit des deux personnes que j'aime le plus au monde, mon papa et ma maman, à qui je dédie cette thèse. Quelle chance j'ai eu de vous avoir comme parents, vous qui m'avez tout donné. Votre amour inconditionnel et infailible a su me porter au bout du monde.

Table des matières :

Remerciements	1
Introduction générale.....	8
<u>Chapitre I: Procédés émergents de fabrication des substrats ultra-minces et état de l'art.....</u>	10
I Intérêts des substrats ultra-minces.....	11
I-1 L'énergie photovoltaïque.....	11
I-2 Structure et principe de fonctionnement d'une cellule PV.....	12
I-3 Cellules solaires à base de silicium cristallin.....	14
I-4 Procédé standard de fabrication des wafers de silicium cristallin.....	15
I-5 Vers une filière de substrats ultra-minces de silicium cristallin.....	15
II Quelques méthodes de fabrication des substrats ultra-minces.....	17
II-1 Procédés de croissance sur silicium poreux.....	18
II-2 Procédés de croissance par gravure sélective d'un oxyde.....	19
II-3 Procédés de transfert par contrainte induite.....	21
II-4 Procédés d'exfoliation par implantation d'hydrogène.....	24
II-4-1 Procédé Smart-Cut™: implantation à basse énergie.....	24
II-4-2 Procédé de la thèse: implantation à haute énergie.....	26
III Endommagement et fracture des matériaux implantés à l'hydrogène...29	29
III-1 L'implantation ionique.....	29
III-2 L'hydrogène dans le silicium.....	32
III-3 Configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium.....	35
III-4 Contrainte et déformation générées dans la couche implantée.....	38
III-5 Platelets d'hydrogène.....	40
III-6 Evolution thermique des platelets: mécanisme et cinétique de croissance.....	42
III-7 Mécanismes de microfissuration et propagation de la fracture.....	46
III-8 Cinétique de fracture et faciès de rupture.....	47
Conclusion du chapitre.....	51
Références bibliographiques.....	52

Chapitre II: Techniques expérimentales	59
I Dispositif d'implantation ionique: l'accélérateur Pelletron	60
I-1 Principe de fonctionnement du Pelletron	60
I-2 Conditions d'implantation	63
II Traitements thermiques	64
II-1 Fours utilisés pour les traitements thermiques	64
II-2 Protocole expérimental de mise en température des échantillons	65
III Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	66
III-1 Fondamentaux et principe de fonctionnement de la FTIR	66
III-2 Méthode de mesure: le mode transmission	68
III-3 Configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium	69
IV Microscopie électronique en transmission (TEM)	71
IV-1 Principe de fonctionnement du microscope utilisé	71
IV-2 Préparation des échantillons	72
IV-3 Conditions d'observations	74
V Mesures des courbes courant-tension des cellules solaires	75
V-1 Mesures sous éclairage	75
V-2 Mesures par Suns- V_{oc}	76
Conclusion du chapitre	78
Références bibliographie	79

Chapitre III: Production des substrats ultra-minces de silicium et réalisation de cellules solaires.....81

I Résultats généraux de détachement: influence des différents paramètres.....82

- I-1 Effet de la température de recuit.....82
- I-2 Effet de la fluence d'hydrogène.....91
- I-3 Effet du raidisseur.....93
- I-4 Récapitulatif sur les résultats de détachements obtenus et discussion.....96
- I-5 Comparaison entre Si(100) et Si(111).....98

II Caractérisation morphologique des surfaces post-fracture.....99

- II-1 Aspect macroscopique des faciès de rupture.....99
- II-2 Aspect microscopique et rugosités des surfaces102

III Fabrication des cellules solaires sur substrats ultra-minces détachés..104

- III-1 Architecture et procédé de fabrication.....104
- III-2 Résultats et discussions.....106

Conclusion du chapitre.....109

Références bibliographiques.....110

Chapitre IV: Caractérisation de la zone de défauts induite dans le silicium par l'implantation d'hydrogène.....112

I	Identification et évolution des complexes hydrogénés.....113
I-1	Configurations chimiques post-implantations.....114
I-2	Evolution thermique des configurations des complexes hydrogénés.....116
II	Analyse morphologique de la zone endommagée.....120
II-1	Largeur de la zone de défauts post-implantation.....120
II-2	Evolution de la zone de défauts avec la température.....121
III	Géométrie et distribution spatiale des défauts étendus.....124
III-1	Nature des défauts étendus aux températures de recuits $< 400^{\circ}\text{C}$124
III-2	Nature des défauts étendus aux températures de recuits $\geq 400^{\circ}\text{C}$125
III-3	Récapitulatif sur l'évolution des défauts étendus et discussion.....128
IV	Cinétiques de croissances des défauts étendus.....130
IV-1	Evolution des rayons moyens avec la température.....131
IV-2	Energie d'activation de croissance des défauts étendus.....131
V	Position et propagation de la ligne de fracture.....134
VI	Modèle de croissance des défauts étendus jusqu'à la propagation de la fracture après implantation à hautes énergies.....136
	<i>Conclusion du chapitre.....138</i>
	<i>Références bibliographiques.....140</i>

Chapitre V: Essais de détachements du Germanium et du Carbure de Silicium.....143

I Etude du détachement de films minces autoportés du germanium.....145

I-1 Résultats de détachements.....145

I-2 Etat des surfaces nouvellement créées post-fracture.....147

I-3 Caractérisation des défauts précurseurs de la fracture.....147

I-3-a Analyse morphologique de la zone endommagée.....148

I-3-b Plans d'habitats des défauts étendus.....150

I-3-c Cinétique de croissance des défauts étendus sous recuit thermique.....151

I-5 Récapitulatif sur l'état de fracture du germanium.....153

II Etude du détachement du carbure de silicium.....153

III Comparaison des conditions de détachement du Si, Ge et SiC.....157

Conclusion du chapitre.....159

Références Bibliographiques.....160

Conclusion générale et perspectives.....161

Annexe : Procédure de nettoyage des échantillons par RCA.....165

Introduction générale

Face à l'épuisement plus ou moins proche des sources d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) dont dépend plus de 80% de l'énergie mondiale actuelle, et aux problèmes de changement climatique engendrés par ces derniers, le développement des énergies renouvelables plus respectueuses de l'environnement fait l'objet d'une attention de plus en plus croissante. Parmi ces énergies, le photovoltaïque (PV) qui est la conversion de l'énergie solaire en électricité attire particulièrement l'attention, dû à sa source inépuisable bien distribuée dans le monde et à son faible impact sur l'environnement. Ainsi, entre 2000 et 2013, la production d'électricité PV a connu une forte croissance et la puissance cumulative installée est passée de 1.3 GW à près de 139 GW, une croissance qui s'explique aussi par les progrès technologiques réalisés en termes d'efficacité. Cependant, malgré cette croissance rapide et la chute considérable des prix de production, l'énergie photovoltaïque ne représente qu'une infime partie (moins de 1%) du bouquet énergétique mondial. Toutefois, les prévisions sur ce mode d'énergie sont plutôt optimistes et d'après un rapport publié par l'agence internationale de l'énergie (AIE) en 2014, sa contribution pourrait atteindre les 16% de la production d'électricité mondiale d'ici 2050. Pour atteindre ces objectifs, il faudrait rendre ce type d'énergie plus compétitif. Ceci peut se faire principalement en diminuant les coûts de production des modules PV.

La technologie PV la plus utilisée pour la conversion d'énergie est celle issue de cellules solaires en silicium cristallin, qui représente environ 90% du marché. Cette technologie offre de meilleurs rendements de conversion et bénéficie d'une très bonne maturité industrielle. Cependant, elle est aussi celle dont les coûts de production sont les plus élevés, dus à la très forte consommation de matière première lors de la fabrication des cellules. Cette surconsommation est une conséquence directe de la technique standard de sciage généralement utilisée pour découper les plaquettes de silicium à partir d'un lingot. En effet, dû aux traits de scie, environ 50% du lingot utilisé est réduit en poudre, lequel est difficilement recyclable, car mélangé à un liquide organique. De plus, à cause des contraintes qu'appliquent les traits de scie sur le lingot, l'épaisseur minimale des plaquettes découpées est limitée entre 180 μm et 200 μm , soit largement supérieur à l'épaisseur utile (entre 50 μm et 80 μm) nécessaire à absorber et convertir la quasi-totalité du rayonnement solaire. Ainsi, à cause de ces excès, le coût de fabrication des plaquettes de silicium, partant de la matière première jusqu'à la découpe du lingot en wafers, représente jusqu'à 65% du prix final d'un module PV. Il est donc clair que des techniques innovantes de découpe sans perte de matière première pourraient aider à considérablement réduire les coûts de production de cette technologie. De telles techniques sont généralement regroupées sous la dénomination « kerf-free, en anglais », pour « sans perte de matière première ».

Cette thèse vise au développement d'une nouvelle technique de découpe innovante, basée sur l'implantation d'hydrogène à haute énergie (dans la gamme des MeV), qui exploite les cavités remplies de gaz d'hydrogène sous un traitement thermique, pour générer une propagation de la fracture dans un matériau à une profondeur précise (fonction de l'énergie des ions), entraînant le détachement d'un substrat ultra-mince. La gamme d'énergie utilisée est généralement comprise entre 1 MeV à 4 MeV, ce qui permet le détachement des substrats de 15 μm à 150 μm d'épaisseur. L'épaisseur du substrat détaché dépend de l'énergie d'implantation, et le substrat détaché sera d'autant plus épais que l'énergie d'implantation sera grande. L'intérêt majeur de cette technique est l'économie de la matière première, car le détachement se fait sans perte de matière première. De plus, c'est un

procédé versatile, et selon les besoins, l'énergie d'implantation peut être adaptée pour produire un substrat juste avec l'épaisseur désirée.

Trois objectifs principaux ont motivé notre travail: le premier consistait à identifier les conditions de détachement des substrats ultra-minces de silicium, particulièrement le silicium (100) qui est le plus utilisé dans le PV; le second objectif était de par une étude expérimentale des défauts précurseurs de la fracture, comprendre et mettre en lumière les mécanismes physico-chimiques responsables de la propagation de la fracture dans le procédé proposé; et enfin, le dernier objectif était d'étendre le procédé sur d'autres matériaux semi-conducteurs. Ainsi, suivant cet ordre d'idées, ce manuscrit se divise en cinq chapitres:

Dans le premier chapitre, un état de l'art essentiel à la compréhension de cette thèse est dressé. Tout d'abord, les intérêts des substrats ultra-minces pour les applications photovoltaïques sont présentés, notamment pour la filière silicium cristallin. Ceci est suivi de l'exposition de quelques techniques « kerf-free » émergentes ayant été proposées pour la fabrication des substrats ultra-minces sans perte de matière. Pour finir, un état de l'art sur la technique d'implantation d'hydrogène, présentant les mécanismes d'endommagement et de fracture, est présenté.

Le deuxième chapitre, consacré aux procédures expérimentales, détaille le principe de fonctionnement de l'accélérateur Pelletron utilisé pour nos implantations, des fours utilisés pour les traitements thermiques, et des deux techniques de caractérisation à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique en transmission (TEM) choisies pour étudier les défauts d'implantation. Le FTIR nous a permis d'identifier les configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium après implantation et leur évolution en température, tandis que Le TEM a permis d'observer la distribution spatiale et l'évolution des défauts étendus jusqu'à la propagation de la fracture dans des échantillons non standards (zone d'étude située jusqu'à 70 μm en dessous de la surface du substrat)

Le troisième chapitre présente les résultats de détachements obtenus avec le Si(100) en fonction de la fluence d'hydrogène implantée, de l'énergie d'implantation, et de la température de recuit. En parallèle, une comparaison de ces résultats est aussi faite avec le cas du Si(111), qui est un cas référence utilisé dans la littérature pour démontrer la faisabilité du procédé. Par la suite, la morphologie des surfaces nouvellement créées après détachement est explorée, ceci dans le but de comprendre le phénomène macroscopique de la propagation de la fracture. Enfin, dans la dernière partie du chapitre, l'application du procédé est validée par la réalisation des cellules solaires prototypes réalisées sur les substrats ultra-minces détachés.

Un quatrième chapitre est dédié à l'étude détaillée de la nature et de la distribution spatiale des défauts précurseurs de la fracture dans le silicium après implantation et à différents stades de recuit thermique, par FTIR et par TEM. Une étude statistique sur l'évolution de la taille de ces défauts permet par la suite d'évaluer leur énergie d'activation. Des observations TEM à des stades de recuit très avancés, i.e. proches de l'étape de détachement, nous donnent un excellent aperçu de la dynamique de fracture, ce qui nous permet de proposer un modèle de propagation de cette dernière.

Enfin, dans le cinquième chapitre, beaucoup plus exploratoire que les précédents, le procédé de détachement proposé dans ce travail est appliqué à deux autres matériaux semi-conducteurs, à savoir le germanium (Ge) et le carbure de silicium (SiC), ceci dans le but d'étendre les champs d'applications.

Chapitre I: Procédés émergents de fabrication des substrats ultra-minces et état de l'art.....10

I Intérêts des substrats ultra-minces.....11

- I-1 L'énergie photovoltaïque.....11
- I-2 Structure et principe de fonctionnement d'une cellule PV.....12
- I-3 Cellules solaires à base de silicium cristallin.....14
- I-4 Procédé standard de fabrication des wafers de silicium cristallin.....15
- I-5 Vers une filière de substrats ultra-minces de silicium cristallin.....15

II Quelques méthodes de fabrication des substrats ultra-minces.....17

- II-1 Procédés de croissance sur silicium poreux.....18
- II-2 Procédés de croissance par gravure sélective d'un oxyde.....19
- II-3 Procédés de transfert par contrainte induite.....21
- II-4 Procédés d'exfoliation par implantation d'hydrogène.....24
 - II-4-1 Procédé Smart-Cut™: implantation à basse énergie.....24
 - II-4-2 Procédé de la thèse: implantation à haute énergie.....26

III Endommagement et fracture des matériaux implantés à l'hydrogène...29

- III-1 L'implantation ionique.....29
- III-2 L'hydrogène dans le silicium.....32
- III-3 Configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium.....35
- III-4 Contrainte et déformation générées dans la couche implantée.....38
- III-5 Platelets d'hydrogène.....40
- III-6 Evolution thermique des platelets: mécanisme et cinétique de croissance.....42
- III-7 Mécanismes de microfissuration et propagation de la fracture.....46
- III-8 Cinétique de fracture et faciès de rupture.....47

Conclusion du chapitre.....51

Références bibliographiques.....52

Ce premier chapitre se propose d'exposer le contexte et les notions essentielles à la compréhension de notre sujet d'étude. Dans un premier temps, nous exposerons les intérêts des substrats ultra-minces ($<100\mu\text{m}$), principalement pour les applications photovoltaïques. Nous présenterons ensuite quelques technologies ayant été développées pour la fabrication des substrats ultra-minces de silicium, qui sont éventuellement aussi utilisées pour d'autres types de matériaux. Par la suite, nous ferons des rappels de base quant au principe d'exfoliation par implantation d'hydrogène. Ils concerneront essentiellement la description de l'endommagement après implantation et le mécanisme de fracture sous activation thermique.

I Intérêts des substrats ultra-minces

I-1 L'énergie photovoltaïque

Le terme photovoltaïque décrit un processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. L'effet photovoltaïque a été découvert pour la première fois par le physicien Antoine-César Becquerel en 1839, qui constata que le rayonnement lumineux produit sur certains matériaux (semi-conducteurs) une étincelle, preuve d'un phénomène électrique. En 1905, Albert Einstein expliqua que ce phénomène était provoqué par l'absorption de photons, les quanta de lumière. Cependant ce n'est qu'en 1954 qu'une équipe du laboratoire BELL fabriqua la première cellule photovoltaïque en silicium cristallin avec un rendement de 4% [1]. Les coûts de fabrication très élevés de ces cellules ont limité dans un premier temps leurs applications uniquement au spatial où tout autre mode d'alimentation d'énergie est exclu. Ce n'est que dans les années 70 que les premières applications terrestres voient le jour dans les sites très isolés. Puis, le photovoltaïque s'est ensuite progressivement généralisé, et en début des années 80, il s'est étendu en zones rurales, notamment sur les toitures des maisons. Ainsi, grâce aux progrès réalisés en termes d'efficacité et de diminution des coûts de production, les installations photovoltaïques ont connu un fort engouement et la puissance cumulée mondiale installée a augmenté de façon exponentielle (figure I-1) [2]. Cette forte croissance de production s'explique aussi par une prise de conscience à l'échelle mondiale de l'importance des énergies renouvelables pour la préservation de l'environnement. Parallèlement à la croissance du nombre de modules photovoltaïques installés, une chute considérable des prix de production a aussi été relevée. On est ainsi passé de 23\$ par watt-crête (Wc) au début des années 80 à environ 0.6\$/Wc en 2014 [3]. Cependant, une réduction supplémentaire du coût du Wc reste nécessaire pour que l'énergie photovoltaïque qui représente aujourd'hui moins de 1% de la production d'électricité mondiale soit réellement compétitive face aux énergies fossiles ou nucléaires.

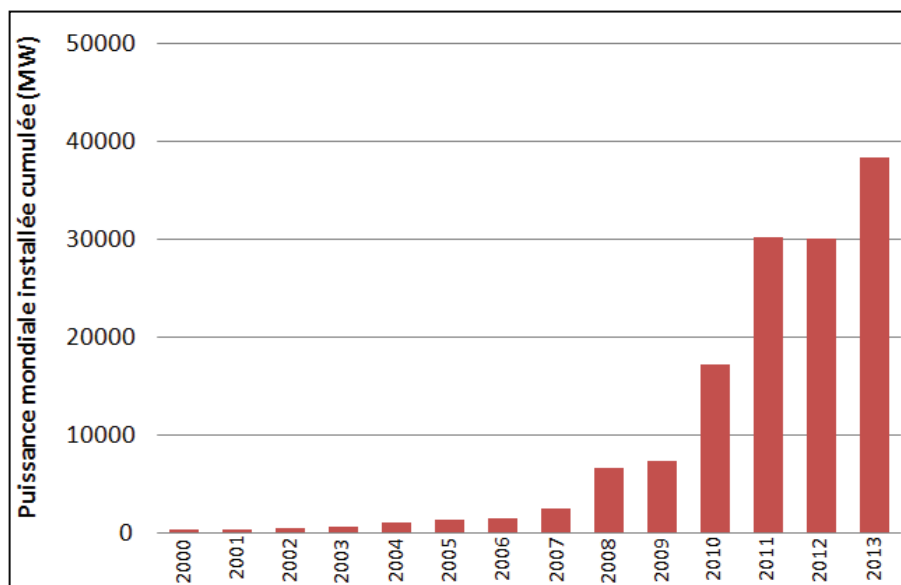


Figure I-1: évolution globale de la puissance photovoltaïque mondiale installée cumulée entre les années 2000 et 2013 [2]

I-2 Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque encore appelée cellule solaire est un dispositif qui, exposé à la lumière produit de l'électricité grâce à un effet photoélectrique. En effet, la lumière est constituée de grains de particules appelés « photons ». Ces photons ont une énergie $E = h\nu$, dans laquelle h est la constante de Planck et ν la fréquentation de vibration du photon. Lorsqu'une source lumineuse (le soleil par exemple) heurte la surface d'un matériau semi-conducteur, les photons d'énergie supérieure à celle du gap du matériau vont être absorbés par ce dernier. Les photons absorbés vont arracher des électrons dans la matrice et au passage créer des trous: c'est le phénomène de génération des paires électrons-trous. Les porteurs de charges ainsi photo générés vont ensuite être séparés et collectés vers un circuit extérieur. La structure d'une cellule basique à base de silicium est représentée sur la figure I-2.

La séparation sélective des électrons et des trous dans la cellule se fait par la création d'un champ électrique au moyen d'une jonction entre deux couches dopées p et n. La couche dopée p appelée base est obtenue par insertion d'atomes possédant un électron de moins que les atomes du matériau semi-conducteur. Cette couche présente donc un déficit d'électrons et un excès de trous. A l'inverse, la couche dopée n, appelée émetteur, est obtenue en introduisant des atomes ayant un électron de plus que les atomes du matériau. La couche n possèdera donc un excès d'électrons. Généralement, les atomes utilisés pour les couches p et n sont respectivement les atomes de bore et de phosphore. La zone de contact entre les deux couches est appelée zone de charge d'espace (ZCE). Dans cette zone règne un champ électrique dirigé de n vers p qui, sous éclaircissement solaire de la cellule repousse les électrons vers la couche n et les trous vers la couche p. Les porteurs de charges, ainsi séparés, sont ensuite collectés par les contacts métalliques sur les faces avant et arrière de la cellule, ce qui va générer un courant électrique.

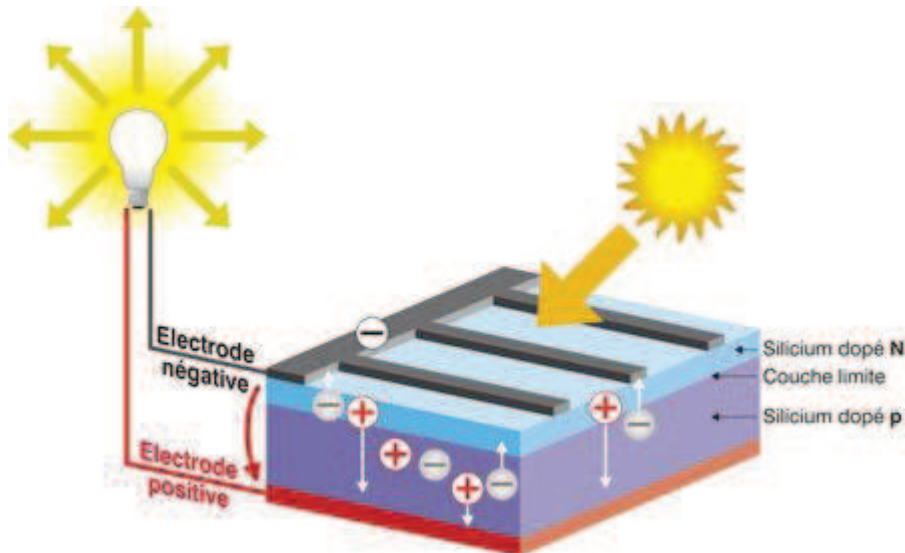


Figure I-2: schéma simplifié d'une cellule solaire à base de silicium cristallin

Caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire

Sous éclairage, toute cellule solaire est caractérisée par une courbe de courant-tension $I(V)$ comme représentée sur la figure I-3 ci-dessous.

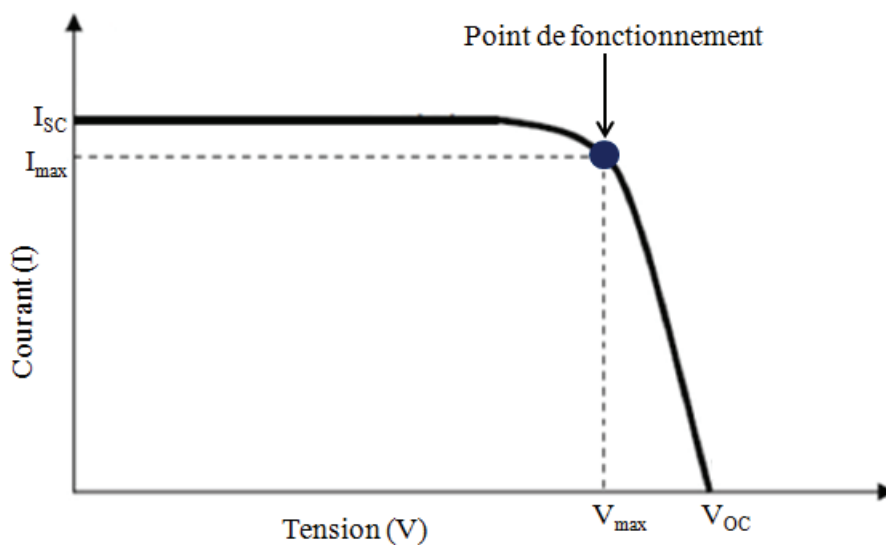


Figure I-3: courbe courant-tension d'une cellule solaire sous éclairage

A partir de cette courbe, il est possible d'extraire les paramètres électriques propres à la cellule, définissant ses performances. On a entre autre:

- La tension à vide ou en circuit ouvert V_{OC} ('OC' pour Open Circuit en anglais) lorsque $I = 0$
- Le courant de court-circuit I_{SC} ('SC' pour Short Circuit en anglais) lorsque $V=0$
- Le point de fonctionnement qui représente le point de puissance maximale tel que le produit du courant et de la tension est maximal ($P_{max} = V_{max} \times I_{max}$)

- Le facteur de forme (FF) qui définit la qualité de la cellule et permet aussi de définir la rectangularité de la courbe I(V). Il correspond au rapport des surfaces des rectangles délimités par (V_{max} , I_{max}) et (V_{oc} , I_{sc}) et est exprimé par:

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

- Le rendement de conversion η qui caractérise la capacité de la cellule à transformer l'énergie lumineuse qui la percute en électricité. Le rendement est donné par:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{\phi_i \times S}$$

Avec ϕ_i le flux d'éclairement reçu par unité de surface et S la surface de la cellule.

Dans les laboratoires, les cellules sont généralement testées sous un spectre artificiel lumineux d'ensoleillement standard correspondant à un spectre solaire de type AM1.5 d'une puissance de 1000 W/m² à 25°C [4]. Cette convention permet de normaliser les rendements obtenus pour des éventuelles comparaisons entre cellules.

Après cette présentation globale du principe de fonctionnement d'une cellule solaire et de ses grandeurs caractéristiques, nous allons à présent nous intéresser à sa couche active, en l'occurrence la couche de silicium.

I-3 Les cellules solaires à base de silicium cristallin

Le silicium constitue aujourd'hui l'élément principal utilisé pour la fabrication des cellules solaires et représente à lui seul plus de 90% du marché mondial photovoltaïque actuel [5]. Il est le deuxième élément le plus abondant de la planète terre, après l'oxygène. Il est non toxique, stable, peu cher.

La filière silicium des cellules solaires se divise en deux catégories: les cellules solaires à base de silicium monocristallin (mono-Si) et celles à base de silicium multi-cristallin (mc-Si). Les cellules en mono-Si sont faites à partir du silicium monocristallin de première qualité, ce qui leur permet d'avoir de bons rendements, entre 16 et 18% [6]. Mais elles sont aussi les plus chères car plus énergivores et plus complexes à produire. Les cellules en mc-Si sont quant à elles moins coûteuses, car constituées de silicium polycristallin moins cher que le monocristallin. En revanche, elles offrent des rendements plus faibles, entre 13 à 15 % [7]. Il est important de préciser que ces rendements de cellules sont ceux obtenus à l'échelle industrielle. Les rendements obtenus en laboratoire sont beaucoup plus élevés, et le record atteint pour les cellules à base de silicium monocristallin est de 29% [8].

I-4 Procédé standard de fabrication des wafers de silicium cristallin

Le silicium cristallin utilisé pour la réalisation des cellules est généralement fabriqué selon deux procédés technologiques: le procédé Czochralski ou Cz pour le mono-Si et le procédé par solidification directionnelle pour le mc-Si, lesquels sont décrits dans les références [9, 10]. Ces procédés permettent le tirage des lingots de silicium, de section circulaire ou carrée, pouvant faire jusqu'à 2 mètres de hauteur et 300 mm de diamètre.

Une fois les lingots obtenus, ils sont découpés en briques, de façon à ce que leur surface corresponde à la taille des cellules finales. Les briques sont ensuite collées sur un support et sciées en fine plaquettes ou wafers au moyen d'une scie multi-fils (voir figure I-5) [11]. L'opération s'effectue en présence de slurry, une solution organique contenant des particules abrasives (SiC, diamant) en suspension. Les plaquettes obtenues ont une épaisseur d'environ 180 μm et présentent une zone écrouie due aux traits de scie, qui est retirée par un traitement chimique avant la fabrication des cellules.

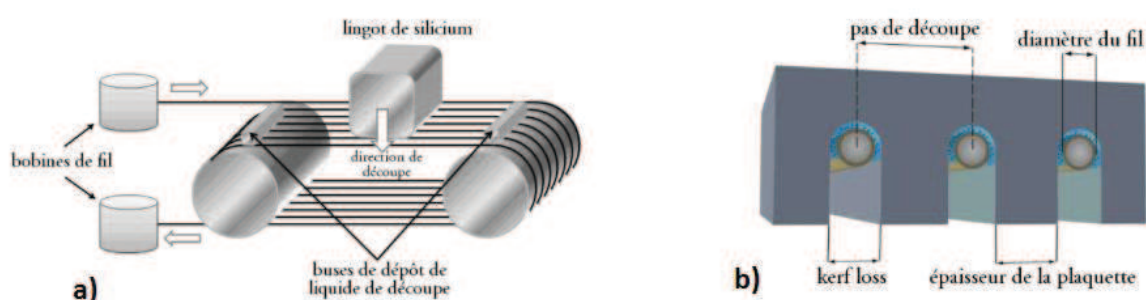


Figure I-5: (a) représentation schématique de la technique de découpe des plaquettes par scie multi-fils, (b) illustration de la perte de matière (Kerf-loss) engendrée par l'épaisseur des fils [11]

La technique de découpe par scie à fils impose une limite d'épaisseur minimale des plaquettes découpées. En effet, la diminution de l'épaisseur des plaques en dessous de 150 μm est difficile à envisager à cause du risque de casse due aux contraintes mécaniques engendrées par les fils de la scie. De plus, comme présenté sur la figure I-5.b, la largeur des fils qui transpercent la brique est à peu près égale à l'épaisseur des plaques. Ainsi, près de la moitié de la quantité initiale de la brique de silicium est réduit en poudre (kerf loss) et est difficilement recyclable, car mélangé à la solution organique contenant des particules abrasives (slurry).

I-5 Vers une filière de substrats ultra-minces de silicium cristallin

Nous venons de voir que la découpe des wafers de silicium par la scie à fils engendre des pertes représentant près de la moitié de la matière première totale utilisée. Ces pertes ont un gros impact sur le coût total de fabrication d'un module photovoltaïque. On estime que les technologies

conventionnelles de fabrication de modules utilisent environ 5 g de silicium par watt-crête [12], et que la fabrication du wafer, partant de la matière première jusqu'à la découpe du lingot en wafers, constitue environ 65 % du coût total du module [12, 13]. Ainsi, depuis plusieurs années, se développent des technologies de découpe des wafers de plus en plus fins, avec deux objectifs: baisser les coûts de production et obtenir des rendements au moins équivalents, voire supérieurs à ceux obtenus avec des techniques conventionnelles. En effet, des études théoriques ont montré qu'il est possible d'obtenir de très bons rendements de conversion sur des couches actives de silicium d'épaisseurs bien plus faible que celles utilisées dans les techniques conventionnelles (180 μm). C'est le cas par exemple des études menées par Kerr et *al.* [14], qui ont évalué les phénomènes de recombinaison intrinsèques limitant l'efficacité de conversion d'une cellule solaire à base de silicium cristallin en fonction de l'épaisseur de la cellule (figure I-6). Ces auteurs observent que les cellules d'épaisseurs comprises entre 10 μm et 100 μm présentent de meilleurs rendements, spécialement pour les phénomènes limitant de type Auger qui ont été évalués comme étant les sévères [14]. Notons qu'une recombinaison de type Auger, est un phénomène qui comprend trois entités et se produit lorsqu'une paire électron-trou se recombine en transférant son énergie cinétique à une autre charge libre (électron ou trou). La figure I-6 indique également un pic de conversion imposé par ces recombinaisons de type Auger d'environ 28 %, pour une cellule épaisse de 50 μm . Cette efficacité reste à peu près constante jusqu'à 100 μm , et décroît pour des cellules plus épaisses. Il est donc théoriquement possible d'utiliser des substrats plus minces que 180 μm (épaisseur standard) tout en gardant de bonnes efficacités de conversion.

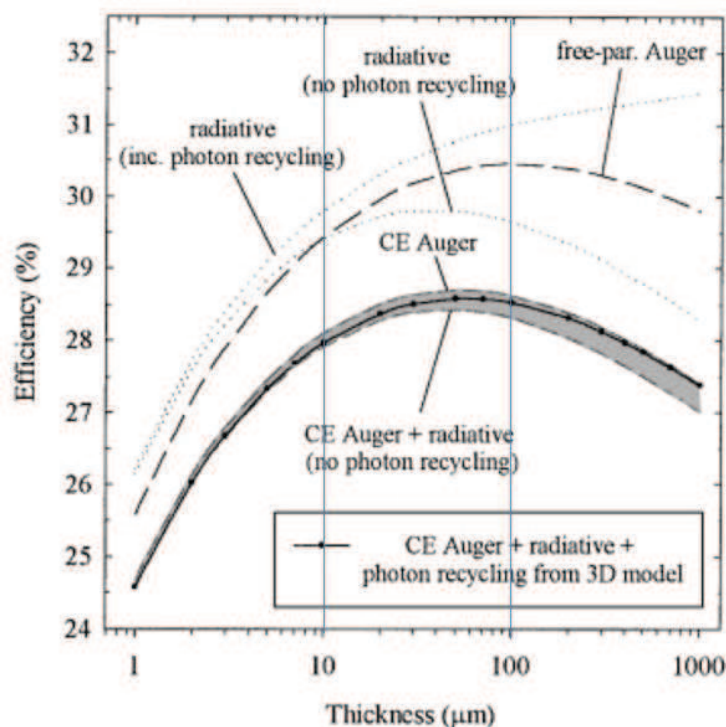


Figure I-6: efficacités théoriques de conversion en fonction de l'épaisseur de la cellule. Simulations effectuées sur un silicium de type p avec une résistivité de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et illuminé sous 1 soleil à 25°C [14]. Trois phénomènes limitant sont présentés: les recombinaisons radiatives avec et sans photon recyclé, recombinaisons Auger sans interaction des particules (free-par. Auger) et les recombinaisons Auger avec interaction des particules les uns avec les autres par interaction coulombienne (CE Auger)

L'évolution attendue de l'épaisseur des wafers de silicium utilisés pour la production de masse de cellules photovoltaïque est donnée sur la figure I-7 [15]. Cette figure estime que l'épaisseur des wafers mono et multi devrait approcher respectivement 140 μm et 150 μm d'ici 2026. Il est à noter que les technologies actuelles de fabrication des modules sont faites pour les wafers épais facilement manipulables. Ainsi, le passage aux substrats minces devrait nécessiter quelques adaptations telles que, de nouveaux concepts de manipulation des substrats minces pour éviter d'éventuelles casses, et de nouveaux concepts technologiques permettant d'atteindre de bons rendements sur ces substrats minces. Il convient aussi de préciser que les prédictions quant à la baisse de l'épaisseur des wafers sont uniquement basées sur les procédés actuels et ne tiennent pas compte d'éventuelles ruptures technologiques apportées par de nouveaux procédés de découpe.

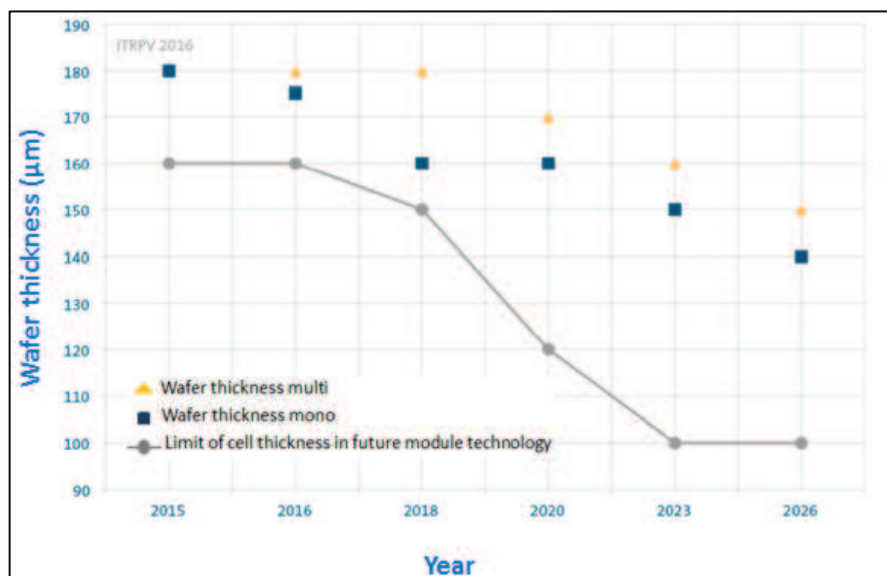


Figure I-7: prédictions de réduction des épaisseurs des wafers de silicium cristallin pour la production industrielle des cellules solaires [15]

II Quelques méthodes de fabrication des substrats ultra-minces

Face aux limites à minimiser l'épaisseur des substrats par la technique standard de scie à fils, de nombreuses équipes ont développé de nouvelles approches qui, à ce jour sont à des degrés de maturité plus ou moins avancés. Le but ultime était de produire des couches minces de silicium cristallin d'épaisseurs comprises entre 10 μm et 100 μm , tout en évitant les pertes de matière inhérentes à l'étape de sciage. De telles économies de matière première permettraient en effet de réduire la consommation de silicium purifié par un facteur 2 à 10. Dans cette partie nous allons énumérer quelques-unes de ces approches.

II-1 Procédés de croissance sur silicium poreux

Les procédés de croissance sur silicium poreux sont basés sur l'épithaxie d'une couche active de silicium sur une structure de silicium poreux. De façon très générale, l'ensemble des procédés développés sur ce principe se font de la manière suivante: dans un premier temps, une structure poreuse est réalisée à la surface d'un wafer de silicium. Cette structure poreuse est le plus souvent composée de deux ou trois couches, de porosités différentes. La couche supérieure, i.e. celle à la surface du wafer est toujours la moins poreuse, tandis que la ou les couche(s) plus profondes sont les plus poreuses. Après la réalisation de la structure poreuse, le wafer de silicium est soumis à un traitement thermique, qui permet de restructurer la structure poreuse. Durant cette restructuration, les pores de la couche supérieure se referment pour permettre l'épithaxie, tandis que les pores de la ou des couche(s) plus profonde(s) s'élargissent. Cette forte porosité en profondeur crée une sorte d'interface fragilisée, qui facilitera par la suite le détachement de la couche active après croissance par épithaxie. En fonction des procédés, le transfert de la couche active peut se faire soit avant soit après la réalisation de la cellule. Ainsi, de manière générale, on peut classer les procédés de croissance sur silicium poreux en trois catégories: une première catégorie où le détachement se fait après la réalisation de la cellule, une deuxième où le transfert a lieu juste après l'étape d'épithaxie et enfin une troisième catégorie où le transfert se fait avant l'étape de croissance de la couche active. La figure I-8 résume les différentes variantes de ces procédés avec les noms de quelques procédés correspondants. Ces procédés sont beaucoup plus détaillés dans les références [16 – 22].

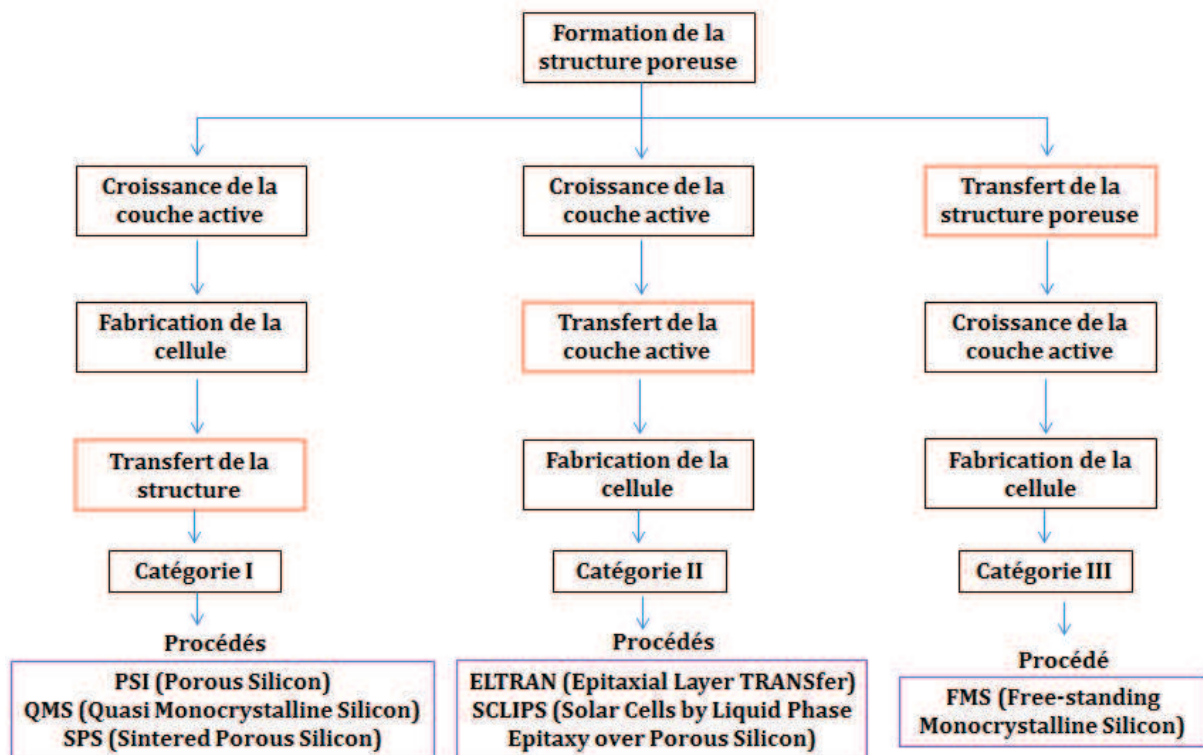


Figure I-8: structure de quelques procédés de transfert de substrats minces sur silicium poreux

Parmi les procédés développés sur le principe de silicium poreux, certains ont permis d'obtenir des cellules avec des rendements remarquables. C'est le cas par exemple du procédé **PSI** (pour Porous Silicon en anglais), développé au centre de recherche ZAE Bayern (Bavarian Centre for Applied Energy Research), qui a permis d'obtenir un rendement de 15.4% sur une cellule de 3.88 cm² épaisse de 25.5 µm [16]. En optimisant ce procédé, une équipe de l'ISFH (Institute for Solar Energy Research Hamelin) a par la suite obtenu un rendement de 19,1 % sur une structure de type PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) avec une couche d'oxyde d'aluminium en face arrière sur une cellule de 3,98 cm² et 43 µm d'épaisseur [17]. Avec le procédé **QMS** (Quasi Monocrystalline Silicon), des chercheurs de l'université de Stuttgart ont réalisé une cellule solaire de 4 cm² épaisse de 44.5 µm avec laquelle un rendement de conversion de 16.6% a été obtenu [18]. Le procédé **SPS** (Sintered Porous Silicon) développé par Sony, a permis d'obtenir un rendement de conversion de 12.5% sur une cellule de 4 cm² et 12 µm d'épaisseur [19].

Notons que les rendements mentionnés ci-dessus ont été obtenus dans des conditions standard de laboratoire, i.e. sous illumination normale avec un spectre solaire artificiel éclairant à un soleil.

Ainsi, les procédés précités et bien d'autres, ont permis de montrer la faisabilité de la croissance d'une couche active de silicium sur silicium poreux pour la réalisation des cellules solaires sans perte de matière première. Le principal avantage de ce type de procédés est le bon confinement optique des structures. Cependant, la croissance de la couche active de quelques dizaines de µm par épitaxie est assez coûteuse pour les applications photovoltaïques bas coûts.

II-2 Procédés de croissance par gravure sélective d'une couche d'oxyde

Parallèlement aux procédés de croissance sur silicium poreux, des procédés de croissance par gravure sélective ont aussi été développés. La particularité de ces procédés par gravure sélective est la croissance d'un film mince sur un masque d'oxyde, lequel est ensuite attaqué de façon sélective pour provoquer la séparation du film mince via des trous préalablement créés dans le film. Les plus connus sont les procédés VEST de Mitsubishi [23] et Epilift d'une équipe Australienne de l'Australian National University of Canberra [24], décrits ci-dessous:

- **Le Procédé VEST (Via-hole Etching for the Separation of Thin-films)**, est un procédé basé sur la séparation d'un film mince de silicium à partir d'un substrat SOI (Silicon-On-Insulator), au moyen d'une gravure sélective. La structure SOI est formée par ZMR (Zone Melting Recrystallisation), qui est une méthode permettant d'obtenir de larges grains de film mince de silicium poly-cristallin majoritairement orientés (100) sur une couche d'oxyde SiO₂. Après le traitement ZMR, une couche active est épitaxiée par CVD et texturée aléatoirement par une attaque KOH. Les trous sont ensuite formés dans cette couche active par lithographie et gravure anisotropique. Le substrat est ensuite immergé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) qui va attaquer de façon sélective la couche d'oxyde SiO₂ enterrée au travers des trous. De cette façon, le film mince de silicium poly-cristallin va être séparé du substrat support, qui sera réutilisé pour un nouveau cycle. Les trous formés dans la couche active servent aussi à la réalisation d'un émetteur qui traverse la cellule, ce qui permet de simplifier les interconnexions séries et d'améliorer la collecte des porteurs. Une efficacité de conversion de 16 % a été obtenue sur une cellule de 96 cm² épaisse de 77 µm (figure I-9) [23]. La fiabilité de ce procédé a été prouvée par la mise en module de 25 cellules faisant 10 cm² chacune, ce qui a donné une efficacité de conversion supérieure de 13,1% [25].

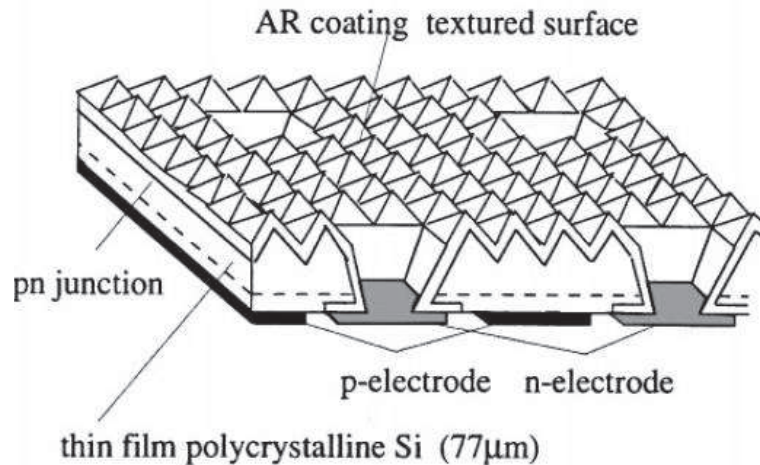


Figure I-9: structure d'une cellule de type VEST [25]

- **Le procédé Epilift**, est un procédé qui utilise un masque d'oxyde photolithographié sur un substrat monocristallin Si(100), de manière à laisser apparaître des lignes orthogonales $\langle 110 \rangle$ en surface. Ces lignes sont larges de $5\ \mu\text{m}$ à $10\ \mu\text{m}$ et espacées de $40\ \mu\text{m}$ à $150\ \mu\text{m}$ (Figure I-10.a). L'épitaxie en phase liquide est ensuite utilisée pour faire croître la couche active sur le substrat et le masque. La croissance de la couche se fait sélectivement selon les faces (111) du substrat, pouvant s'expliquer par la proximité entre les axes $\{110\}$ et $\{111\}$. La couche épitaxiée ressemble donc à une grille de silicium monocristallin dont la section est un losange, ce qui lui donne une texture anti reflet naturelle (Figure I-10.b). La partie initiale (inférieure) de la couche déposée est fortement dopée (P^+) et la partie supérieure est dopée p. La séparation de la couche se fait par attaque chimique, attaquant préférentiellement la partie inférieure dopée P^+ . L'épaisseur des couches détachées varie de $50\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$. Une possibilité de fabrication de cellule est de laisser la couche active épitaxiée partiellement attachée sur le substrat pendant la réalisation de la cellule. Le détachement final est obtenu par application d'une force mécanique dans ce cas. Des films de $10\ \text{cm}^2$ de surface et d'épaisseurs allant jusqu'à $100\ \mu\text{m}$ ont été obtenus avec ce procédé. Le problème majeur avec la technique est la présence des dislocations dans les couches due au masque d'oxyde utilisé. Aucun rendement de cellule n'a été rapporté.

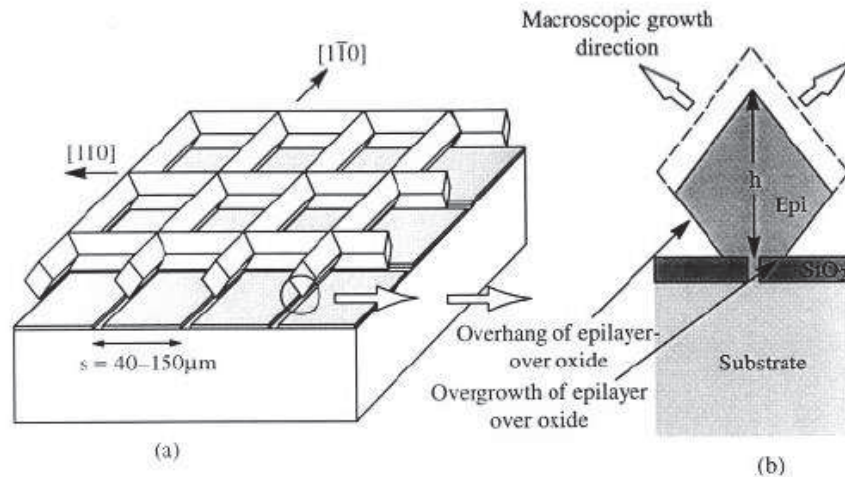


Figure I-10: schéma illustratif du procédé Epilift: (a) vue plane de la couche épitaxiée sur un substrat de silicium orienté (100), avec les lignes du masque orientées suivant les directions $\langle 110 \rangle$, (b) Vue en coupe de la structure [26]

Le réseau de trous créés dans la couche active dans les procédés par gravure sélective peut être utilisé pour concevoir des structures de cellules dans lesquelles les deux ensembles de contacts métalliques sont réalisés sur la face arrière de la cellule, éliminant ainsi les pertes d'ombrage métallique. Par contre les étapes de lithographie et d'épithaxie des couches de plusieurs dizaines de μm d'épaisseurs utilisées dans ces procédés sont peu favorables pour les applications photovoltaïques bas coûts, car très lourdes.

II-3 Procédés de transfert par contrainte induite

Les procédés de détachement par contrainte induite reposent sur le détachement d'un film de silicium par application d'un fort champ de contrainte sur un wafer, de façon à propager une fissure à une profondeur donnée et parallèlement à la surface du wafer. Le procédé est principalement décomposé en trois étapes: la première consiste à déposer une couche appelée « couche stressante » sur la surface d'un wafer ou d'un lingot de silicium, la deuxième étape consiste à chauffer et refroidir la structure pour activer les contraintes et détacher une couche fine de silicium, et enfin la troisième consiste à nettoyer dans un bain chimique la structure détachée afin d'obtenir une couche de silicium utilisable. Dans la littérature, plusieurs approches, basées sur ce principe ont été développées. Ces approches se différencient principalement par la nature et la technique de dépôt de la couche stressante. Nous allons décrire ici trois approches qui utilisent des couches stressantes différentes:

i) Contrainte induite par sérigraphie de deux pâtes métalliques (Slim-Cut, Dross et al. [27]): L'ensemble du procédé est présenté sur la figure I-11: sur un substrat de silicium est déposée par sérigraphie une double couche de deux pâtes métalliques. La première couche déposée est une pâte

d'argent de 20 μm . Après dépôt, les solvants sont séchés en dessous de 200°C pendant quelques minutes. Le wafer est ensuite recuit à haute température (900°C) pendant quelques secondes. Ensuite, sur la surface de la première pâte, une deuxième pâte d'aluminium de 50 μm est sérigraphiée, séchée, et recuite de la même façon qu'avec la pâte d'argent. Le collage entre les couches métalliques et le wafer de silicium se fait par un recuit à haute température. Durant le refroidissement, les couches métalliques et le wafer de silicium vont se contracter, et la différence de coefficient thermique entre eux va induire un fort champ de contrainte dans le silicium. Pour relâcher les contraintes dans le système, le substrat de silicium va fléchir, dans le même temps la couche métallique va se détacher en exfoliant avec elle un film de silicium d'environ 40 μm d'épaisseur. Les pâtes métalliques induisant une contrainte permanente dans le film de silicium détaché sont éliminées dans une solution chimique, ce qui rend le film de silicium propre et dépourvu de contraintes. Le wafer mince peut ainsi être utilisé pour la fabrication d'une cellule. Le procédé peut à nouveau être répété sur le résidu de substrat reconditionné. Sur un film de 40 μm , une cellule solaire de 1 cm^2 a été réalisée de façon simple (aucune texturisation et passivation) et un rendement de 9.9% a été obtenu. Des films de surface de 25 cm^2 avec une épaisseur comprise entre 30 μm et 50 μm ont aussi été obtenus avec ce procédé.

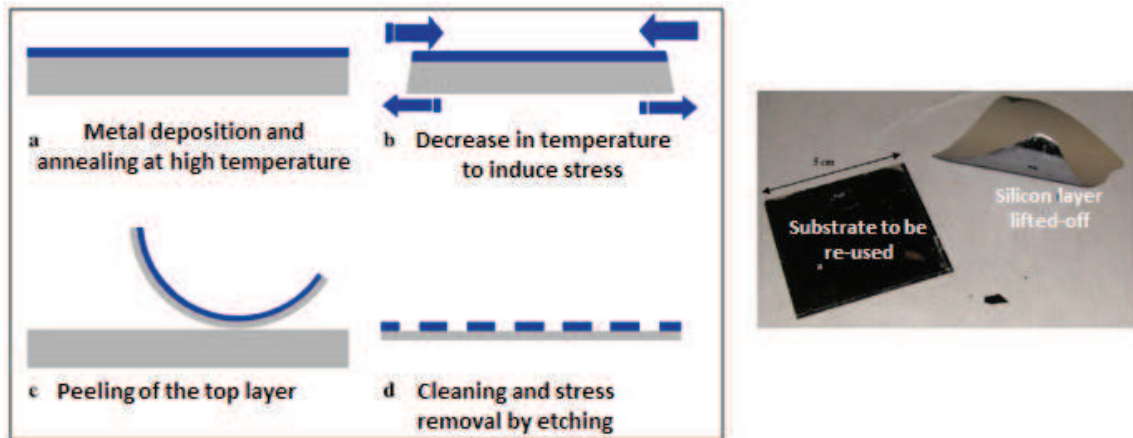


Figure I-11: description schématique des étapes du procédé proposé par Dross et al. [27]

ii) Contrainte induite par un dépôt électrolytique d'une couche métallique de nickel (Layer Transfer by Controlled Spalling, Bedell et al. [28]): la première étape de ce procédé consiste à déposer à une température proche de l'ambiante une couche stressante (le nickel) avec une épaisseur et un stress contrôlés. Les techniques de dépôt généralement utilisées sont les dépôts en phase gazeuses (PVD) tels que le sputtering et le dépôt électrolytique. Après dépôt, la fracture est initiée par création d'une discontinuité abrupte sur le bord de la couche stressante déposée. Une couche support est ensuite collée sur la couche déposée. Ce support va générer une force additionnelle à la discontinuité précédemment créée, ce qui va induire une fracture complète dans le substrat de silicium. L'épaisseur de la couche détachée dépend de l'épaisseur de la couche stressante. Un rendement photovoltaïque de 4.3% a été obtenu sur une cellule solaire flexible de 1 cm^2 et 3 μm d'épaisseur. Cette technique a aussi été appliquée avec succès sur d'autres matériaux tels que le germanium (Ge) et l'arséniure de gallium (GaAs).

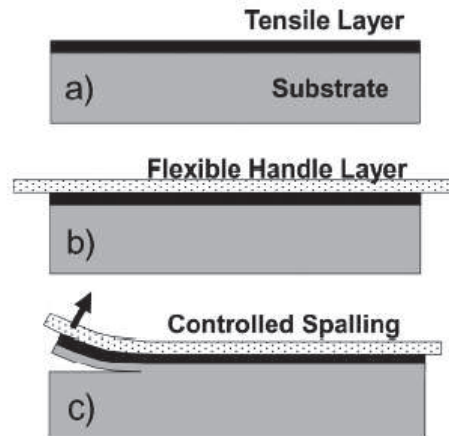


Figure I-12: schéma des étapes du procédé de transfert contrôlé proposé par Bedell et al. [28]

iii) Contrainte induite par distribution de résine d'époxy (Cold Split, Martini et al. [29]):

Dans un premier temps, pour initier et contrôler la fracture, un notch (perforation) est créé sur le bord du substrat de silicium avec un laser. Une couche polymère thermodurcissable est ensuite déposée sur la surface du substrat. Le durcissement du polymère se fait par un recuit des deux matériaux à 150°C pendant une heure. Le refroidissement de la structure à la température ambiante va générer des contraintes résiduelles dans le silicium grâce à la différence de coefficient d'expansion thermique entre le polymère et le substrat de silicium. Les contraintes résiduelles sont augmentées par une trempe de la structure dans de l'azote liquide. Lorsque ces contraintes atteignent la limite de fracture du silicium, une microfissure se propage dans la direction parallèle à l'interface entre le substrat de silicium et l'époxy. L'époxy va donc s'exfolier en arrachant avec lui un film mince de silicium. Après le détachement, la couche polymère est éliminée dans une solution chimique. Ce nettoyage permet aussi de relaxer les contraintes résiduelles dans le film. Un film de 7x7 cm² avec une épaisseur d'environ 100 µm a été obtenu avec ce procédé. Il faut noter que l'épaisseur du film à détacher dépend fortement de l'épaisseur de la résine polymère déposée.

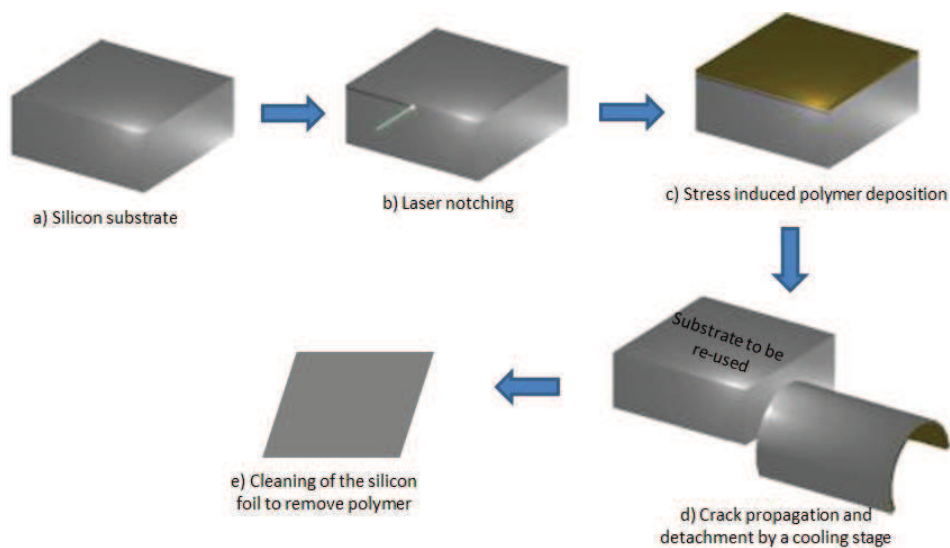


Figure I-13: représentation schématique du procédé Cold Split proposé par Martini et al. [29]

Les procédés de détachement par contrainte induite sont faciles à mettre en œuvre et ont peu d'étapes. Mais les films détachés ont des surfaces très rugueuses et contiennent des contraintes résiduelles. Des études ont montré que la pâte métallique qui sert de couche stressante dans certains de ces procédés peut dégrader la face avec laquelle elle est en contact lors de l'étape de nettoyage [30]. Toutes ces anomalies peuvent avoir des conséquences non négligeables sur l'efficacité de conversion des cellules issues de ces films.

II-4 Procédés d'exfoliation par implantation d'hydrogène

Dans cette partie nous allons exposer les procédés de séparation des films minces par implantation d'hydrogène. En effet, ce type de procédés repose sur la fragilisation d'une couche enterrée (d'une centaine de nm à quelques μm) dans un substrat par implantation d'hydrogène, de façon à propager une fracture dans cette zone fragilisée par recuit thermique. Dans la littérature, il existe deux approches différentes d'exfoliation par implantation d'hydrogène: une à basses énergies d'implantation (quelques dizaines de keV) et une autre à hautes énergies d'implantation (quelques MeV). La technique à basses énergies est celle utilisée dans le procédé Smart-Cut[®] et celle à hautes énergies est celle proposée dans ce travail de thèse. Ces deux approches sont décrites ci-dessous.

II-4-1 Le procédé Smart-Cut[®]: cas le plus étudié

La technologie Smart-Cut[®] est une approche qui permet par implantation d'hydrogène, de fabriquer des substrats de type SOI. Les substrats SOI ainsi fabriqués, sont constitués d'une couche de silicium monocristalline, d'épaisseur généralement comprise entre 10 nm et 2 μm , laquelle est collée à un substrat massif dont la surface a été au préalable recouverte avec une couche de matériau isolant (généralement du SiO_2), d'où le nom SOI pour Silicium Sur Isolant (ou Silicon On Insulator en anglais). Ce type de substrat très utilisé en microélectronique, permet principalement, grâce à la couche d'oxyde, d'isoler verticalement les circuits réalisés dans la couche de silicium superficielle du substrat et ainsi de limiter les effets parasites pouvant nuire à leur bon fonctionnement.

Les étapes du procédé Smart-Cut[®] sont présentées sur la figure I-14 [31]. Tout d'abord, une couche d'oxyde thermique d'épaisseur comprise entre 50 nm et 1.5 μm est réalisée sur la surface d'un wafer de silicium A. Cette couche d'oxyde constituera le futur oxyde enterré du SOI. Les ions d'hydrogène sont ensuite implantés dans le wafer A, ce qui va créer une couche fragilisée sursaturée en atome d'hydrogène. Dans ce procédé, l'énergie d'implantation est généralement comprise entre 20 keV et 250 keV, ce qui correspond à une profondeur d'implantation d'ions variant de 0.03 μm à 2 μm . La fluence d'hydrogène implantée quant à elle est le plus souvent comprise entre 3×10^{16} H/cm² à 1×10^{17} H/cm² [32]. Après implantation, un second wafer B est collé par adhésion moléculaire (collage direct) sur la surface implantée du wafer A. Un traitement thermique entre 300 et 600°C est ensuite appliqué à la structure collée pour créer une fracture latérale dans la zone fragilisée sursaturée en hydrogène. De ce traitement thermique résulte donc le transfert pleine plaque d'une couche fine de silicium et d'une couche d'oxyde sur la surface du wafer B. L'ensemble forme un substrat de type SOI. Le résidu du substrat A sur lequel a été pelée la fine couche peut être recyclé pour de nouveaux transferts. Notons que l'épaisseur de la couche transférée est égale à la profondeur de pénétration des ions et dépend

uniquement de l'énergie d'implantation. Après le transfert, un traitement thermique à haute température ($\approx 1100^{\circ}\text{C}$) est de nouveau appliqué sur le SOI pour permettre la bonne adhésion de l'interface de collage. Enfin un polissage mécano-chimique permet d'améliorer la rugosité de surface et d'éliminer la zone endommagée à la surface de la couche transférée.

Le procédé Smart-Cut[®] a été inventé par Michel Bruel [33] et a été breveté en 1997 par le CEA-LETI. Il est exclusivement commercialisé par la société SOITEC, qui fournit plus de 80% des SOI sur le marché mondial [31]. Cette domination est due à la qualité remarquable de la couche de silicium transférée et à la flexibilité du procédé, notamment au niveau de l'épaisseur de la couche transférée, qui peut être ajustée selon les besoins. De plus, c'est un procédé générique, qui peut être étendu à plusieurs autres types de matériaux cristallins comme le germanium (Ge) [34, 35], le carbure de silicium (SiC) [36], le nitrure de gallium (GaN) [37], pour ne citer que ceux-ci.

Ainsi, du procédé Smart-Cut[®], on peut retenir trois étapes clés: l'implantation ionique, le collage et la fracture. Les étapes d'implantation et de fracture directement liés à notre étude seront explorées plus en détail plus tard.

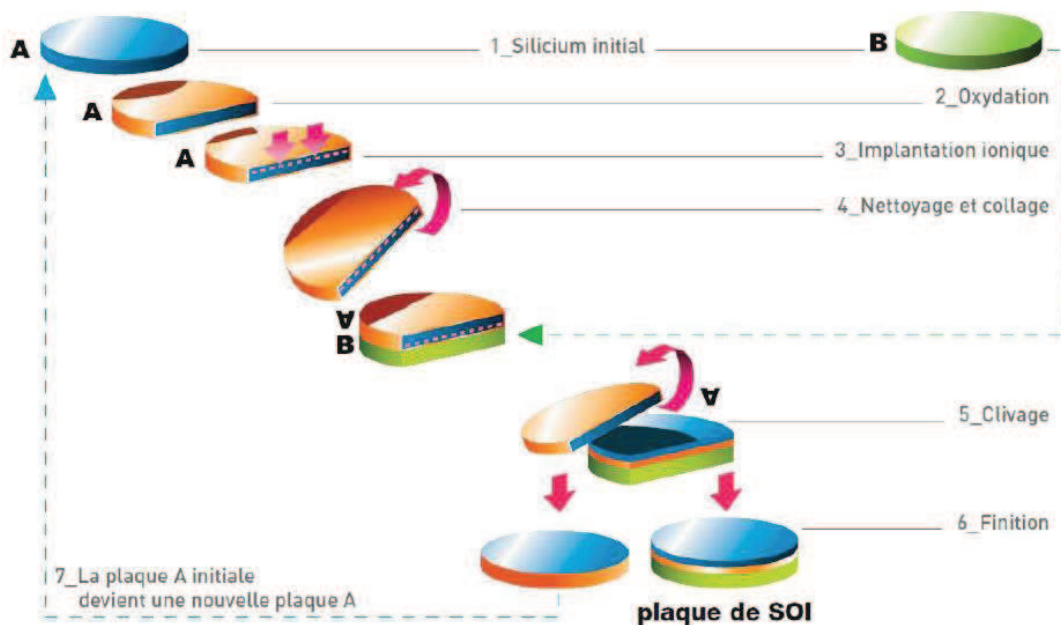


Figure I-14: schéma descriptif du procédé Smart-CutTM [31]

II-4-2 Implantation d'hydrogène à haute énergie: procédé proposé

Si la technologie Smart-Cut[®] est très mature dans le domaine de la microélectronique, son adaptation aux applications photovoltaïques n'a à ce jour pas pu être faite. En effet, la couche à détacher dans la gamme d'énergie utilisée est trop fine (2 μm maximum) et doit être transférée sur un autre substrat appelé raidisseur. Ce raidisseur doit être parfaitement collé au wafer implanté, le plus souvent par collage direct ou moléculaire, qui est un procédé assez coûteux. De plus, après le transfert de la couche fine, une étape de croissance est nécessaire pour épaissir la couche transférée et atteindre les épaisseurs compatibles au photovoltaïque. Toutes ces étapes sont trop coûteuses pour adresser le marché des cellules solaires. Cependant, comme précédemment mentionné, l'épaisseur de la couche transférée ne dépend que de l'énergie d'implantation. Comme le montre la figure I-15, la profondeur d'implantation, qui correspond aussi à l'épaisseur de la couche à détacher, augmente avec l'énergie d'implantation. Ainsi, en implantant à plus haute énergie, i.e. dans la gamme des MeV, il est possible de détacher des couches de silicium plus épaisses de plusieurs dizaines de μm , i.e. compatible au photovoltaïque. De plus, cette couche de silicium de plusieurs dizaines de μm au-dessus de la zone fragilisée pourrait être assez épaisse et suffisante pour jouer un rôle d'auto-raisseur. De cette façon, des films minces autoportés encore appelés substrats ultra-minces peuvent être directement détachés sans avoir recours aux étapes de collage et de croissance. Ceci permettrait d'étendre le procédé d'implantation d'hydrogène dans plusieurs autres domaines d'applications en plus de la microélectronique. C'est donc sur cette idée qu'est basé le procédé proposé dans ce travail de thèse.

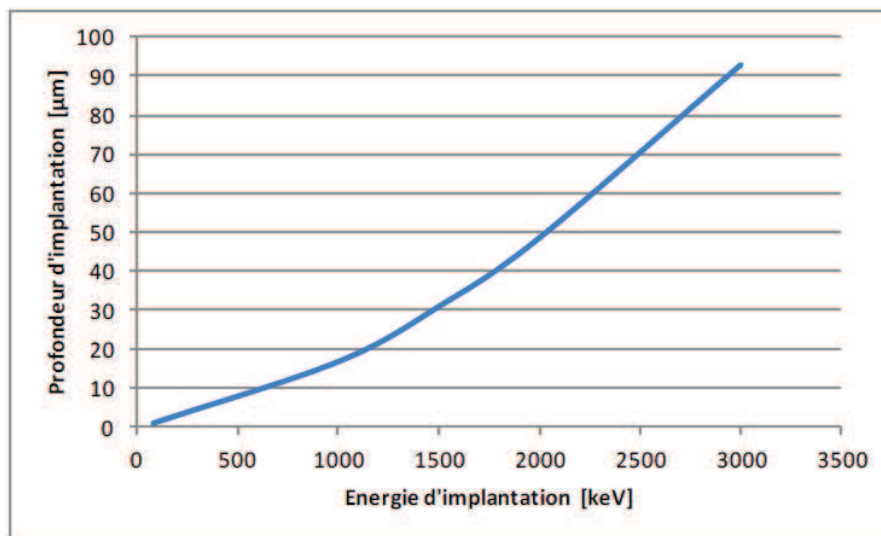


Figure I-15: évolution de la profondeur de pénétration de l'hydrogène dans un substrat de silicium en fonction de l'énergie d'implantation

Notre procédé est présenté sur la figure I-16 et s'enchaîne comme suit: dans un premier temps des protons d'hydrogène sont implantés dans un wafer de silicium monocristallin dans une gamme d'énergie comprise entre 1 et 2.5 MeV, correspondant à une profondeur d'implantation variant de 15 μm à 70 μm . Cette profondeur d'implantation correspond aussi à l'épaisseur des films qui seront détachés. Un recuit thermique entre 500°C et 800°C est ensuite appliqué au substrat implanté, conduisant au détachement d'un film mince autoporté. Le substrat donneur ou résidu de substrat peut éventuellement être recyclé pour un nouveau cycle après un éventuel traitement de surface.

Les deux intérêts principaux du présent procédé est le détachement des substrats ultra-minces avec des épaisseurs inaccessibles par la technique standard de scie à fils et surtout sans perte de matière première. Les détails quant aux défauts d'hydrogène créés pendant l'implantation et leur évolution thermique jusqu'à la propagation de la fracture seront expliqués dans la suite du manuscrit.

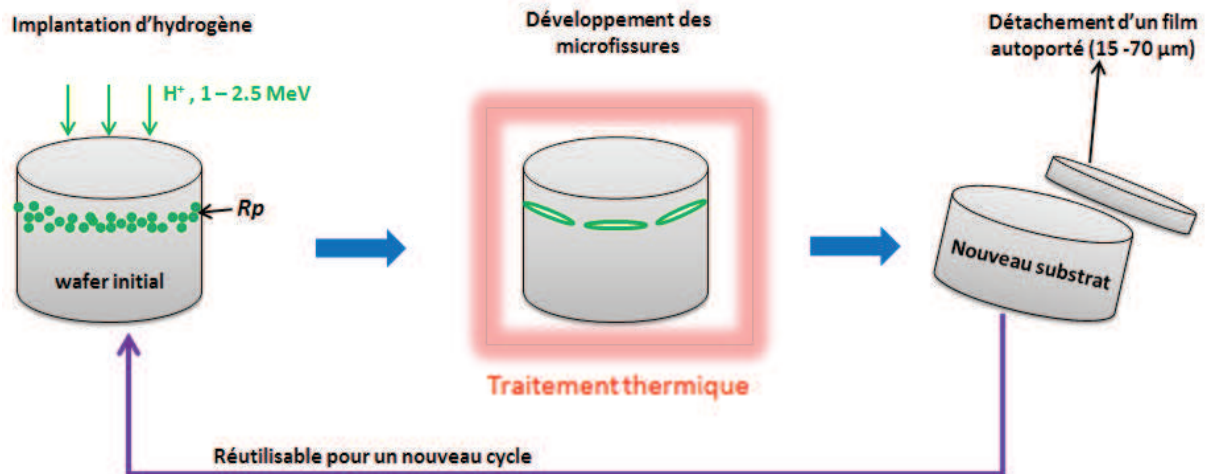


Figure I-16: représentation schématique du procédé de détachement des films minces autoportés de notre étude

La faisabilité du procédé expérimental de détachement par implantation d'hydrogène à hautes énergies a été démontrée pour la première fois par Assaf et *al.* [39]. Ces auteurs ont réalisé des films autoportés de silicium (111) d'épaisseurs allant de 9 μm à 48 μm , pour des énergies d'implantations de 650 keV à 2 MeV et des fluences de 5×10^{16} H/cm² et 8×10^{16} H/cm². A ces travaux, s'est ajouté tout récemment ceux de Braley et *al.* sur les échantillons de silicium (111) et (100), qui gardent une place importante dans l'état de l'art des implantations à hautes énergies actuel [38]. En effet, les auteurs ont montré que la fluence nécessaire pour le détachement varie suivant l'orientation du matériau utilisé. Tandis qu'avec le Si (111) il est possible de détacher des films avec une fluence de 5×10^{16} H/cm², dans le Si (100) en revanche il faut implanter à une fluence de 1×10^{17} H/cm² pour pouvoir détacher. De plus, dans le Si (100) le film se détache en petits morceaux (inférieurs à 1 cm²), tandis qu'avec le Si (111) l'intégralité de la surface implantée se détache en seul morceau (figure I-18). Il ressort donc que la propagation de la fracture est plus efficace dans le Si (111) qu'elle ne l'est dans le Si (100). Cette différence s'explique par l'orientation des défauts responsables de la fracture, qui sont parallèles à la surface du substrat (i.e. favorable à la propagation de la fracture parallèle à la surface de l'échantillon) dans le cas du Si (111) et non parallèle à la surface (défavorable à la propagation parallèle de la fracture) dans le cas du Si (100). Les détails sur ces orientations seront précisés par la suite.

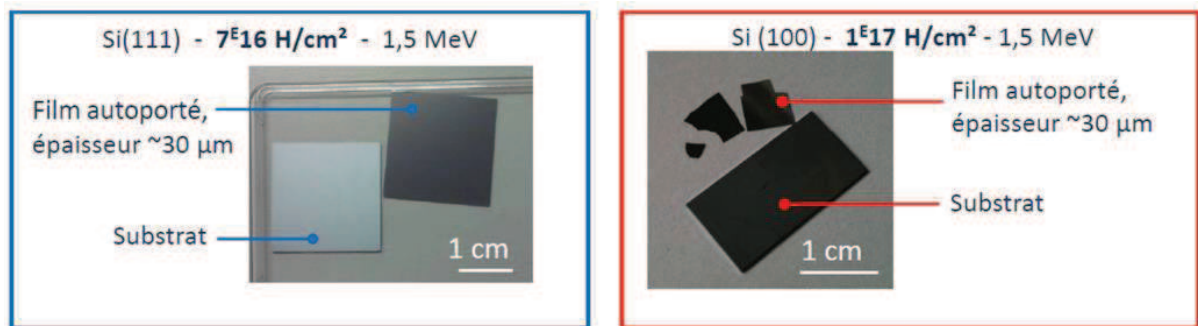


Figure I-18: Qualité de détachement des films autoportés de Si(111) et Si(100) après implantation à haute énergie obtenue par Braley [38]

Au niveau du développement industriel du procédé, dans les années 2000, des startups américaines SiGen (Silicon Genesis Corporation) [40] et Twin-Creeks [41] se sont lancés dans la fabrication des implanteurs capables d'implanter à hautes énergies, sur des grandes surfaces avec de forts courants.

En 2012 SiGen avait annoncé la mise au point d'un accélérateur «GenII PolyMax™ system», capable d'implanter dans une gamme d'énergie allant de 1.1 MeV à 4 MeV, avec un fort courant (100 mA) et sur des surfaces de 12.5×12.5 cm² et 15.6×15.6 cm². Avec ce type d'implanteur, la startup était parvenue à détacher des films autoportés d'épaisseurs comprises entre 20 et 150 µm [42, 43]. Quant à leur méthode de détachement, elle consistait dans un premier temps à implanter toute la surface d'un wafer avec une fluence relativement faible et dans un deuxième temps à détacher un film mince autoporté par un procédé thermique. Le procédé thermique pouvait se faire de deux façons: soit dans un équipement thermique personnalisé, dans lequel un flux thermique de grande surface génère une contrainte thermoélastique à l'intérieur de la zone fragilisée de façon à dépasser la résistance à la fracture du silicium et induire la fracture du matériau, soit par initiation de la fracture par impulsion laser d'une petite surface du wafer, préalablement implantée avec une fluence plus élevée que le reste de la surface. Dans ce deuxième cas de fracture, l'initiation de la fracture par impulsion laser sur la petite surface fortement implantée permettait par la suite, la propagation de la fracture sur tout le reste de la surface du wafer faiblement implantée, par application d'un faible budget thermique (voir figure I-17). Les wafers ainsi produits par les deux techniques de détachement présentaient des propriétés mécaniques et des durées de vie des porteurs de charges compatibles avec le photovoltaïque. Des rendements de plus de 16 % avaient été rapportés sur ces films [44]. Toutefois, aucune information n'avait été rapportée par SiGen quant à la nature des équipements thermiques et la gamme de fluence utilisée. Aussi, le procédé n'avait vraisemblablement été satisfaisant qu'avec un seul type de silicium: le Si (111), le seul publié.

Parallèlement à SiGen, la société Twin Creeks avait elle aussi annoncé la mise sur pied d'un implanteur appelé Hypérion, capable de réaliser des implantations à une énergie de 1.2 MeV avec un courant d'environ 100 mA. Cet implanteur devait permettre la réalisation des implantations des centaines de wafers par heure [41].

Malheureusement, les annonces faites par SiGen et Twin Creeks n'ont pas donné suite, et le développement de cette technique peine toujours à être lancé au niveau industriel. Toutefois, l'espoir d'un éventuel développement reste possible. En effet, la société américaine GT Advanced Technologies (GTAT) a récemment acheté l'implanteur Hypérion de Twin Creeks, et s'est lancée dans

la production des films minces de saphir pour les écrans d'iPhone. La société compte aussi étendre son champ d'application sur d'autres matériaux semi-conducteurs, en l'occurrence le silicium pour les applications photovoltaïques [45].

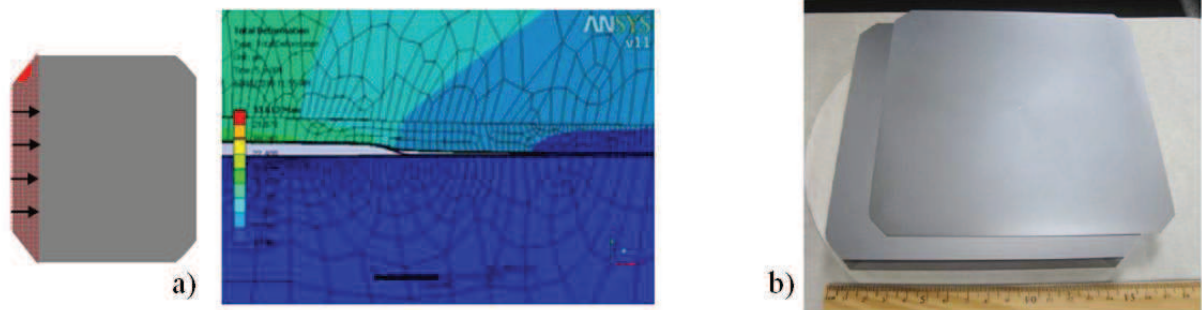


Figure I-17: schémas illustratifs de la technique d'initiation et de propagation de la fracture effectuée par SiGen après implantation à haute énergie dans le Si (111): a) initiation de la fracture par implantation à très forte dose sur une petite surface sur le bord du substrat et image de propagation de la fracture obtenue par simulation, b) film mince de $156 \times 156 \text{ mm}^2$ détaché par cette approche [44]

Dans ce qui suit, nous allons dresser un état de l'art détaillé des connaissances actuelles acquises sur le procédé d'exfoliation par implantation d'hydrogène. Cet état de l'art sera particulièrement consacré à l'implantation d'hydrogène dans le silicium, qui est de nos jours le matériau le plus étudié. A partir de ces notions fondamentales, nous serons donc en mesure d'expliquer et énumérer des hypothèses quant aux résultats que nous devrions obtenir sur les deux autres matériaux (Ge et SiC) aussi étudiés dans ce travail.

III Endommagement et fracture du silicium implanté à l'hydrogène

III-1 L'implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé d'ingénierie des matériaux qui consiste à modifier les propriétés d'un matériau par insertion d'ions dans son volume. Ce procédé est utilisé depuis plusieurs dizaines d'années en microélectronique, notamment pour le dopage des matériaux semi-conducteurs. Il s'est aussi étendu dans d'autres domaines tels que le traitement de surface des métaux, la formation des couches amorphes, la mécanique, l'aéronautique, et le biomédical. Dans le cadre de ce travail, l'implantation ionique est utilisée pour créer de façon contrôlée une zone sursaturée en ions d'hydrogène dans différents matériaux semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium, le carbure de silicium.

Il existe deux processus d'implantation ionique: l'implantation par faisceau d'ions et l'implantation par immersion plasma. Dans notre étude, uniquement l'implantation par faisceau d'ions sera utilisée. Le principe de ce dernier est de modifier les propriétés d'un matériau en le soumettant à un bombardement d'ions accélérés possédant des énergies allant de quelques keV à quelques MeV. Cette technique a l'avantage d'introduire les ions dans le matériau cible de façon très localisée en profondeur. La profondeur d'arrêt des ions dans le matériau cible dépend de la nature de ce matériau ainsi que de la nature et de l'énergie des ions. L'implantation des ions se fait au moyen d'un planteur dont le principe sera décrit dans le chapitre 2. Dans cette partie nous nous limiterons à la description du mécanisme d'arrêt des ions dans la matière, de leur distribution, ainsi qu'aux défauts créés durant le processus d'implantation.

Ralentissement et arrêt des ions dans la matière

Au cours de l'implantation, les ions incidents qui pénètrent dans le matériau interagissent avec la matière et une longue séquence de collisions atomiques successives est observée. Sous l'effet de ces collisions, les ions perdent leur énergie et sont freinés selon deux processus décrits par la théorie LSS (Lindhard, Scharff et Schiott) [46]. Le premier processus est le freinage nucléaire dans lequel les ions transfèrent leur énergie aux atomes du solide. Il implique les collisions élastiques directes entre les ions incidents et les atomes du matériau, qui donnent lieu à des changements rapides de quantité de mouvement ainsi que des transferts importants d'énergie cinétique. Le second mécanisme est le freinage électronique, un phénomène inélastique au cours duquel l'énergie des ions incidents est transmise aux électrons. Les interactions avec le cortège électronique peuvent être traitées comme une force de frottement sur la particule en mouvement. Elles peuvent donner lieu à des ionisations et/ou des excitations.

Ces deux processus de freinage sont indépendants et peuvent s'ajouter. Mais le plus souvent l'un des deux est négligeable. Le phénomène de freinage nucléaire est maximal à des faibles énergies d'implantations (de l'ordre du keV), tandis que le freinage électronique est prédominant pour des ions incidents implantés à hautes énergies (de l'ordre du MeV), ce qui est le cas de nos implantations à quelques MeV.

Distribution des ions implantés

Pendant le processus d'implantation, les ions implantés vont céder toute leur énergie aux atomes de la cible et finir par s'arrêter suivant un processus stochastique. Par conséquent, leur parcours est donné par une distribution de probabilité qui permet de déterminer le profil de concentration des ions implantés. Ce profil est généralement caractérisée par une distribution gaussienne décrit par:

$$C(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p^2}} \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (\text{en atomes/cm}^3)$$

C est la concentration des ions implantés, R_p la profondeur du maximum de concentration, ΔR_p l'écart type, i.e. la déviation standard ou la largeur à mi-hauteur du profil gaussien. Φ représente le nombre total d'ions implantés par unité de surface appelé « fluence ». Cette fluence est donnée par:

$$\Phi = \frac{It}{qS} \quad (\text{en cm}^{-2})$$

Avec I le courant d'implantation, t le temps d'implantation, q la charge élémentaire de l'électron et S la surface implantée.

Le profil de concentration des ions peut être simulé à l'aide des programmes de type Monte-Carlo, parmi lesquels le programme SRIM/TRIM (Stopping and Range of Ions in Matter/ Transport of Ions in Matter) [47]. Il faut noter que si les ions arrivent dans une direction parallèle à une direction de haute symétrie du matériau, cela peut augmenter la profondeur de pénétration des ions qui sera dans ce cas supérieure à R_p : c'est l'effet de canalisation (channeling effect en anglais). Afin d'éviter cet effet, au cours de l'implantation, le matériau implanté est généralement incliné d'un angle de quelques degrés (le plus souvent de 7°) par rapport au faisceau incident.

Génération des défauts

Lors du freinage des ions incidents dans le matériau, des quantités de mouvement importantes sont transférées aux atomes du réseau. Si l'énergie transmise est supérieure à une valeur seuil E_d , appelée énergie de déplacement, un atome va être déplacé et mis en position interstitielle, laissant derrière lui un site vacant appelé lacune. Ce couple de défauts composé d'un interstitiel et d'une lacune est appelé 'paire de Frenkel' [48]. Ce sont les défauts les plus simples créés par implantation par faisceau d'ions. Ainsi, à la fin de l'implantation un grand nombre de défauts de type lacune et interstitiels seront créés dans le matériau. Le profil des défauts est aussi de type gaussien et peut également être simulé par SRIM. Ce profil a un maximum noté R_d , centré sur la profondeur où se produit le maximum de pertes d'énergie par collision. La figure I-20 montre les profils d'ions et de défauts en fonction de la profondeur dans un matériau silicium implanté à l'hydrogène. On remarque sur ces profils que la profondeur R_d des défauts (de lacunes) est légèrement plus proche de la surface que la profondeur R_p d'arrêt des ions.

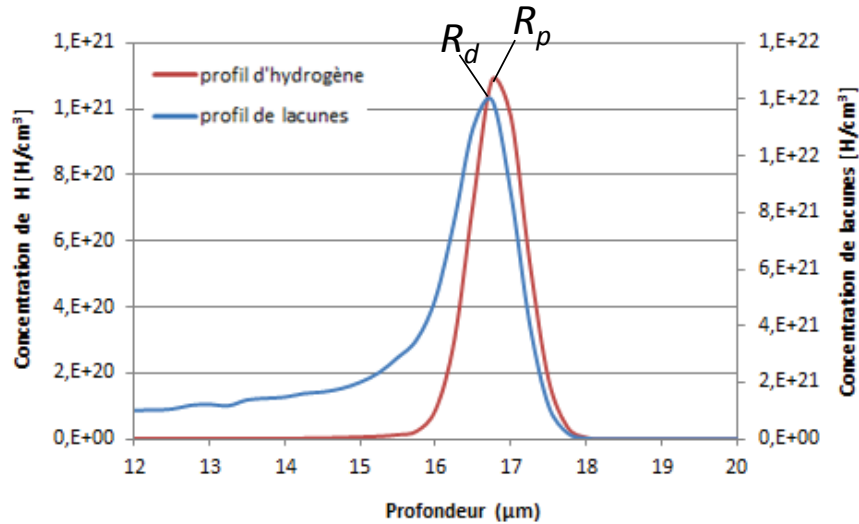


Figure I-20: profils théoriques d'hydrogène et de lacunes simulés par SRIM pour une implantation à 1 MeV avec une fluence de 1×10^{17} H/cm²

III-2 L'hydrogène dans le silicium

L'hydrogène est une impureté qui a une forte réactivité chimique avec les matériaux semi-conducteurs. Par conséquent, ses propriétés ont été beaucoup étudiées autant expérimentalement que théoriquement dans ces matériaux et plus particulièrement dans le silicium durant ces vingt dernières années. Dans cette partie nous présenterons les propriétés de solubilité et de diffusion et les propriétés chimiques de l'hydrogène dans le silicium.

Solubilité de l'hydrogène (H) dans le silicium:

Les études de solubilité de l'hydrogène dans la littérature présentent des résultats variables. Elles ont pour la plupart été faites dans des conditions de températures assez élevées pour lesquelles les défauts susceptibles de piéger l'hydrogène sont instables. Ainsi, la solubilité intrinsèque de H dans un silicium pur a été établie pour la première fois par Van Wieringen and Warmoltz (VWW) entre 970°C et 1200°C [49] suivant l'expression:

$$S_H = 2.4 \times 10^{21} \exp\left(\frac{-1.88 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{en cm}^{-3})$$

Par tard, une autre expression de solubilité de H a été obtenue par hydrogénation en température (entre 900°C et 1300°C) sur un substrat de silicium dopé avec du bore ($\approx 10^{17}$ cm⁻³) [50], tel que:

$$S_T = 9.1 \times 10^{21} \exp\left(\frac{-1.8 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{en cm}^{-3})$$

L'extrapolation de la solubilité S_H à 500°C donne une valeur de solubilité de H égale à $1.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, tandis que l'extrapolation de S_T à la même température est de l'ordre de $1.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Des mesures faites par Ichimiya et Furuichi [51] ont démontré que la solubilité de H à basse température pouvait en réalité être un peu plus élevée que celles obtenues avec les expressions S_H et S_T . En effet, ces auteurs ont établi l'expression de la solubilité du tritium dans un silicium dopé p dans une gamme de température de 400°C à 500°C. A 500°C (température proche de la température de recuit de détachement de notre procédé), leur expression donne une valeur de solubilité de l'ordre de $4.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, soit en effet une valeur plus élevée que celles obtenues avec S_H et S_T par extrapolation à 500°C.

Ces résultats montrent une solubilité de H relativement faible dans le silicium. Dans le cas de nos implantations (dans la gamme des MeV), les concentrations en hydrogène au Rp sont comprises entre quelques 10^{20} H/cm^3 à quelques 10^{21} H/cm^3 , soit plus de dix ordres de grandeurs plus élevées que les limites de solubilité calculées ci-dessus. Toutefois, il convient de préciser que dans un substrat implanté, la solubilité de l'hydrogène dépend fortement des défauts et des impuretés avec lesquels il interagit. Ceci peut éventuellement conduire à un piégeage des quantités supplémentaire d'hydrogène comparé à un crystal parfait et ainsi considérablement modifier la limite réelle de solubilité de l'hydrogène.

Diffusion de l'hydrogène dans le silicium

L'étude du comportement de l'hydrogène dans le silicium passe aussi par la quantification de sa capacité à diffuser dans le réseau. Dans notre cas, la diffusion de l'hydrogène vers les défauts précurseurs de la fracture est une étape clé pour l'obtention de la fracture. La première mesure quantitative de diffusivité de l'hydrogène dans le silicium a été réalisée par VWW [49] dans une gamme de température de 970°C à 1200°C et dans des conditions de faibles concentrations d'impuretés, où le piégeage de l'hydrogène est négligeable. Ces conditions leur ont permis d'établir la première expression du coefficient de diffusion suivante:

$$D_H = 9.4 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-0.48 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{en cm}^2/\text{s})$$

Plus tard, Ichimiya et Furuichi [51] ont montré que dans une gamme de température de 400°C à 550°C, le coefficient de diffusion du tritium dans le silicium cristallin pouvait s'exprimer par:

$$D_T = 4.2 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-0.56 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{en cm}^2/\text{s})$$

Les coefficients de diffusion de ces deux expressions à 500°C s'évaluent à $D_H = 6.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et à $D_T = 9.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, montrant ainsi une surestimation du coefficient de diffusion dans l'expression de VWW (D_H) pour une extrapolation à des températures plus basses.

Nombre d'autres études théoriques et expérimentales ont suivi celles de VWW, et ont été faites sur la diffusion de l'hydrogène dans un silicium non intrinsèque (concentration en hydrogène plus élevée et/ou silicium dopé) et à plus faibles températures. Ces études ont également montré des valeurs deux à quatre fois plus petites que l'extrapolation de la diffusivité de VWW à plus basses températures [52, 53]. Cette différence peut éventuellement s'expliquer par le fait que dans un matériau non intrinsèque et à basse température, le piégeage de l'hydrogène par les défauts et les impuretés et la formation des molécules H_2 sont plus importantes que dans un matériau intrinsèque. Ainsi, le phénomène de

diffusion semble être très sensible à plusieurs paramètres tels que la concentration en hydrogène, la concentration des défauts et des impuretés.

Comme illustré sur la figure I-21, les études faites sur la diffusion de l'hydrogène dans le silicium présentent une grande dispersion, dont l'origine provient des conditions expérimentales et du dopage du matériau. Ainsi, dans le cas des implantations à forte dose d'hydrogène qui génèrent des concentrations de défauts ponctuels non négligeables dans le silicium, il est plus judicieux de parler d'un coefficient effectif de diffusion qui tient compte de tous les mécanismes de piégeage et dépiégeage ayant lieu pendant la diffusion.

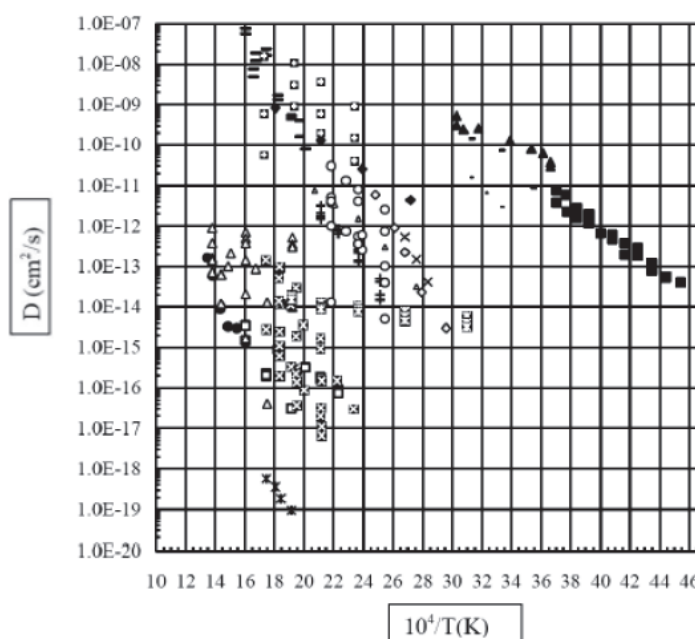


Figure I-21: coefficients de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le silicium en fonction de la température [54]

La mesure actuelle du coefficient de diffusion de l'hydrogène qui se rapproche le plus de nos conditions d'implantations a été faite sur un substrat de silicium orienté (100) dopé avec du phosphore après une implantation à température ambiante à 2.5 MeV et une fluence de 4×10^{14} H/cm² [55]. Dans cette étude, le coefficient de diffusion a été établi suivant l'expression:

$$D_H = 2.3 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-1.22 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{en cm}^2/\text{s})$$

L'énergie d'activation de diffusion dans cette expression est estimée à 1.22 eV et est beaucoup plus grande que celle de 0.48 eV obtenue par VWW dans un cristal de silicium parfait. En effet, la migration de l'hydrogène est connue pour être ralentie par différents défauts ponctuels, lesquelles influencent sur sa diffusion.

D'après la dernière expression de D_H ci-dessus, le coefficient de diffusion à 300°C est d'environ 4×10^{-13} cm²/s, contre 1×10^{-8} cm²/s à 700°C. Cette gamme de température correspond à celle utilisée dans ce travail de thèse. Toutefois, ces valeurs sont à considérer avec précaution, car même si l'énergie

d'implantation correspond à notre gamme d'énergie, la fluence quant à elle reste très faible, i.e. environ deux à sept fois plus faible que la gamme de fluence utilisée dans notre étude.

III-3 Configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium

L'hydrogène dans un cristal de silicium parfait:

Un atome d'hydrogène isolé dans un cristal parfait de silicium peut théoriquement adopter différentes configurations atomiques dans la matrice comme présentées sur la figure I-22 [56]. Il peut se placer en site BC (bond centered) sur une liaison Si-Si, en site AB (anti-bonding) le point miroir de BC, dans un site tétraédrique (T), hexagonal (Hex), en site C ou en site M. La stabilité de l'hydrogène dans trois états de charges différents (H^+ , H^- et H^0) a été testée dans ces différentes configurations. Les configurations les plus stables rapportées ont été celles de plus faible énergie de formation. Ainsi, l'hydrogène se placera préférentiellement en configuration BC pour H^0 et H^+ et en configuration AB pour H^- [57]. Il est à noter que l'état de charge de l'hydrogène dans un matériau dépend de la position du niveau de Fermi. De ce fait, l'hydrogène neutre (H^0) et chargé positivement (H^+) seront plus stables dans un silicium dopé p , tandis que l'hydrogène chargé négativement (H^-) sera plus stable dans un silicium de type n .

En plus des configurations atomiques, l'hydrogène peut aussi se coupler à un autre atome d'hydrogène et former deux types de dimères moléculaires nommés H_2 et H_2^* . Le défaut H_2 est une molécule d'hydrogène située en site tétraédrique [58]. Son existence a été confirmée expérimentalement par l'observation d'un mode vibrationnel H-H avec les spectroscopies Raman [59] et infrarouge [60]. Le défaut H_2^* quant à lui correspond au couplage de deux atomes d'hydrogène, l'un situé en site BC et l'autre en AB (voir figure I-22.b) [61].

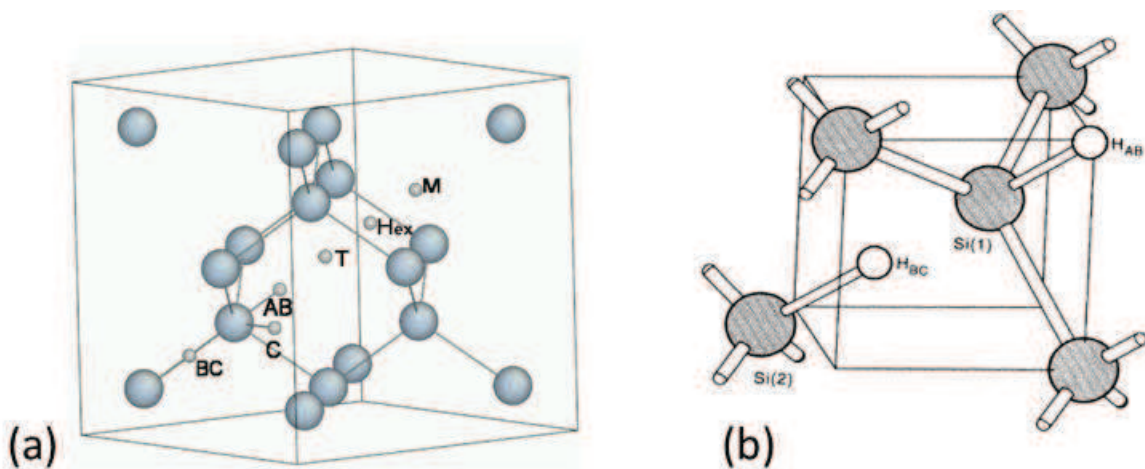


Figure I-22: (a) illustration schématique des positions des différents sites interstitiels possibles pour un atome d'hydrogène dans le silicium selon l'axe [111] [56], (b) structure d'un défaut H_2^* [61]

L'hydrogène dans un cristal de silicium implanté: défauts post implantation

L'implantation d'hydrogène dans un cristal de silicium engendre des ruptures de liaisons chimiques, ce qui crée des défauts ponctuels de type interstitiels et lacunes dans la zone implantée. La liaison de l'hydrogène à ces défauts, crée des complexes de types interstitiel-hydrogène (I_xH_y) et lacune-hydrogène (V_xH_y). Les complexes V_xH_y sont les plus nombreux du fait de la forte réactivité de l'hydrogène avec les lacunes. En effet, un atome de silicium éjecté de sa position initiale ira se placer en site interstitiel laissant derrière lui une lacune et quatre liaisons pendantes qui sont facilement passivées par l'hydrogène libre dans la matrice. Ces complexes lacune-hydrogène sont de natures mono lacunaires (VH , VH_2 , VH_3 et VH_4) comme illustré sur la figure I-23 et multi lacunaires (V_2H , V_2H_2 , V_2H_6).

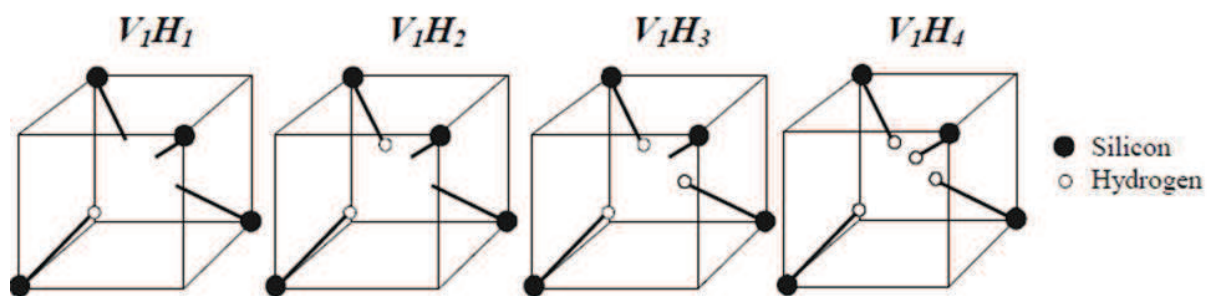


Figure I-23: structures des complexes mono lacunaires observés dans le silicium implanté à l'hydrogène

Plusieurs études, réalisées notamment par spectroscopie infrarouge ou Raman [59, 60] ont montré que, outre les interstitiels atomiques et les complexes H_2^* , I_xH_y et V_xH_y précités, d'autres bandes vibrationnelles étaient présentes dans le silicium après implantation. La plupart ont été attribuées aux modes Si-H, Si-H₂ et Si-H₃ représentatifs des surfaces internes dans la matrice. La figure I-24 présente deux spectres infrarouges caractéristiques du silicium implanté à base énergie (37 keV, 5.75×10^{16} H/cm²) [62] et à haute énergie (1.5 MeV, 7×10^{16} H/cm²) [38]. Sur ces figures, les différentes bandes d'absorption de chaque configuration de l'hydrogène sont référencées. On remarque dans les deux cas que, les complexes multi lacunaires V_nH_m et I_xH_2 sont pour la plupart référencés dans la gamme des faibles nombres d'ondes ($\sigma < 2050$ cm⁻¹), tandis que les complexes mono lacunaires (VH_2 , VH_3 et VH_4) et les surfaces internes (Si-H, Si-H₂ et Si-H₃) se situent majoritairement dans la gamme des hautes fréquences ($\sigma > 2050$ cm⁻¹).

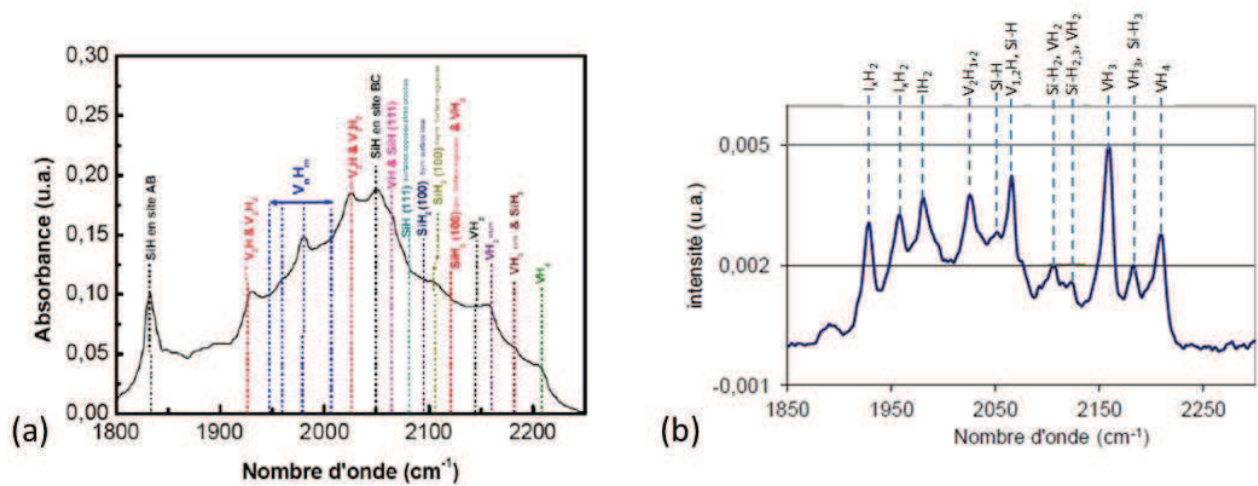


Figure I-24: spectres FTIR mesurés après une implantation d'hydrogène dans un substrat de silicium (100): (a) à basse énergie (37 keV - 5.75×10^{16} H/cm²) [62] et (b) à haute énergie (1.5 MeV - 7×10^{16} H/cm²) [38]

Evolution thermique des défauts hydrogénés:

L'évolution de la configuration de l'hydrogène sous activation thermique a aussi beaucoup été étudiée par spectroscopie Raman et infrarouge [63-67]. Sur la figure I-25 [68], on constate une baisse globale du signal infrarouge dès l'application d'un recuit de 300°C. Cette chute d'intensité est le plus souvent associée à la dissociation des espèces liées à la matrice et à la formation de l'hydrogène moléculaire [68, 69, 70]. Au-dessus de 300°C, les espèces multi lacunaires (aux nombres d'ondes inférieurs à 2050 cm⁻¹) s'effondrent complètement. A l'inverse, l'espèce IH₂ (le plus stable des complexes I_xH_y) et les bandes d'absorption des complexes mono lacunaires (aux nombres d'ondes supérieurs à 2050 cm⁻¹) augmentent avec le recuit. On a par exemple le pic VH₄ qui reste relativement stable entre 300°C et 425°C avant de disparaître à 500°C. Le pic VH₃ quant à lui augmente avec le recuit jusqu'à 550°C et ne disparaît qu'à 650°C. En parallèle, on peut aussi observer la formation des bandes d'absorption situées entre 2100 cm⁻¹ et 2140 cm⁻¹. Cette gamme de fréquences est associée aux surfaces internes. Cette association s'explique par l'observation des défauts lenticulaires appelés platelets en microscopie électronique en transmission (MET) qui croissent suivant {111} et {100} et dont l'évolution coïncide avec le développement des bandes d'absorption des surfaces internes observées en spectroscopie infrarouge. Les mécanismes de formation et d'évolution thermique des platelets seront développés dans la section suivante.

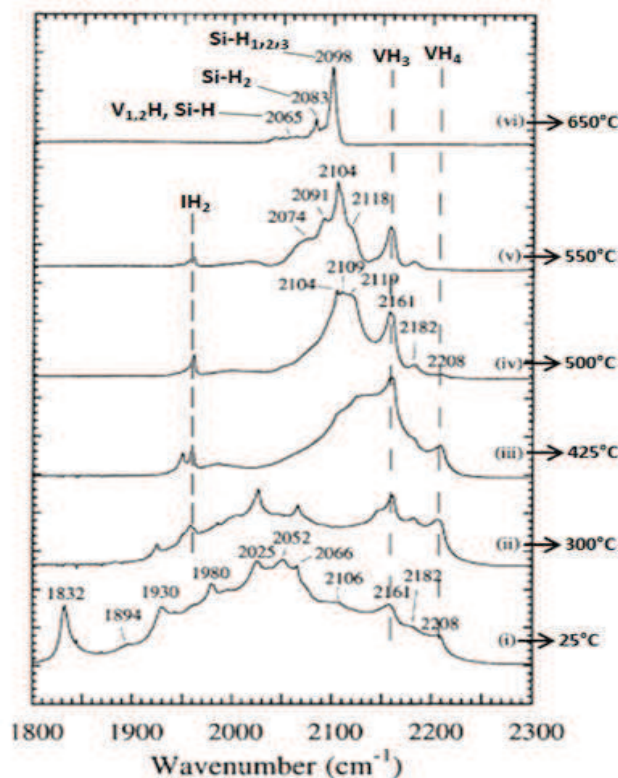


Figure I-25: évolution thermique du spectre infrarouge (FTIR-MIR) du silicium (100) implanté à 34 keV avec une fluence de 6×10^{16} H/cm². Les recuits isothermes, ont été faits sous vide pendant 30 minutes pour chaque température [68]

Il est important de noter que, si les techniques de spectroscopie infrarouge et Raman permettent d'identifier la présence de différents complexes d'hydrogène dans la matrice implantée, elles ne permettent cependant pas de les quantifier. Toutefois, les variations de signaux obtenus peuvent mettre en évidence les tendances (à l'augmentation ou à la diminution) de la concentration de ces complexes.

III-4 Contraintes et déformations générées dans la couche implantée

L'implantation d'hydrogène induit dans le silicium une zone de défauts sursaturée en hydrogène, qui présente un fort gradient de contrainte. En raison de la continuité du réseau de silicium cristallin, la partie non endommagée du substrat empêche toute relaxation de la couche implantée, donnant lieu à une contrainte compressive dans le plan parallèle à la surface du substrat implanté et à une déformation hors du plan dans une direction perpendiculaire à cette surface [71]. La figure I-26 présente une zone endommagée post-implantation observée en MET et les variations des déformations en fonction de la profondeur d'implantation mesurées par holographie électronique [72].

La zone contrastée observée sur l'image MET (figure I-26.a) se traduit à la fois par une variation de la composition chimique, des défauts induits par l'implantation, et aussi de la contrainte globale due à la

forte concentration en impuretés. Les figures I-26.b et I-26.c présentent respectivement les variations de la déformation dans les plans perpendiculaire (ϵ_{zz}) et parallèle (ϵ_{xx}) à la surface du substrat. On peut ainsi constater que la déformation maximale ϵ_{zz} se situe autour du R_p et s'évalue à environ 0.4% pour une implantation à 30 keV et à 1×10^{16} H/cm², tandis que ϵ_{xx} est quasi nulle. Il est à noter que le niveau de déformation ϵ_{zz} dépend des conditions expérimentales telles que l'énergie d'implantation, la fluence d'hydrogène, l'orientation et la température du substrat.

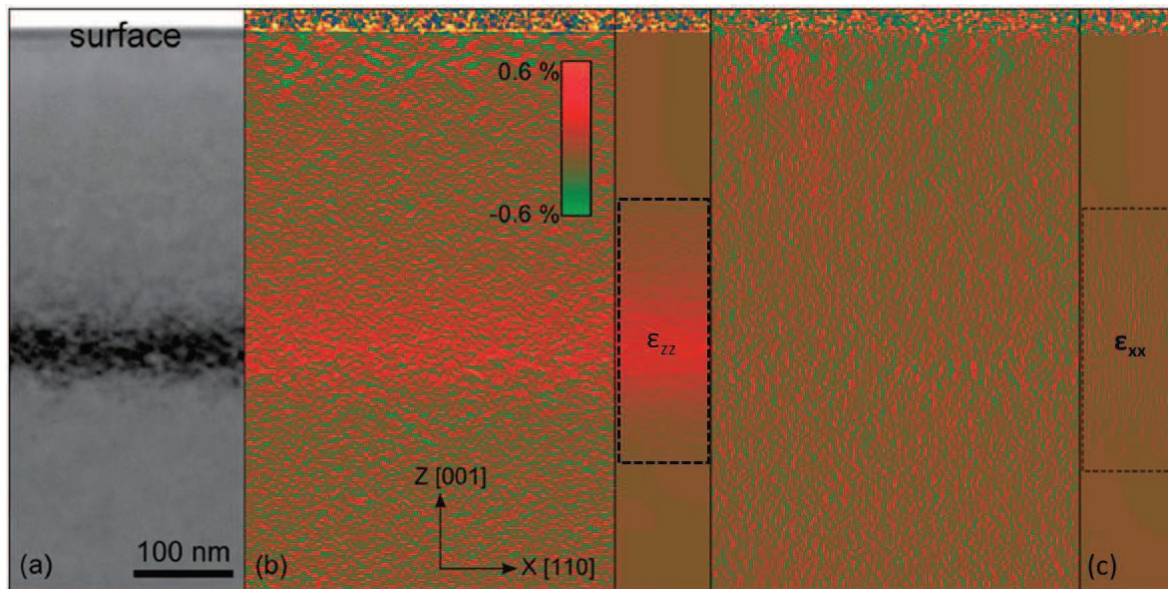


Figure I-26: déformations parallèle et perpendiculaire à la surface d'un cristal de silicium (001) implanté à 30 keV avec une fluence de 1×10^{16} H/cm² [72]. (a) image MET de la zone endommagée observée en section transverse et en champ clair, (b) déformation perpendiculaire ϵ_{zz} observée à la surface implantée, (c) déformation parallèle ϵ_{xx} observée à la surface implantée. Les mesures de déformations ont été faites par holographie électronique

Dans la littérature, plusieurs études, notamment celles rapportées par Reboh *et al* [73] et Darras [74], ont permis de relier la déformation ϵ_{zz} au profil de concentration d'hydrogène après implantations dans la gamme des basses énergies. Darras par exemple [74], a réalisé sur plusieurs substrats de silicium, des implantations à une même énergie (37 keV) avec des fluences différentes, allant de 0.5×10^{16} H/cm² à 2.9×10^{16} H/cm². Dans son étude, l'auteur a mesuré les déformations induites par holographie électronique en champ sombre et par diffraction des rayons X. Les profils de concentration de l'hydrogène ont quant à eux été mesurés par SIMS. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure I-27. La figure I-27.a met en évidence l'augmentation de la déformation générée et de la concentration d'hydrogène avec la fluence. On remarque que les profils d'hydrogène des trois plus faibles fluences utilisées se superposent parfaitement aux profils de déformation, contrairement aux deux plus grandes fluences dont les profils sont décalés. De ces observations, en sont sortis deux modèles permettant de calculer la déformation maximale en fonction de la concentration locale au R_p (figure I-27.b). Le premier modèle correspond à un régime de faibles concentrations ($C_H < 1.3 \text{ nm}^{-3}$) et le second à un régime de fortes concentrations ($C_H > 1.3 \text{ nm}^{-3}$). Les expressions proposées ont été les suivantes:

$$\varepsilon_{zz}(1) = 0.31 \times C_H \quad (\text{en } \%) \quad \text{Si } C_H < 1.3 \text{ nm}^{-3}$$

$$\varepsilon_{zz}(2) = 0.48 \times C_H - 0.2 \quad (\text{en } \%) \quad \text{Si } C_H > 1.3 \text{ nm}^{-3}$$

Dans nos conditions d'implantations (dans la gamme d'énergie comprise entre 1 et 2.5 MeV), la concentration maximale au R_p est généralement inférieure à 1.3 nm^{-3} . En appliquant donc la première relation de Darras dans le cas d'une implantation à 1 MeV avec une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ ($C_H = 0.76 \text{ nm}^{-3}$), on obtient une déformation théorique $\varepsilon_{zz} = 0.23\%$. Dans ces mêmes conditions d'implantations, Braley [38] avait obtenu par diffraction des rayons X une valeur de $\varepsilon_{zz} = 0.34\%$. La valeur expérimentale obtenue par Braley montre ainsi une sous-estimation de la déformation théorique calculée par l'expression $\varepsilon_{zz}(1)$ de Darras. Toutefois, pour des énergies d'implantation plus élevées que 1 MeV, cette expression semble bien s'accorder avec les valeurs expérimentales. En effet, pour des implantations à 1.5 MeV et 2 MeV, avec une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$, l'expression $\varepsilon_{zz}(1)$ évalue une déformation $\varepsilon_{zz} = 0.15\%$ pour 1.5 MeV et une déformation $\varepsilon_{zz} = 0.09\%$ pour 2 MeV, soient des valeurs assez proches des 0.14% et 0.10% obtenues par Braley respectivement. Nous pouvons donc, dans nos études, considérer les expressions de déformations théoriques de Darras pour estimer les déformations maximales induites dans nos conditions d'implantations.

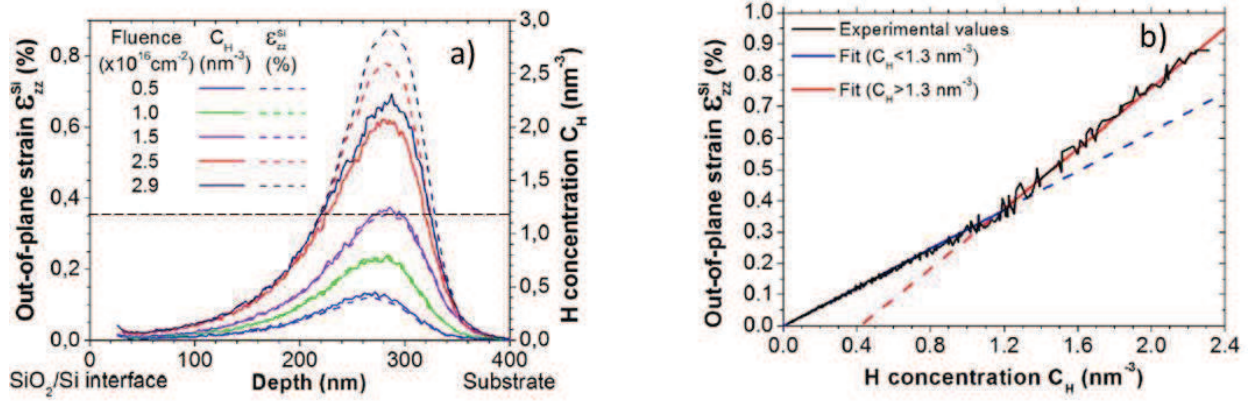


Figure I-27: (a) profils de déformation ε_{zz} et de concentration d'hydrogène C_H de différentes fluences d'hydrogène après implantation à 37 keV, (b) évolution de la déformation en fonction de la concentration d'hydrogène [74]

III-5 Platelets d'hydrogène: plans d'habitats

Nous avons vu que l'implantation d'hydrogène à forte dose induit dans le silicium une zone endommagée et fortement contrainte autour du R_p . L'observation à plus fort grandissement de cette zone révèle la présence de défauts étendus plans et circulaires connus sous le nom de « platelets » (figure I-28) [75]. La forme plane des platelets est spécifique aux atomes d'hydrogène, contrairement aux autres types de gaz (l'hélium par exemple) qui précipitent dans le silicium sous forme de cavités sphériques et facettées [76]. Ils ont un diamètre compris entre 5 nm et 30 nm et une hauteur de quelques plans atomiques [75, 77-79]. L'absence des platelets de taille inférieure à 5 nm s'explique

par l'existence d'un rayon critique en dessous duquel les platelets sont instables et se dissous dans la matrice.

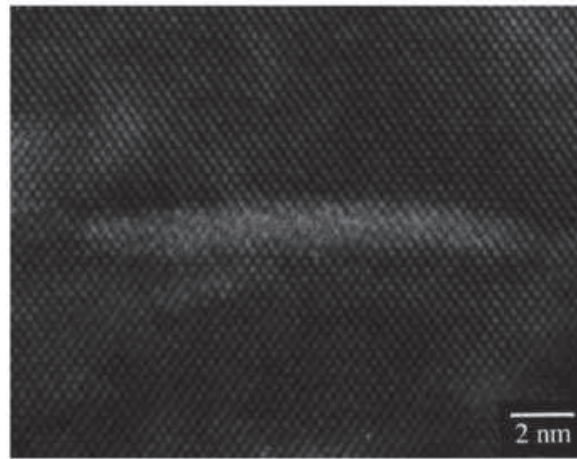


Figure I-28: Image TEM haute résolution d'un platelet observé en section transverse [75]

Après implantation dans le silicium, les platelets se forment spontanément suivant les plans $\{111\}$, qui sont les plans de plus faible énergie spécifique de surface dans le silicium. Cependant, les contraintes induites pendant l'implantation peuvent influencer sur l'orientation de ces platelets et favoriser leur formation dans d'autres directions, notamment dans la direction parallèle à la surface du substrat implanté. Ainsi, l'orientation des platelets dépend fortement des conditions expérimentales telles que, la température d'implantation [80], le champ de contrainte ou de déformation généré pendant l'implantation [81] et l'orientation du substrat [82].

Dans le cas des implantations à basses énergies (quelques dizaines de keV), où les concentrations standards au R_p sont de l'ordre de quelques 10^{21} H/cm³ et les déformations hors du plan entre 1% et 3%, la contrainte compressive induite force les platelets à s'orienter parallèlement à la surface [83]. Ainsi, pour un substrat Si (100) implanté dans ces conditions, les platelets seront majoritairement orientés suivant $\{100\}$, contre un petit nombre de platelets orientés suivant $\{111\}$, et le plus souvent en fin de profil d'hydrogène dans le substrat (figure I-29.a) [83-84]. Pareillement, dans un substrat Si (111), les platelets seront majoritairement orientés suivant $\{111\}$ [82].

Dans le cas des implantations à hautes énergies (1 – 3 MeV), les profils d'hydrogène sont beaucoup plus étendus que dans le cas des basses énergies, les concentrations locales au R_p plus faibles (quelques 10^{20} H/cm³) et les déformations hors des plans inférieurs à 1% [85]. Ainsi, dans ces conditions, la contrainte résultante est très faible et incapable d'influer sur l'orientation des platelets. Par conséquent, ceux-ci s'orientent suivant $\{111\}$ et ce quelle que soit l'orientation du substrat (figure I-29.b).

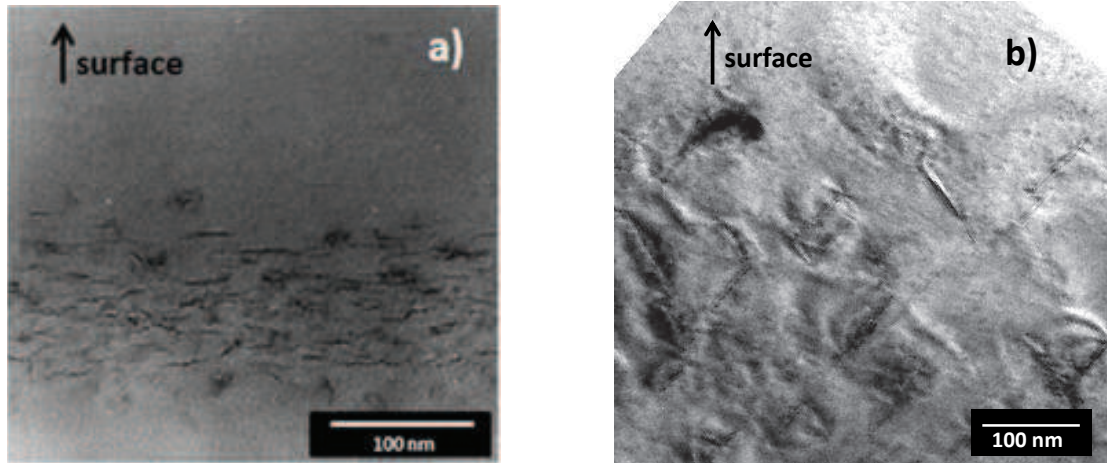


Figure I-29: orientation typique des platelets observés en XTEM dans un substrat Si (100) dans le cas (a) des implantations à basse énergie [83] et (b) des implantations à haute énergie [38]

III-6 Evolution thermique des platelets: mécanisme et cinétique de croissance

Mécanisme de croissance:

Les platelets sont des défauts qui évoluent en taille lorsqu'ils sont soumis à un recuit thermique. Nombre d'auteurs ont travaillé sur leur mécanisme de croissance thermique et ce exclusivement dans la gamme des keV [75, 86-89]. Des études menées par Grisolia *et al* [75] par XTEM après une implantation à 70 keV et une fluence de quelques 10^{16} H/cm², suivie d'un recuit thermique de 450°C, ont montré une croissance en diamètre des platelets contre une diminution de leur densité (figure I-30.a). Les auteurs ont aussi observé que le volume moyen occupé par ces derniers restait constant pendant le recuit (figure I-30.b). Il est à noter que les mêmes types d'observations avaient été réalisés auparavant par Aspar *et al* [90].

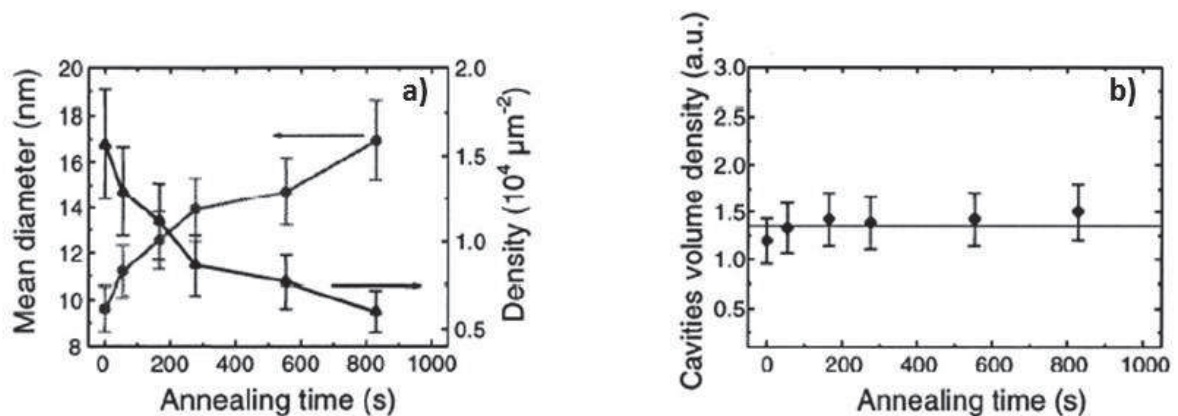


Figure I-30: a) évolution avec le temps de la densité et du diamètre moyen des platelets au cours d'un recuit thermique à 450°C. b) évolution avec le temps du volume moyen occupé par les platelets au cours d'un recuit à 450°C [75]

Le mécanisme d'évolution des platelets est très similaire à celui observé dans le cas des boucles de dislocations [91]. Ainsi, par analogie avec ces derniers, le fait que pendant le recuit le volume moyen occupé par les platelets reste constant peut être expliqué comme suit: il n'y a pas d'autres sources et puits d'hydrogène autres que l'hydrogène et les cavités dans la matrice. Le système peut donc être considéré comme une boîte fermée, dans laquelle les cavités s'échangent de l'hydrogène. Dans ces conditions, tous les atomes d'hydrogène libérés par une cavité sont piégés par une autre cavité. Pendant le recuit, le système va chercher à minimiser son énergie de surface, i.e la surface de l'interface cavités/matrice en diminuant la quantité des cavités. Sachant que les plus petites cavités sont plus coûteuses en énergie de surface que les grandes, elles vont se dissoudre dans la matrice au profit des cavités plus grosses, qui vont piéger l'hydrogène libéré et grossir d'avantage. Ce phénomène est connu comme étant le mûrissement d'Ostwald [92]. Dans le cas des études menées par Grisolia [75] et Aspar [90], le rayon moyen des platelets augmente avec le temps, tandis que leur densité diminue et leur fraction volumique reste constante. On parle alors de mûrissement d'Ostwald conservatif.

La maturation d'Ostwald nécessite un échange d'hydrogène et de lacune entre la matrice de silicium et les cavités. Ce phénomène peut être limité soit par la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans la matrice ou par la réaction de l'hydrogène à l'interface silicium/platelet. Suivant cette approche, L. Ratke et *al.* [93] ont proposé les hypothèses suivantes (figure I-31): dans le cas d'une réaction rapide de l'hydrogène à l'interface platelet/matrice, le phénomène limitant la croissance est la cinétique de diffusion de l'hydrogène dilué dans la matrice vers l'interface. Dans ce cas de figure, la diffusion est l'étape la plus lente et la concentration à l'interface C_i est égale à la concentration d'équilibre C_e . Si par contre il existe une barrière énergétique importante à l'interface que doivent franchir les atomes d'hydrogène, la croissance est contrôlée par la réaction à l'interface et le champ de concentration dans la matrice est constant et égal à C_m . Pour une situation intermédiaire la concentration est comprise entre C_e et C_m .

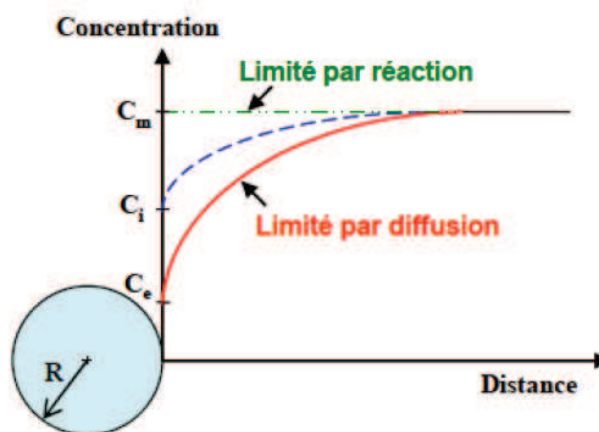


Figure I-31: profil de concentration autour d'une particule sphérique de rayon R . La courbe rouge correspond au profil de concentration dans le cas d'une croissance des platelets contrôlée par la diffusion de l'hydrogène. La ligne horizontale verte est le profil de concentration contrôlé par l'interface, et enfin la courbe bleue correspond au mode mixte [93]

Cinétique de croissance: la théorie LSW

La théorie développée par Lifshitz et Slyozov [94] et Wagner [95] connue sous l'acronyme LSW est une des théories fondamentales décrivant au mieux la croissance des particules (des lacunes dans notre cas) via le mûrissement d'Ostwald. Il s'agit d'une théorie qui considère des particules sphériques très espacées les unes des autres (système dilué) dans un milieu infini et dont la croissance est limitée par le mécanisme de diffusion. Pour une température de recuit donnée, la théorie LSW évalue l'évolution du rayon moyen d'une population de précipités (des platelets dans notre cas) suivant l'équation (1) [94-98]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2D\gamma V_m^2 C_\infty}{kTR} \left(\frac{1}{R_{mean}} - \frac{1}{R} \right) \quad (1)$$

Avec R_{mean} le rayon moyen des particules, V_m le volume molaire des particules, C_∞ la solubilité limite des particules, D la diffusivité des particules, γ l'énergie inter-faciale (précipité – matrice), k la constante de Boltzmann, T la température de recuit.

La diffusivité est donnée par $D = D_0 \exp(-\frac{E_a}{kT})$ (2) avec D_0 le coefficient de diffusion et E_a l'énergie d'activation de diffusion.

Ainsi, d'après l'expression (1), l'évolution d'un platelet de rayon R dépend de sa taille par rapport à la taille moyenne des autres platelets dans le système. Les platelets de rayon inférieur au rayon moyen auront un taux de croissance négatif (vont se dissoudre dans la matrice), tandis que ceux de rayon supérieur au rayon moyen vont croître. Les platelets avec un rayon égal au rayon moyen ne vont ni croître ni rétrécir. Cependant, après dissolution des petits platelets, le rayon moyen va augmenter et les platelets précédemment stables vont se dissoudre. L'intégration de (1) montre que le rayon moyen des platelets évolue selon l'équation:

$$R_{mean}^3 - R_0^3 = K_D t \quad (3) \quad \text{Avec} \quad K_D = \frac{8D\gamma C_\infty V_m^2}{9kT}$$

Avec R_0 le rayon moyen initial juste après implantation.

L'équation (1) a été aussi adaptée pour le cas où le mécanisme limitant la croissance des particule est la réaction à l'interface. Dans ce cas de figure, la vitesse de mûrissement va dépendre de la réaction à l'interface des particules. Cette réaction est décrite suivant l'équation suivante [91, 98]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2K\gamma V_m^2 C_\infty}{kT} \left(\frac{1}{R_{mean}} - \frac{1}{R} \right) \quad (4)$$

Ici K représente la diffusivité dans le cas d'une évolution limitée par la réaction à l'interface et est exprimée par $K = K_0 \exp(-\frac{E_a}{kT})$ (5).

L'intégration de (4) donne $R_{mean}^2 - R_0^2 = K_R t$ (6) avec $K_R = \frac{64K\gamma C_\infty V_m^2}{81kT}$

On remarque d'après les équations (3) et (6) que le rayon moyen des particules augmente en $t^{1/3}$ au cours du temps lorsque la croissance est limitée par la diffusion de l'hydrogène et en $t^{1/2}$ lorsque la croissance est limitée par la réaction à l'interface précipité-matrice.

Le développement théorique du mûrissement d'Ostwald a aussi été résolu pour des objets bidimensionnels tels que les boucles de dislocations. Bonafos et al [91] ont montré après implantation du germanium dans le silicium que le rayon moyen des boucles de dislocations de type interstitiel augmente en $t^{1/2}$, tandis que leur densité évolue en $1/t$ et ce quel que soit le phénomène limitant la croissance.

Energie d'activation des particules:

L'énergie d'activation de la croissance des particules peut être extraite d'une relation décrivant la dépendance en température du rayon moyen d'une population après différents recuits thermiques isochrones. Ainsi, en remplaçant K_D , K_R , D et K par leurs expressions dans les équations (3) et (6) respectivement, on obtient:

$$T(R_{mean}^3 - R_0^3) = C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7) \quad \text{avec} \quad C = \frac{8D_0\gamma C_\infty V_m^2}{9k} t$$

$$T(R_{mean}^2 - R_0^2) = C' \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8) \quad \text{avec} \quad C' = \frac{64K_0\gamma C_\infty V_m^2}{81k} t$$

E_a étant l'énergie d'activation de croissance des particules.

Notons que l'équation (7) est l'équation de croissance dans le cas où le phénomène de croissance est limité par la diffusion de l'hydrogène dans la matrice, tandis l'équation (8) décrit l'équation de croissance quand le mécanisme de croissance des particules est limité par la réaction à l'interface.

Les équations (7) et (8) suivent donc une loi d'Arrhenius, ce qui permet de déterminer E_a . Pour ce faire, il suffit de tracer les couples température – rayon moyen sous la forme:

$$\ln[T(R_{mean}^3 - R_0^3)] = f\left(\frac{1}{kT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln[T(R_{mean}^2 - R_0^2)] = f\left(\frac{1}{kT}\right)$$

Les points expérimentaux suivent donc une droite, dont la pente donne l'énergie d'activation de croissance des platelets.

Suivant cette méthodologie, plusieurs études expérimentales ont été faites sur l'énergie d'activation de croissance des cavités/platelets et des boucles de dislocations après l'implantation de différentes espèces dans différents matériaux [91, 99, 100].

Grisolia et al. [99] ont évalué une énergie d'activation de croissance des cavités d'hélium égale à (1.65 ± 0.5) eV, après une implantation d'hélium dans le silicium à 1.5 MeV avec une fluence de 5×10^{16} He/cm². Cette énergie d'activation similaire à l'énergie de diffusion de l'He dans le silicium a été attribuée à un phénomène d'échange des atomes d'Hélium entre cavités. Pareillement, une énergie

d'activation de croissance des platelets de H dans le SiC a été évaluée à 3.4 eV après implantation à 95 keV avec une fluence de 3.5×10^{16} H/cm² [100]. Cette énergie d'activation est proche de l'énergie de diffusion de H dans le SiC, montrant une fois de plus un phénomène de croissance limité par la diffusion. Cependant, aucune étude n'a été publiée sur l'énergie d'activation de croissance des platelets d'hydrogène dans le silicium après implantation. L'un des points importants de ce travail de thèse sera donc d'évaluer cette énergie d'activation, spécialement dans le cas des implantations à hautes énergies.

IV-7 Mécanismes de microfissuration et propagation de la fracture

Pendant le recuit thermique et pour une fluence d'hydrogène suffisante ($4 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17}$ H/cm²), l'étape de croissance des platelets est suivie par la formation des microfissures généralement localisées au niveau des deux tiers inférieurs de la zone fragilisée [101]. Ces microfissures sont parallèles à la surface, de contour globalement circulaire, et possèdent des dimensions latérales de plusieurs micromètres (figure I-32) [102]. Leur formation a été attribuée à la coalescence de quelques platelets, permettant leur transformation en défauts micrométriques. Cette hypothèse se base sur le fait que, lorsque plusieurs platelets sont suffisamment proches et leurs rayons suffisamment grands, leurs champs de contraintes peuvent se recouvrir et provoquer l'ouverture des surfaces qui les séparent. Tout comme les platelets, l'évolution des microfissures sous recuit thermique est caractérisée par une augmentation de leur rayon et d'une diminution de leur densité. Deux mécanismes ont donc été attribués à leur évolution: le mûrissement d'Ostwald et la coalescence.

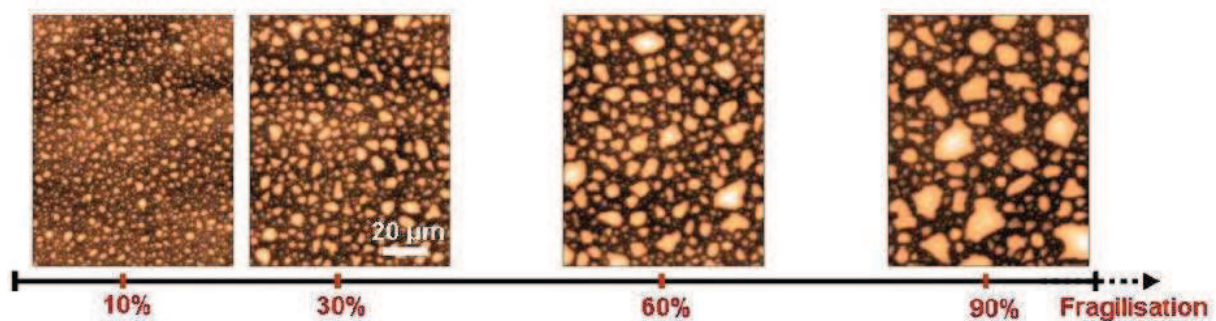


Figure I-32: observations par profilométrie optique du développement des microfissures pendant un recuit isotherme. Les pourcentages font référence au temps de fracture [102]

Dans la littérature, le scénario de développement des défauts hydrogénés jusqu'à la fracture du matériau est décrit comme suit [102, 103]: dans un premier temps, après implantation, la zone endommagée est composée de défauts ponctuels hydrogénés instables et de platelets. Lors des premiers instants de recuit, les défauts ponctuels instables se dissocient rapidement, ce qui entraîne le développement des platelets. La population des platelets évolue ensuite avec une cinétique plus lente, au cours de laquelle, ils croissent suivant les mécanismes simultanés d'échange de l'hydrogène (et/ou de l'hydrogène gazeux) dissous dans la matrice et des lacunes par le mûrissement d'Ostwald. Ainsi, sous l'effet de l'alimentation des platelets en hydrogène et/ou en hydrogène gazeux, leur pression

interne va augmenter, ce qui va entraîner l'ouverture de nouvelles surfaces et provoquer la coalescence d'une fraction de platelets, lesquels vont se transformer en défauts micrométriques (les microfissures). Les microfissures ainsi formées, vont à leur tour pomper l'hydrogène en solution dans la matrice avant de croître suivant les mécanismes de mûrissement d'Oswald et de coalescences. Lorsque les microfissures sont assez développées, et si le silicium situé au-dessus de la zone fragilisée est assez rigide, elles vont interagir par leurs champs de contraintes et coalescer massivement pour provoquer une fracture pleine plaque parallèle à la surface du substrat implanté. En revanche, si le silicium situé au-dessus de la zone fragilisée n'est pas assez rigide, les microfissures vont se développer verticalement et provoquer la déformation de la couche au-dessus de la zone fragilisée, résultant soit à un détachement en morceaux de la couche (cf § II-4-1) [38], soit à un cloquage en surface du matériau (figure I-33) [104].

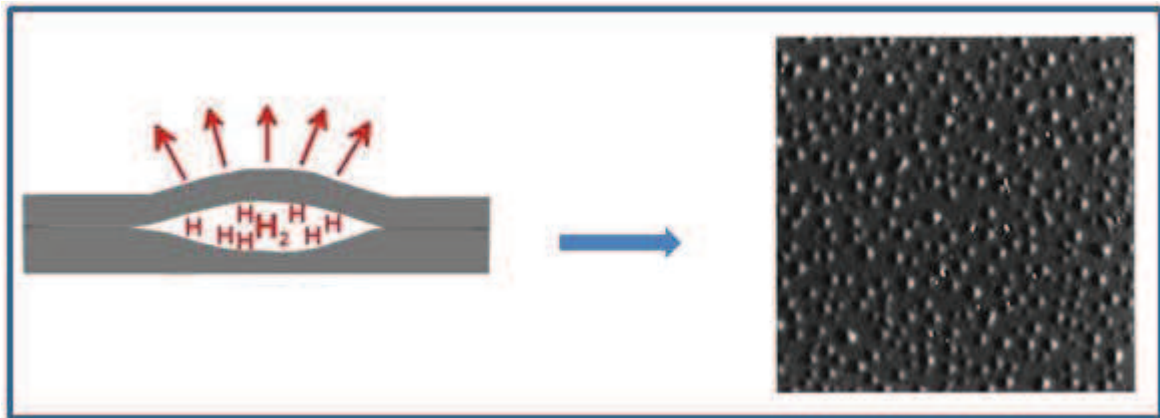


Figure I-33: illustration schématique de la formation des cloques [104]. A gauche, vue transverse du développement vertical d'une microfissure et à droite vue plane d'un échantillon cloqué

Au regard des phénomènes de croissance des platelets et des microfissures vers la fracture finale, on peut conclure que l'hydrogène a une double action dans leur développement: premièrement, il alimente le volume des cavités et augmente leur pression interne, ce qui leur donne assez d'énergie pour ouvrir des interfaces. Deuxièmement, il passive les liaisons pendantes des nouvelles surfaces à leur ouverture, réduisant ainsi le coût énergétique du développement des microfissures et des fissures.

IV-8 Cinétique de fracture et faciès de rupture

Cinétique de fracture:

Dans des conditions d'implantations conduisant à la fracture (fluence d'hydrogène suffisante), il existe des couples température – temps (appelé budget thermique de fracture) nécessaires à la propagation de la fracture du matériau. Ainsi, à chaque température de recuit isotherme conduisant au détachement, on peut déterminer le temps nécessaire à l'obtention de la fracture et les reporter sur un diagramme

pour évaluer la cinétique de fracture. Il a été observé que ces couples température – temps suivent une loi d'Arrhénius, mettant en évidence deux régimes distincts comme illustré sur la figure I-34 [38].

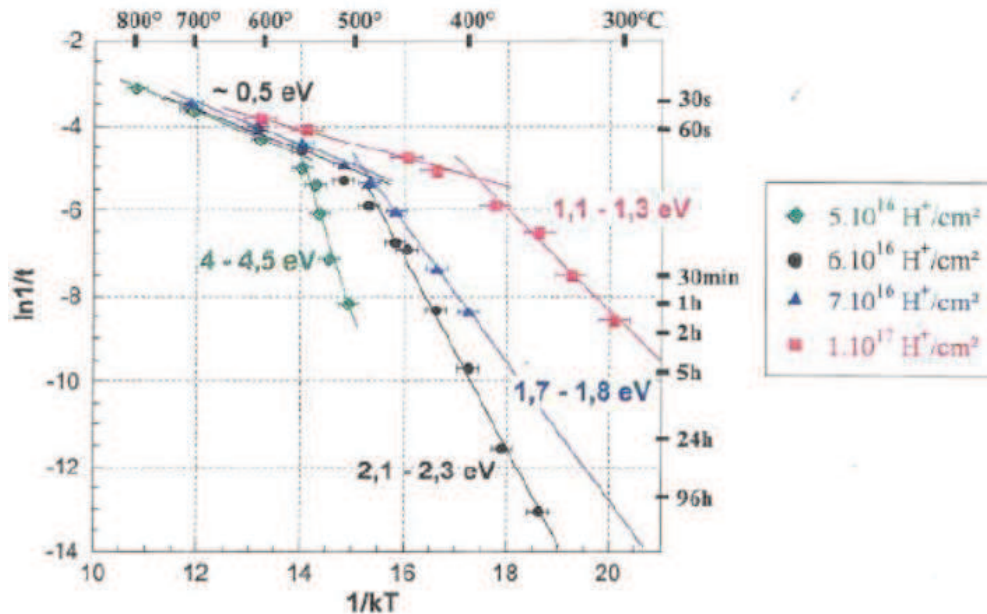


Figure I-34: courbes de cinétiques de fracture du silicium implanté à 76 keV en fonction de la fluence d'implantation d'hydrogène [38]. Sur la figure, t représente le temps de recuit

On observe sur la figure I-34 une première droite correspondant aux températures dites élevées et dont la pente vaut environ 0.5 eV. En référence à l'énergie d'activation de diffusion de l'hydrogène « libre » dans un crystal de silicium parfait, le phénomène limitant la cinétique de fracture à haute température a dans un premier temps été attribué à la diffusion de l'hydrogène « libre » dans la matrice [90]. Cette hypothèse a été remise en cause plus tard, du fait des temps de fracture très court (30 s à 3 min) dans cette gamme de température, et de la grande dispersion des valeurs de E_a mesurées (0.3 eV à 0.8 eV). En effet, il a été considéré que si le phénomène limitant la cinétique de fracture à hautes températures était réellement la diffusion de l'hydrogène « libre », la valeur de E_a serait constante et égale à 0.48 eV avec une erreur estimée à ± 0.1 eV, en toute circonstance. Ainsi une deuxième hypothèse selon laquelle à haute température les mesures seraient faussées par la mise en température des échantillons a été proposée, stipulant que la cinétique de fracture ne serait pas limitée par la diffusion libre de l'hydrogène, mais plutôt par une diffusion effective en présence des pièges [105].

Sur la figure I-34, une deuxième droite avec une pente variant entre 1.1 eV et 4.5 eV selon la fluence implantée peut aussi être observée. La très forte dispersion observée rend difficile l'interprétation de ces pentes et les explications apportées ne font pas l'unanimité. Dépendamment des auteurs, le mécanisme limitant la fracture dans cette gamme de température a été attribué tour à tour à la rupture des liaisons Si-Si [106] et à la diffusion de l'hydrogène en présence des pièges [105]. Néanmoins, on remarque sur la figure I-34 que l'énergie d'activation de fracture dans cette gamme de température diminue avec l'augmentation de la fluence d'hydrogène implantée, montrant ainsi une énergie d'activation dépendante des conditions d'implantations.

Les énergies d'activation de fracture ont aussi été évaluées dans la gamme des hautes énergies d'implantation et sont représentées sur la figure I-35 [38]. Elle sont comprises entre 2.2 eV et 2.9 eV, et sont dans l'ensemble assez proches les unes des autres quelles que soient les conditions d'implantations et l'orientation du substrat. De prime a bord, on pourrait penser que ces énergies de fracture sont dans la même gamme que celles observées à basses énergies (cf figure I-34). Pourtant, les concentrations en hydrogène au Rp dans les conditions d'implantation de la figure I-35 sont de 3 à 10 fois inférieures à celles calculées dans les conditions des basses énergies de la figure I-34, et ne sauraient être comparables. A titre d'exemple, une implantation à 1.5 MeV avec une fluence de 1×10^{17} H/cm² conduit à une concentration C_H au Rp ($C_H = 6.5 \times 10^{20}$ H/cm²) 5 fois plus petite qu'une implantation de 76 keV avec une fluence de 5×10^{16} H/cm² ($C_H = 3.4 \times 10^{21}$ H/cm²). Or, si on compare leur énergie d'activation de fracture, on se rend compte que celle à 76 keV est plus élevée (4 – 4.5 eV) que celle à 1.5 MeV (2.5 eV). Ainsi, faire une telle comparaison reviendrait à considérer que l'énergie d'activation de la fracture décroît avec une baisse de la concentration au Rp, ce qui est totalement faux, compte tenue du fait qu'en regardant les figures I-34 et I-35, il est évident que l'énergie d'activation baisse lorsqu'on augmente la fluence, i.e. lorsque la concentration au Rp augmente. En conclusion, les énergies d'activation de fracture à basses énergies ne sont pas transposables à hautes énergies, soulignant ainsi la mise en jeu des mécanismes différents.

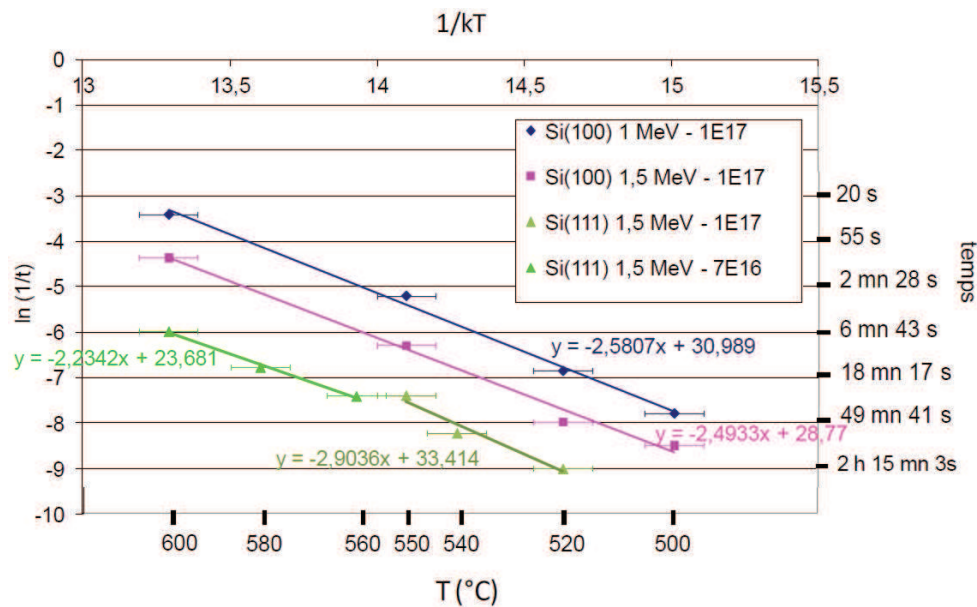


Figure I-35: courbes de cinétiques de fracture pour différentes conditions d'implantation à haute énergie [38]

Faciès de rupture et rugosité de surface:

Après la fracture du matériau, en résulte deux substrats: d'une part, le résidu du substrat auquel a été pelé un film mince, appelé « négatif » et d'autre part, un substrat SOI pour le cas des basses énergies d'implantation ou un film mince autoporté pour le cas des hautes énergies d'implantation, appelé « positif ». L'observation de leur faciès de rupture présente des marques appelées « marbrures ». Ces marbrures, considérées comme étant des empreintes des microfissures, se présentent généralement sous forme de « bosses » sur le négatif et de « creux » sur le positif, les deux étant emboîtables l'un

dans l'autre comme présenté sur la figure I-36 [107]. Les faciès de rupture présente une rugosité de surface, due à la déviation de la ligne de fracture. Pour un SOI standard post-fracture, cette rugosité est typiquement de l'ordre 5 à 10 nm RMS [108].

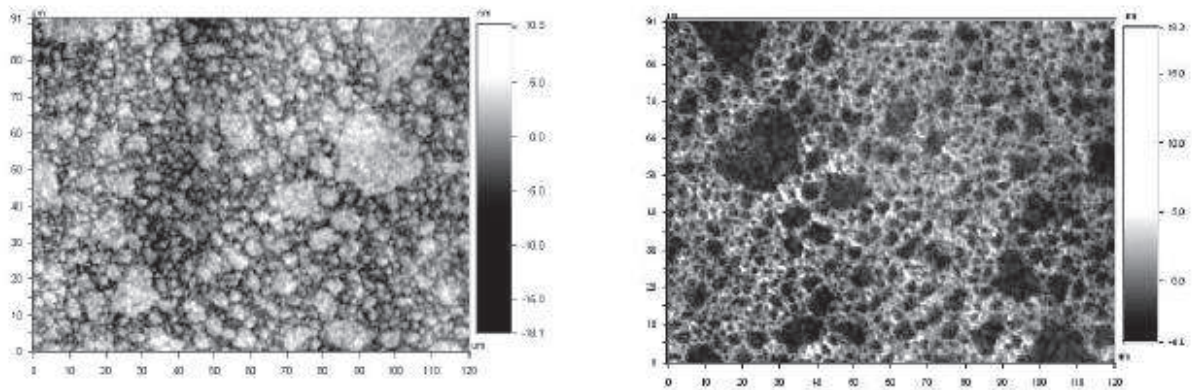


Figure I-36: images des faciès de rupture prisent à un même endroit sur le positif (SOI, à gauche) d'un substrat et sur son négatif (à droite). Images réalisées par profilométrie optique [107]

Les faciès de rupture typique observés dans la gamme des hautes énergies sont présentés sur la figure I-37 [38]. Dans le cas du Si (111), on observe une surface perturbée sans morphologie particulière, à l'inverse du Si (100) où la surface présente des grains carrés. Cette différence s'explique par l'orientation des platelets. En effet, il a été observé que dans la gamme des MeV, à cause des faibles contraintes induites par l'implantation, les platelets étaient majoritairement orientés suivant les plans {111} dans les deux orientations Si (111) et Si (100) (cf § III-5). Ainsi, les grains carrés observés sur la surface du Si (100) montrent une contribution à la fois des plans {100} et {111} pendant la propagation de la fracture. La rugosité RMS de ces surfaces à été mesurée par AFM (Microscope à Force Atomique). Elle varie entre 50 nm et 80 nm dans le cas du Si (111), et de 50 nm à 500 nm dans le cas du Si (100). Ces rugosités sont très élevées par rapport à celles obtenues dans le cas des basses énergies.

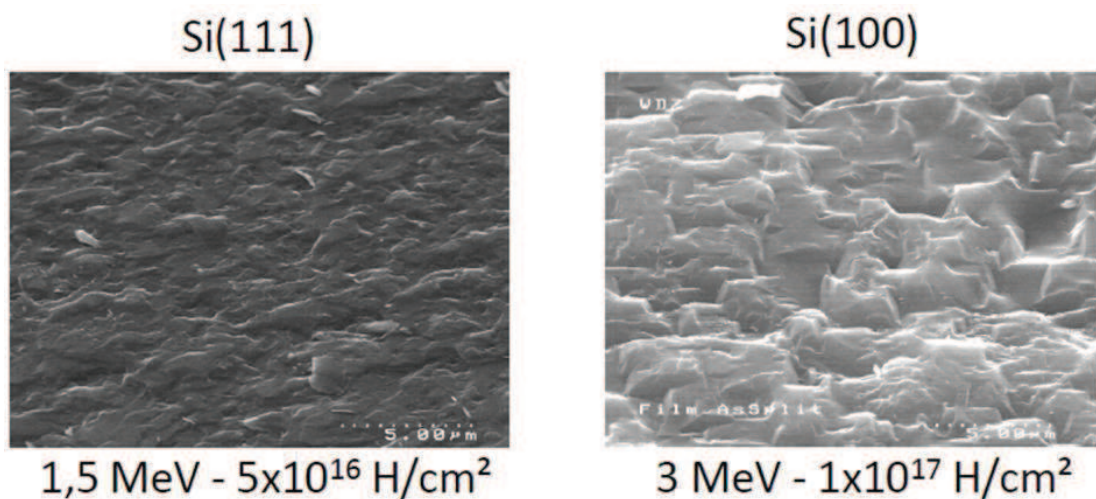


Figure I-37: faciès de rupture des négatifs Si(111) et Si(100) observés dans le cas des implantations à hautes énergies [38]. Images observées par microscopie électronique à balayage

Conclusion du chapitre

L'implantation d'hydrogène à forte fluence dans les matériaux semi-conducteurs suivie d'un recuit est un procédé bien connu pour le transfert des films minces. Ce procédé intervient aujourd'hui plus en microélectronique pour la fabrication des SOI, où les énergies d'implantations sont typiquement de l'ordre de quelques dizaines de keV. L'implantation à des énergies supérieures de l'ordre du MeV permet de détacher des substrats ultra-minces (de 10 μm à 100 μm) bénéfiques en terme d'économies de matière première dans des domaines tels que le photovoltaïque, l'électronique de puissance, l'optoélectronique, etc.

Comme présenté dans ce chapitre, le procédé d'implantation est bien maîtrisé aujourd'hui dans la gamme des keV, contrairement aux cas des hautes énergies qui est très peu étudié. En effet, le seul matériau étudié dans cette dernière est le silicium, et les quelques études parues sur le sujet ont montré une facilité de détachement dans le silicium orienté (111) contrairement au cas du silicium (100) où les surfaces des films détachés restent inférieures à 1 cm^2 . Or, c'est ce type de silicium qui est le plus utilisé autant en microélectronique qu'en photovoltaïque. Dans ce travail, nous proposons d'investiguer davantage le silicium (100) afin de produire de surfaces de grandes tailles comme avec le silicium (111). Pour ce faire, nous nous focaliserons sur deux axes d'études: le premier sera l'évaluation de l'influence de la fluence sur l'orientation des défauts, et le deuxième sera l'évaluation de l'influence de l'épaisseur du film à détacher sur la qualité de détachement. Nous étudierons aussi en parallèle deux autres matériaux à savoir, le germanium (100) et le carbure de silicium 6H orienté (0001).

Nous avons montré dans ce premier chapitre que les mécanismes liés à la propagation de la fracture dans la gamme des MeV étaient différents de ceux rapportés dans les basses énergies. Pour mieux comprendre l'origine de cette différence, nous étudierons plus en détails dans la gamme des MeV les mécanismes impliqués dans la cinétique d'évolution des platelets, qui sont les défauts responsables de la fracture. Nous nous intéresserons plus particulièrement à leur nature et leur énergie d'activation pendant le recuit.

Enfin, dans le but de valider la bonne qualité cristallographique de nos films, nous réaliserons sur les films de silicium, des cellules solaires et testerons leurs performances dans des conditions de mesure standard de laboratoire.

Références bibliographiques

- [1] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, A New Silicon p - n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954)
- [2] Global market outlook for photovoltaics 2014-2018 by European Photovoltaic Industry Association
- [3] International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) Results 2014, (2015)
- [4] American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation: (<http://redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>)
- [5] R. M. Swanson, A Vision for Crystalline Silicon Photovoltaics, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 14, 443 (2006)
- [6] Tatsuo Saga, Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production, *NPG Asia Materials*, 2, 96–102 (2010)
- [7] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, second edition (Wiley)
- [8] NREL, Best research-cell efficiencies chart, 2011
- [9] W. Zulehner, Czochralski growth of silicon, *Journal of Crystal Growth* 65, 189-213 (1983)
- [10] V. Pupazan, R. Negrila, O. Bunoiu, I. Nicoara, D. Vizman, Effects of crucible coating on the quality of multicrystalline silicon grown by a Bridgman technique, *Journal of Crystal Growth* 401, 720–726 (2014)
- [11] J. G. Beesley and U. Schönholzer, “Slicing 80 micrometer wafers –process parameters in the lower dimensions,” in proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, no. 2BO.1.5, 2007
- [12] A. Müller, M. Ghosh, R. Sonnenschein, P. Woditsch, Silicon for photovoltaic applications, *Mat. Sci. Eng. B* 134, 257 (2006)
- [13] M.Green, “Quo vadis silicon photovoltaics?” in proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2011)
- [14] M. J. Kerr, A. Cuevas and P. Campbell, Limiting Efficiency of Crystalline Silicon Solar Cells Due to Coulomb-Enhanced Auger Recombination, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11, 97-104 (2003)
- [15] Global market outlook for photovoltaics 2014-2018 by European Photovoltaic Industry Association (2016)
- [16] K. Feldrapp, R. Horbelt, R. Auer et al, Thin film (25.5 μ m) solar cells from layer transfer using porous silicon with 32.7 mA/cm² short circuit current, *Progress in photovoltaics*, 2003, 105-112

- [17] J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, and R. Brendel, “19%-efficient and 43 μ m-thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* (2011)
- [18] T. J. Rinke, R. B. Bergmann, Bruggemann et al, Ultrathin quasi monocrystalline silicon films for electronic devices, *Solid State Phenomena*, 67-68, 229-234 (1999)
- [19] H.Tayanaka, K. Yamauchi, and T. Matsushita, Thin-film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer, *Proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (1998)
- [20] H.J. Kim, V. Depauw, G. Agostinelli, G. Beaucarne, J. Poortmans, Progress in thin film free-standing monocrystalline silicon solar cells, *Thin Solid Films* 411–414 (2006)
- [21] T. Yonehara and K. Sakaguchi, ELTRAN®; Novel SOI Wafer Technology, *JSAP International No.4* (July 2001)
- [22] T. Yonehara, Eltran SOI-Epi and SCLIPS by epitaxial layer transfer from porous Si, 2nd International Conf. Porous Semiconductors-Science and technology, ed. by V. Parthulik and L.Canham, p. 14, (Technical Univ. Valencia, 2000)
- [23] H. Morikawa, Y. Nishimoto, H. Naomoto, Y. Kawama, A. Takami, S. Arimoto, T. Ishihara, K. Namba, 16.0% Efficiency of large area (10 cm x10 cm) thin film polycrystalline silicon solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 53, 23-28 (1998)
- [24] M. J. Mc Cann, M. J. Stocks, K. J. Weber, K. R. Catchpole and A. W. Blakers, Characteristics of the Epilift Process
- [25] H. Morikawa, Y. Kawama, Y. Matsuno, S. Hamamoto, K. Imida, T. Ishihara, K. Kojima, and T. Ogama, Development of high efficiency thin film Si solar cells using zone melting recrystallization, in *Technical Digest of the 11th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, (Tanaka Printing, Kyoto, 1999), p. 529
- [26] K.J. Weber, A.W. Blakers, K.R. Catchpole, The Epilift technique for Si solar cells, *Appl. Phys. A* 69, 195–199 (1999)
- [27] F. Dross, J. Robbelein, B. Vandeveld, E. Van Kerschaver, I. Gordon, G. Beaucarne, J. Poortmans, Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films, *Appl. Phys. A* 89, 149–152 (2007)
- [28] S. W. Bedell, D. Shahrjerdi, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. A. Lauro, J. A. Ott, N. Sosa and D. Sadana, Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III–V Layers by Controlled Spalling to Enable Low Cost PV Technologies, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2, 141-147 (2012)
- [29] R. Martinia, M. Gonzalez, F. Dross, A. Masolin, J. Vaes, D. Frederickx, J. Poortmans, Epoxy-induced spalling of Silicon, *Energy Procedia* 27, 567 – 572 (2012)
- [30] F. Dross, A. Milhe, J. Robbelein, I. Gordon, P. O. Bouchard, G. Beaucarne, J. Poortmans, Stress-induced lift-off method for kerf-loss-free wafering of ultra-thin (50 μ m) crystalline Si wafers, *IEEE* (2008)
- [31] Soitec, www.soitec.com

- [32] J. Johnson, Hydrogen Ion-Implantation in Smart-Cut[®] SOI Fabrication Technique, 6.774 Term Project
- [33] M. Bruel, Silicon on insulator material technology, *Electron. Lett.* 31, 14, (1995)
- [34] C. Deguet, L. Sanchez, T. Akatsu, F. Allibert, J. Dechamp, F. Madeira, F. Mazen, A. Tauzin, V. Loup, C. Richtarch, D. Mercier, T. Signamarcheix, F. Letertre, B. Depuydt, N. Kernevez, Fabrication and characterisation of 200 mm germanium-on-insulator (GeOI) substrates made from bulk germanium, *Electron. Lett.* 42, 7, 415-417 (2006)
- [35] F. Letertre, C. Deguet, C. Richtarch, B. Faure, JM Hartmann, F. Chieu, A. Beaumont, J. Dechamp, C. Morales, F. Alliberta, P. Perreau, S. Pocas, S. Personnic, C. Lagahe-Blanchard, B. Ghyselen, YM Le Vaillant, Jalaguier, N. Kernevez, C. Mazure, Germanium-On-Insulator (GeOI) structure realized by the Smart Cut[®] technology, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 809 (2004)
- [36] C. Maleville, C. Mazuré, Smart-Cut[®] technology: from 300 mm ultrathin SOI production to advanced engineered substrates, *Solid-State Electronics*, 48, 1055–1063 (2004)
- [37] A. Tauzin, T. Akatsu, M. Rabarot, J. Dechamp, M. Zussy, H. Moriceau, J.F. Michaud, A.M. Charvet, L. Di Cioccio, F. Fournel, J. Garrione, B. Faure, F. Letertre and N. Kernevez, Transfers of 2-inch GaN films onto sapphire substrates using Smart Cut[™] technology, *Electron. Lett.* 41, 11 (2005)
- [38] C. Braley, Détachement des couches minces de silicium autoportées par implantation d'hydrogène à haute énergies pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, CEA-LETI et CNRS-CEMHTI (2013)
- [39] H. Assaf et E. Ntsoenzok, Transfer of thin silicon layers by MeV hydrogen implantation, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 240, 183–187 (2005)
- [40] F. Henley, S. Kang, Z. Liu, L. Tian, J. Wang, Y. Chow, Beam-Induced Wafering Technology for Kerf-Free Thin PV Manufacturing, 34th IEEE PVSC, June (2009)
- [41] G. Ryding, T. Smick, B. Park, J. Gillespie, P. Eide, T. Sakase, K. Ota, R. Horner, et D. Arnold, A 1.2 MeV, 100mA Proton Implanter, Twin Creeks White Paper, (2012)
- [42] F. Henley, S. Kang, Z. Liu, L. Tian, J. Wang, and Y. Chow, “Kerf-free 20-150µm c-Si wafering for thin PV manufacturing,” in proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg in Germany (2009)
- [43] F. J. Henley, Beam-Induced Cleaving Technology for Kerf-Free c-Si PV Wafering, U.S. PVMC c-Si Feedstock/Wafering Workshop (2012)
- [44] F. Henley, S. Kang, A. Brailove, A. Fujisaka, Kerf-Free Wafering for High-Volume, High-Efficiency c-Si Cell, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition
- [45] GT ADVANCED TECHNOLOGIES INC., annual report (2013)
- [46] Kunihiro Suzuki, Analysis of ion implantation profiles for accurate process/device simulation: Analysis based on quasi-crystal extended LSS theory (2009)
- [47] J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 268, 1818–1823 (2010)

- [48] S. K. Estreicher, Hydrogen-related defects in crystalline semiconductors: a theorist's perspective, Mat. Sci. Eng. R: 14, 319-412 (1995)
- [49] A. Van Wieringen et N. Warmoltz, On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures, Physica 22 (6-12) , pp. 849-865 (1956)
- [50] M. J. Binns, S. A. McQuaid, R. C. Newman, et E. C. Lightowers, Hydrogen solubility in silicon and hydrogen defects present after quenching, Semicond. Sci. Technol., 8, p.1908, (1993)
- [51] T. Ichimiya and A. Furuichi, Solubility and diffusion coefficient of tritium in single crystals of silicon, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 9, 574-578 (1968)
- [52] Y. L. Huang Y. Ma, R. Job, and A. G. Ulyashin, Hydrogen diffusion at moderate temperatures in p-type Czochralski silicon, J. Appl. Phys. 96, 7080, (2004)
- [53] M.W. Horn, J.M. Hedderson, and S.J. Fonash, Permeation of hydrogen into silicon during low-energy hydrogen ion beam bombardment, Appl. Phys. Lett. 51, 490 (1987)
- [54] D. J. Fisher, Diffusion in silicon : 10 years of Research, Scitec Publications Ltd., p. 342, (1998)
- [55] J.G. Laven, H.-J. Schulze, V.H. Häublein, F.-J. Niedernostheide, H. Schulze, H. Ryssel et L. Frey, Dopant profiles in silicon created by MeV hydrogen implantation: Influence of annealing parameters, Phys. Status Solidi C 8, No. 3 (2011)
- [56] L. Bileanu, M. Posselt, and J. P. Crosombette, Hydrogen diffusion in silicon – An abinitio study of hydrogen kinetic properties in silicon
- [57] C. G. Van de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon, Physical Review B 39, 10791 (1989)
- [58] K. J. Chang and D. J. Chadi, Hydrogen bonding and diffusion in crystalline silicon, Phys. Rev. B 40, 11644 (1989)
- [59] A. W. R. Leitch, V. Alex, and J. Weber, Raman Spectroscopy of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon, Phys. Rev. Lett., 81, 421 (1998)
- [60] R. E. Pritchard, M. J. Ashwin, J. H. Tucker, and R. C. Newman, Isolated interstitial hydrogen molecules in hydrogenated crystalline silicon, Phys. Rev. B R, 57, 15048 (1998)
- [61] J. D. Holbeck, B. Bech Nielsen, R. Jones, P. Sitch, and S. Öberg, H₂* defect in crystalline silicon, Phys. Rev. Lett. 71, 875 (1993)
- [62] S. Personnic, A. Tauzin, K. K. Bourdelle, F. Letertre, N. Kernevez, F. Laugier, N. Cherkashin, A. Claverie and R. Fortunier, Time Dependence Study Of Hydrogen-Induced Defects In Silicon During Thermal Anneals, CP866, Ion Implantation Technology, 65-68 (2006)
- [63] W. Dungen, R. Job, Y. Ma, Y. L. Huang, T. Mueller, W. R. Fahrner, L. O. Keller, J. T. Horstmann, and H. Fiedler, Thermal evolution of hydrogen related defects in hydrogen implanted Czochralski silicon investigated by Raman spectroscopy and atomic force microscopy, J. Appl. Phys. 100, 034911 (2006)

- [64] N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K. G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, H. Haneda, Hydrogen molecules and hydrogen-related defects in crystalline silicon, *Phys. Rev. B*, 56, 6642 (1997)
- [65] M. K. Weldon, M. Collot, Y. J. Chabal, V. C. Venezia, A. Agarwal, T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, S. B. Christman, E. E. Chaban, Mechanism of silicon exfoliation induced by hydrogen/helium co-implantation, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3721 (1998)
- [66] T. S. Shi, S. N. Sahu, G. S. Oehrlein, A. Hiraki, J. W. Corbett, Models for the hydrogen-related defect-impurity complexes and Si-H infrared bands in crystalline silicon, *phys. stat. sol. (a)* 74, 329 (1982)
- [67] H. J. Stein, Bonding and thermal stability of implanted hydrogen in silicon, *Jour. Elec. Mat.*, 4 (1975)
- [68] Y.L. Chabal, M.K. Weldon, Y. Caudano, B.B. Stefanov, and K. Raghavachari, Spectroscopic studies of H-decorated interstitials and vacancies in thin-film silicon exfoliation, *Physica B* 273-274, 152 (1999)
- [69] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman et E. E. Chaban, On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15,4 (1997) 1065-1073
- [70] A.W.R. Leitch, J. Weber, V. Alex, Formation of hydrogen molecules in crystalline silicon, *Mat. Sci. Eng.*, B 58, 6–12 (1999)
- [71] N. Sousbie, L. Capello, J. Eymery, F. Rieutord, and C. Lagahe, X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon, *J. Appl. Phys.* 99, 103509, (2006)
- [72] N. Cherkashin, S. Reboh, A. Lubk, M. J. Hytch, and A. Claverie, Strain in Hydrogen Implanted Si Investigated Using Dark-Field Electron Holography, *Applied Physics Express*, 6, 1–4 (2013)
- [73] S. Reboh, F. Rieutord, L. Vignoud, F. Mazen, N. Cherkashin, M. Zussy, D. Landru and C. Deguet, Effect of H-implantation in the local elastic properties of silicon crystals, *Appl. Phys. Lett.* 103, 181911 (2013)
- [74] François-Xavier Darras, Précipitation et contrainte dans le silicium implanté par hydrogène, Thèse de doctorat de l'université Toulouse 3 Paul Sabatier, CEMES/CNRS (2015)
- [75] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si, *J. Appl. Phys.* 76 (7), 852 (2000)
- [76] X. Hebras, P. Nguyen, K.K. Bourdelle, F. Letertre, N. Cherkashin, A. Claverie, Comparison of platelet formation in hydrogen and helium-implanted silicon, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 262, 24–28 (2007)
- [77] J. Wang, Q. Xiao, H. Tu, B. Shao, and A. Lu, Microstructure evolution of hydrogen-implanted silicon during the annealing process, *Microelectron. Eng.* 66, 314 (2003)
- [78] J. Grisolia, F. Cristiano, G. B. Assayag, A. Claverie, Kinetic aspects of the growth of platelets and voids in H implanted Si, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 178, 160 (2001)

- [79] T. Höchbauer, A. Misra, R. Verda, M. Nastasi, J. W. Mayer, Y. Zheng, S. S. Lau, Hydrogen-implanted induced silicon surface layer exfoliation, *Phil. Mag. B* 11, 1921 (2000)
- [80] B.S. Li, Z.G. Wang, Y.Y. Du, K.F. Wei, C.F. Yao, M.H. Cui, Y.F. Li, H.P. Zhu, Effect of implantation temperature on exfoliation of H₂ implanted Si, *Vacuum* 109, 1-7 (2014)
- [81] M. Vallet, S. Reboh, M.F. Beaufort, J. Grilhé and J. F. Barbot, Stress effect on the orientation and the arrangement of H-platelets, *physica status solidi (c)* 10(1):44-47 (2013)
- [82] M. Nastasi, T. Höchbauer, J.K. Lee, A. Misra, J. P. Hirth, M. Ridgway, and T. Lafford, Nucleation and growth of platelets in hydrogen-ion-implanted silicon, *Appl. Phys. Lett.* 86, 154102 (2005)
- [83] H. Moriceau, F. Mazen , C. Braley, F. Rieutord, A. Tauzin, C. Deguet, Smart Cut™: Review on an attractive process for innovative substrate elaboration, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 277, 84–92 (2012)
- [84] J.H. Liang, C.H. Hu, C.M. Lin, Silicon orientation effects on surface blistering characteristics due to hydrogen ion implantation, *Surf. Coat. Tech.* 206, 820–824 (2011)
- [85] C. Braley, F. Mazen, A. M. Papon, A. M. Charvet, F. Rieutord, and E. Ntsoenzok, Fracture in (100)Si after high energy protons implantation, *Phys. Status Solidi C*, No 11, 2023 (2012)
- [86] Phuong Nguyen, K. K. Bourdelle, T. Maurice, N. Sousbie, A. Boussagol, X. Hebras, L. Portigliatti, F. Letertre, A. Tauzin, N. Rochat, The effect of order and dose of H and He sequential implantation on defect formation and evolution in silicon, *J. Appl. Phys.*, 101, 033506 (2007)
- [87] Z. F. Di, M. Q. Huang, Y. Q. Wang, and M. Nastasi, Dynamic annealing versus thermal annealing effects on the formation of hydrogen-induced defects in silicon, *Appl. Phys. Lett.* 97, 194101 (2010)
- [88] B.S. Li, Z.G. Wang, Effects of the surface oxide layer on platelet growth in H₂⁺-implanted Si, *Vacuum* 102, 5 - 11 (2014)
- [89] Q. Xiao and H. Tu, Direct determination of the initial thermal evolution behaviour of the platelet defects in hydrogen implanted silicon wafers, *Mat. Sci. Tech.* 6, 739 (2005)
- [90] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A.M. Papon, Basic mechanisms involved in the Smart-Cut process, *Microelec. Eng.* 36, 233-240 (1997)
- [91] C. Bonafos, D. Mathiot and A. Claverie, Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon , *J. Appl. Phys.* 83, 3008 (1998)
- [92] Hiroshi Watanabe, Masaru Suzuki, Hajime Inaoka, Nobuyasu Ito, Ostwald ripening in multiple-bubble nuclei, *J. Chem. Phys.* 141, 234703 (2014)
- [93] L. Ratke, D. Uffelman, W. Bender and P.W. Voorhees, Theory of Ostwald ripening due to a second-order reaction, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 33, 363 (1995)
- [94] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 19, pp. 35-50 (1961)

- [95] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), *Z. Elektrochemie*, Vol. 65, 581-591 (1961)
- [96] B. Niethammer and R. L. Pego, On the initial-value problem in the Lifshitz-Slyozov-Wagner theory of Ostwald ripening, *SIAM J. Math. Anal.* 31, 467-485 (2000)
- [97] J. Svoboda, F.D. Fischer, Generalization of the Lifshitz-Slyozov-Wagner coarsening theory to non-dilute multi-component systems, *Acta Materialia*, 79, 304-314 (2014)
- [98] Benjamin Abécassis, Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or, Thèse de doctorat de l'école Polytechnique, CEA, (2006)
- [99] J. Grisolia, A. Claverie, G. B. Assayag, S. Godey, E. Ntsoenzok, F. Labhom, and V. Veen, Growth mechanism of cavities in MeV helium implanted silicon, *J. Appl. Phys.* **11**, 91 (2002)
- [100] J. Grisolia, F. Cristiano, B. De Mauduit, G. Ben Assayag, F. Letertre, B. Aspar, L. Di Cioccio, Kinetic aspects of the growth of hydrogen induced platelets in SiC, *J. Appl. Phys.* 87, 8415 (2000)
- [101] S. Reboh, J. F. Bartot, M. F. Beaufort, P. F. P. Fichtner, Microstructure evolution of hydrogen-implanted silicon during the annealing process, *Phys. Appl. Lett.* 96, 031907 (2010)
- [102] Jean-Daniel Penot, Damien Massy, François Rieutord, Frederic Mazen, Shay Reboh, Florence Madeira, Luciana Capello, Didier Landru, and Oleg Kononchuk, Development of microcracks in hydrogen-implanted silicon substrates, *J. Appl. Phys.* 114, 123513 (2013)
- [103] S. Personnic, K. K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, N. Cherkashin, A. Claverie, R. Fortunier, H. Klocker, Impact of the transient formation of molecular hydrogen on the microcrack nucleation and evolution in H-implanted Si (001), *J. Appl. Phys.* 103, 023508 (2008)
- [104] L. J. Huang, Q.-Y. Tong, Y.-L. Chao, T.-H. Lee, T. Martini, U. Gösele, Onset of blistering in hydrogen-implanted silicon, *App. Phys. Lett.* 74(7), 982 (1999)
- [105] Aurelie Tauzin, De l'implantation d'ions gazeux à la rupture contrôlée des substrats semi-conducteurs, HDR, Université Claude Bernard Lyon I et INSA de Lyon (2011)
- [106] Y. Zheng, SS. Lau, T. Höchbauer, A. Misra, R. Verda, X.-M. He, M. Nastasi et J. W. Mayer, Orientation dependence of blistering in H-implanted Si, *J. Appl. Phys.*, 89, 2972 (2001)
- [107] M. Argoud, Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2006)
- [108] P. E. Acosta Alba, Influence of Smart Cut™ technological steps on thickness uniformity of SOI wafers : Multi-Scale approach, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2014)

<u>Chapitre II: Techniques expérimentales</u>	59
I Dispositif d'implantation ionique: l'accélérateur Pelletron	60
I-1 Principe de fonctionnement du Pelletron.....	60
I-2 Conditions d'implantation.....	63
II Traitements thermiques	64
II-1 Fours utilisés pour les traitements thermiques.....	64
II-2 Protocole expérimental de mise en température des échantillons.....	65
III Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	66
III-1 Fondamentaux et principe de fonctionnement de la FTIR.....	66
III-2 Méthode de mesure: le mode transmission.....	68
III-3 Configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium.....	69
IV Microscopie électronique en transmission (TEM)	71
IV-1 Principe de fonctionnement du microscope utilisé.....	71
IV-2 Préparation des échantillons.....	72
IV-3 Conditions d'observations.....	74
V Mesures des courbes courant-tension des cellules solaires	75
V-1 Mesures sous éclaircissement.....	75
V-2 Mesures par Suns-V _{oc}	76
<i>Conclusion du chapitre</i>	78
<i>Références bibliographie</i>	79

Ce travail de thèse a pour but la production de substrats ultra-minces (d'épaisseurs comprises entre 15 μm et 70 μm) de matériaux semi-conducteurs, par implantation d'hydrogène suivie d'un recuit thermique.

Ce chapitre se propose de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées. Dans un premier temps, nous décrirons le fonctionnement de l'accélérateur Pelletron utilisé pour les implantations. Par la suite, les fours utilisés et les conditions de recuit des échantillons adoptées lors de la réalisation des détachements seront présentés. Ensuite, les deux techniques (complémentaires) de caractérisation essentielles à cette étude qui sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la microscopie électronique à transmission seront présentées. La première technique permet d'identifier les configurations chimiques de l'hydrogène dans les échantillons et la seconde de suivre l'évolution en taille, en densité et la distribution spatiale des défauts responsables de la fracture. Pour finir, les deux dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation des cellules solaires réalisées avec les films de silicium détachés seront présentés.

I Dispositif d'implantation ionique: l'accélérateur Pelletron

L'implantation ionique est une technique consistant à bombarder la surface d'un matériau par des ions. Le bombardement se fait au moyen d'un implanteur ou d'un accélérateur de particules, qui envoie dans la matière des ions avec une certaine vitesse, lesquels vont perdre leur énergie par transfert inélastique (ionisation) et nucléaire (collisions avec les atomes du substrat). Cette technique a l'avantage de pouvoir contrôler de façon précise la quantité d'ions envoyée dans le matériau cible et la profondeur d'arrêt des ions. Dans cette étude, les ions H^+ ont été utilisés pour implanter le Si(100), le Ge(100) et le SiC(0001), avec des énergies allant de 1 MeV à 2.5 MeV et des fluences comprises entre $6 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ et $5 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Toutes les implantations ont été réalisées avec un accélérateur de type Pelletron installé au laboratoire CEMHTI-CNRS à Orléans. Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe de fonctionnement du Pelletron et les conditions dans lesquelles nous avons réalisé nos implantations.

I-1 Principe de fonctionnement du Pelletron

L'accélérateur Pelletron est un dispositif permettant de produire et d'accélérer des particules de type protons, deutons, hélium 3 et hélium 4, à des énergies comprises entre 300 keV et 3.5 MeV. Son principe de fonctionnement est schématisé sur la figure II-1. Il est composé de plusieurs régions essentielles à savoir: une source d'ions et son système d'extraction, un tube d'accélération, un analyseur de masse, un système de focalisation et de réglage du faisceau, un aimant d'aiguillage, une voie de transport du faisceau et une chambre d'implantation.

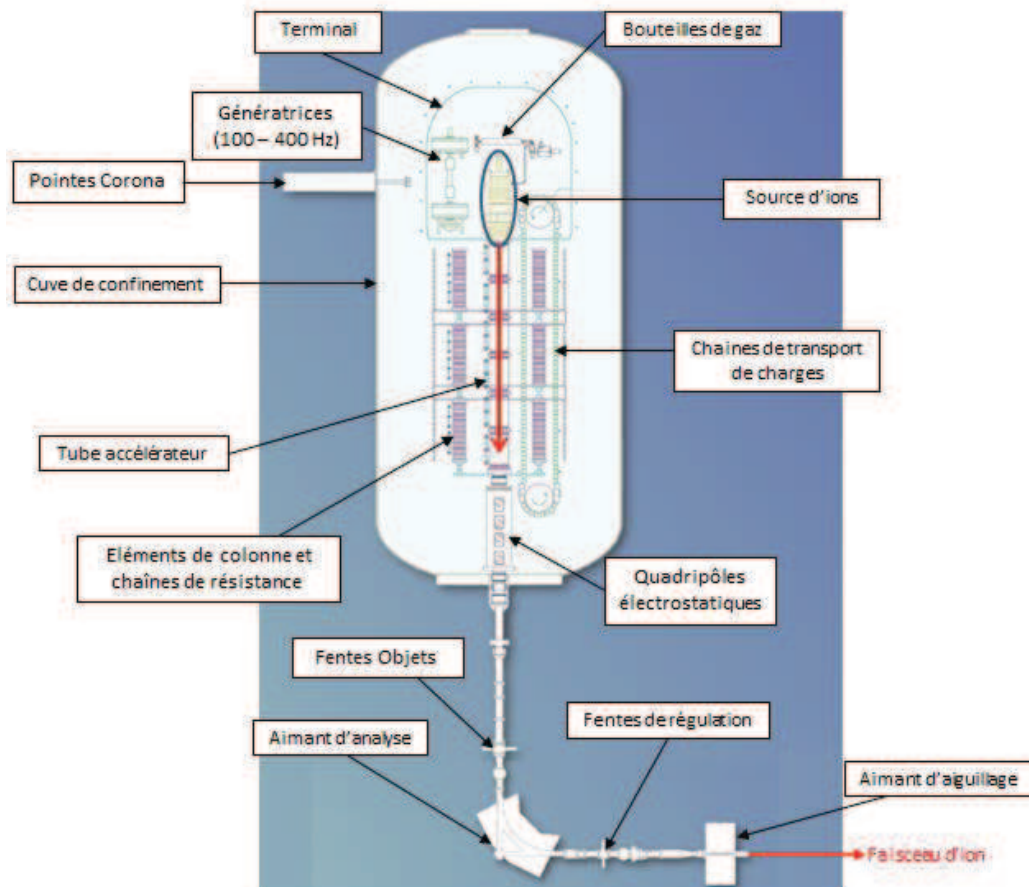


Figure II-1: schéma de l'accélérateur Pelletron 3 MV du CEMHTI

- **La source d'ions et son système d'extraction:** les ions sont produits par une source de type RF (Radio Fréquence). Le gaz (dans notre cas un gaz d'hydrogène) est injecté au sein de la source où il est ionisé à l'aide d'une radio fréquence opérant à 100 MHz. Un plasma d'ions se forme dans la source. Une différence de tension (dans notre cas entre 1 – 6 kV) est utilisée pour extraire les ions de l'ampoule de la source à travers un canal d'extraction. La source d'ions est composée de deux types de lentilles, l'une (lentille de Wein) permettant de supprimer les ions produits en dehors de l'espèce désirée et l'autre (lentille de Einzel) permettant de focaliser le faisceau avant son passage dans le tube accélérateur.

- **Le tube accélérateur:** après leur extraction de l'ampoule de la source, les ions sont soumis à un champ électrique orienté verticalement qui les repousse vers le bas dans le tube d'accélération, où ils sont accélérés jusqu'à l'aimant d'analyse. Le champ électrique est créé par accumulation de charges électriques positives sur la partie sommitale ou terminale de la machine à l'aide d'une chaîne de transport de charges à sections conductrices et isolantes alternées. La chaîne transportant les charges est donc constituée de pastilles métalliques, lesquelles sont chargées par un régime d'induction, i.e. au moyen d'électrodes d'inductance chargées positivement et négativement [1].

- **L'aimant analyseur de masse et d'énergie:** avant d'être incorporés dans le matériau, les ions accélérés sont triés selon leur masse respective au moyen d'un champ magnétique délivré par un électroaimant ou aimant analyseur. Cet aimant analyseur permet de séparer les ions en fonction de leurs masses atomiques et de leurs charges afin d'obtenir une pureté ionique adéquate. En effet, le faisceau d'ions accéléré dans le tube d'accélération contient des ions ayant une énergie moyenne E avec une dispersion ΔE . Pour sélectionner seulement les ions ayant une énergie E , une valeur du champ magnétique correspondant à l'énergie désirée est fixée à l'électroaimant d'analyse. Les ions vont suivre une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure est proportionnel à leur énergie. Ainsi, seuls les ions ayant une énergie E vont subir une déflexion de 90° et avoir la bonne trajectoire pour passer entre les fentes de régulation placées après l'aimant. Toutefois, il subsiste une légère dispersion en énergie en sortie de l'aimant, généralement de l'ordre de $\Delta E/E = 10^{-3}$. Notons aussi que, l'énergie E des particules correspond à l'énergie d'implantation, et permet de déterminer la profondeur de pénétration des ions dans le matériau cible.

- **L'aimant d'aiguillage:** lorsque le faisceau adéquat est sélectionné, il est centré par deux bobines magnétiques, puis dévié à l'aide d'un aimant d'aiguillage vers la voie du faisceau qui servira à l'implantation.

- **La voie du faisceau d'implantation:** la figure II-2 [2] présente la ligne de faisceau d'implantation utilisée pour nos implantations. On y retrouve, les fentes de définition, situées juste après l'aimant d'aiguillage, qui permettent de sélectionner dans la tâche brute du faisceau sortant, une fenêtre carrée de quelques mm de côté. On y retrouve aussi des dipôles magnétiques et un quadripôle, qui permettent respectivement un positionnement du faisceau au centre de ligne de faisceau et un réglage de la densité de faisceau. La voie de faisceau est aussi équipée d'un système de balayage. En effet, le faisceau issu de la fente de finition a une taille relativement faible (un carré de quelques mm de côté) par rapport à celle de l'échantillon à implanter (jusqu'à 6 cm de diamètre). Ainsi, pour réaliser une implantation uniforme sur toute la surface du substrat, un système de balayage du faisceau est indispensable. Dans notre cas, le balayage utilisé a été de type Lissajous (voir figure II-3), lequel est assuré par un système électromagnétique permettant une déflexion du faisceau en x et en y . Afin d'assurer une bonne homogénéité de la fluence d'implantation. Chaque fin de ligne est située hors de la surface implantée, de façon à éviter les points chauds et les sur-fluences aux bords de l'échantillon. Le pas du balayage est choisi de manière à avoir une homogénéité de fluence supérieure à 98% [2].

- **La chambre d'implantation:** l'échantillon à implanter est collé sur un porte échantillon, qui est fixé sur un embout d'irradiation, l'ensemble placé dans une chambre d'implantation. Les échantillons sont fixés sur l'embout de façon à être perpendiculaire au faisceau d'ions. L'embout d'irradiation contient une cage de Faraday qui est reliée à un intégrateur de charge permettant de mesurer de façon précise le courant total sur la plaque. Ce courant permet de remonter à la fluence « D » précise implantée suivant la relation:

$$D = \frac{1}{qS} \int_0^t I \cdot dt \quad (1) \quad (\text{en cm}^{-2})$$

I étant le courant d'implantation, q la charge élémentaire et S la surface implantée.

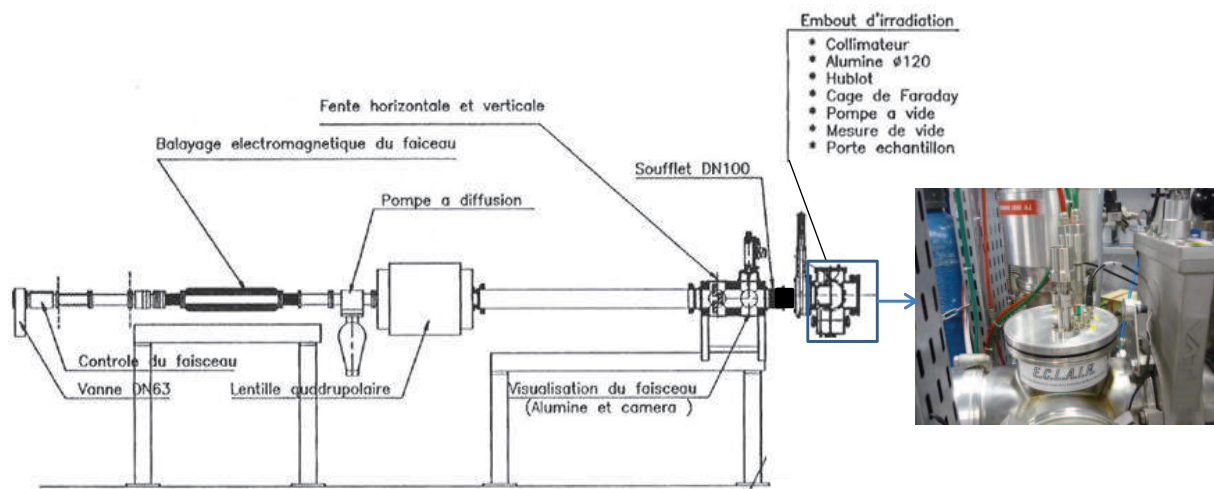


Figure II-2: représentation schématique de la voie de faisceau servant à l'implantation [2]

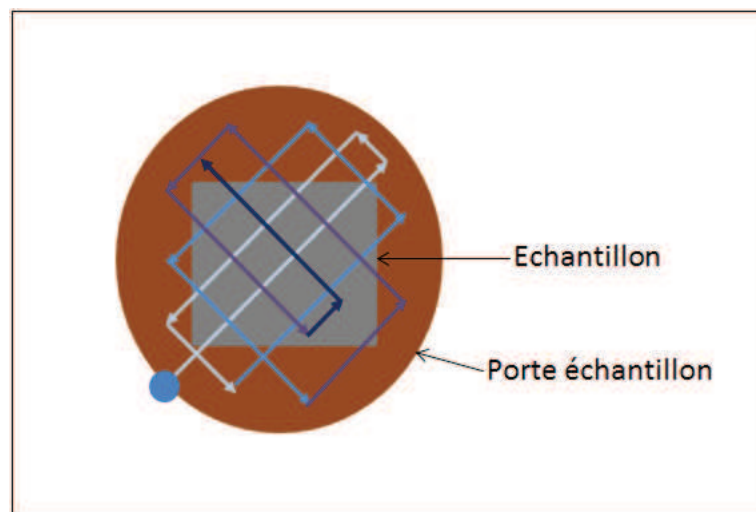


Figure II-3: schéma illustratif d'un balayage de type Lissajous

I-2 Conditions d'implantation

Les implantations ont été réalisées sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar. Afin d'éviter les effets de canalisation, la surface des échantillons a été désorientée d'un angle de 7° par rapport à la position perpendiculaire à l'axe du faisceau. La majorité des implantations ont été faites sur des surfaces carrées de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ et $4 \times 4 \text{ cm}^2$, avec une fluence variant entre $6 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ et $3 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Les protons ont été accélérés avec une énergie variant entre 1 MeV et 2.5 MeV, tandis que le courant du faisceau variait entre $8 \mu\text{A}$ et $25 \mu\text{A}$. Il convient de préciser que la variation du courant pendant les différentes implantations était involontaire et dépendait plus de la stabilité du faisceau lors de chaque implantation. Dans ces conditions d'implantation et d'après la relation (1), les temps d'implantation ont été compris entre 5 h et 20 h.

La plupart des implantations ont été réalisées avec un circuit de refroidissement d'eau. Cette circulation d'eau permet au système d'évacuer la chaleur et bien qu'aidant à abaisser la température du porte échantillon, les élévations de températures locales sont parfois toujours très importantes. Ainsi, pendant la phase d'implantation, on a assisté à une montée en température locale des échantillons assez significative, et dans certains cas extrême à une exfoliation de l'échantillon pendant l'implantation.

Pour estimer les niveaux d'échauffement, des stickers-thermomètres ont été collés sur le porte échantillon à la fin de chaque implantation et les températures relevées ont été comprises entre 50°C et 150°C. Notons que 150°C était le maximum de température pouvant être mesuré avec les stickers. Il est aussi important de préciser que les stickers ne donnent que la température moyenne du système du porte échantillon et ne renseigne pas sur la température locale de l'échantillon, qui elle est en réalité beaucoup plus élevée.

Dans la littérature, le phénomène d'échauffement pendant la phase d'implantation est qualifié de « recuit dynamique » et peut avoir comme conséquence la nucléation et/ou le mûrissement de certains défauts, en l'occurrence les complexes lacunaires hydrogénés pendant l'implantation [3].

II Traitements thermiques

L'évolution des défauts ponctuels créés pendant l'implantation vers les défauts étendus (platelets/cavités et microfissures) responsables de la fracture du matériau est un phénomène nécessitant un recuit thermique. Ainsi, le recuit est une étape cruciale pour la nucléation des défauts étendus et la propagation de la fracture. Dans cette partie, nous présenterons les fours utilisés dans ce travail et les conditions de mise en température des échantillons dans les fours.

II-1 Fours utilisés pour les traitements thermiques

La majorité des recuits ont été réalisés dans un four tubulaire de la marque Vecstar, capable de recuire les échantillons jusqu'à des températures de 1200°C. Il s'agit d'un four contenant un tube en céramique coulissant, chauffé par induction et dans lequel on place les échantillons. La faible inertie du tube en céramique permet une bonne isolation et une bonne homogénéité de la température à l'intérieur du four, d'où la préférence de ce four pour la quasi-totalité de nos recuits. Ainsi, ce four a été utilisé pour les recuits entre 300°C et 800°C et pour des durées allant de 10 à 60 minutes.

Quelques recuits à des températures plus élevées, comprises entre 900°C et 1300°C (non accessible avec le four précédent) ont été effectués à l'aide d'un four à moufle de la marque Nabertherm, pouvant atteindre des températures de 1700°C. Il s'agit d'un four constitué d'une chambre en briques réfractaires légères, dans laquelle les résistances portées par des tubes assurent un rayonnement libre de la chaleur. Les échantillons sont mis dans un creuset en platine avant d'être placés dans le four.

II-2 Protocole expérimental de mise en température des échantillons

Pour la mise en température, les échantillons ont été introduits manuellement dans les fours déjà préchauffés à la température souhaitée. Notons que, l'ouverture du four pour l'introduction des échantillons occasionne une chute de sa température, laquelle remonte et se stabilise assez rapidement. Dans le cas du four tubulaire, l'ouverture du four occasionne une chute de température d'environ 100°C et après fermeture, le four se stabilise à la température de consigne au bout d'une minute environ. Quelques courbes de mise en température des échantillons dans le four tubulaire sont montrées sur la figure II-4. Elles ont été suivies par un thermocouple relié à un fil placé au milieu du tube en céramique du four. Par manque de thermocouple relié au deuxième four utilisé (four à moufle), nous n'avons pas pu suivre l'évolution de descente et de montée en température lors de la mise en température des échantillons dans ce four.

Les recuits dans les deux fours utilisés ont été effectués à l'air ambiant et de façon isothermes. Les temps de recuit ont été comptés dès l'introduction des échantillons dans le four. Le retrait des échantillons s'est fait dès que le temps de recuit désiré a été atteint (i.e. pas de rampe de descente en température du four pour le refroidissement). Ainsi, le refroidissement des échantillons considéré comme rapide, s'est fait à l'air libre.

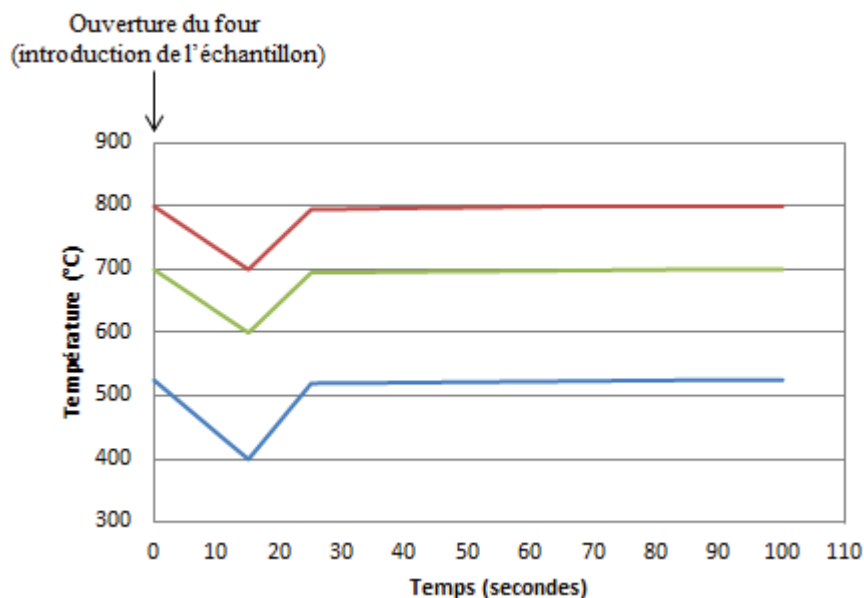


Figure II-4: courbes de mise en température des échantillons dans le four tubulaire. La courbe rouge correspond à la mise en température pour un recuit à 800°C, la courbe verte à celle d'un recuit à 700°C et la courbe bleue à celle d'un recuit à 525°C.

III Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Après implantation, l'hydrogène adopte différentes configurations avec les différents défauts créés (lacunes et interstitiels), mais aussi avec les atomes du matériau implanté. L'évolution thermique de ces configurations est un phénomène très important dans la description et la compréhension du mécanisme de fracture. Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR, en anglais) a été choisie pour observer et comprendre l'évolution thermique de ces différentes configurations. Elle nous a donc permis de suivre l'évolution thermique des défauts ponctuels ou nanoscopiques difficiles à observer avec d'autres techniques de caractérisation comme le TEM. Cette technique a aussi l'avantage d'être non destructive, et dans cette étude les mêmes échantillons analysés par FTIR ont par la suite été utilisés pour les observations TEM.

III-1 Fondamentaux et principe de fonctionnement de la FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de caractérisation basée sur l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec la matière. Les molécules ou liaisons chimiques du matériau, selon leurs degrés de liberté et l'onde excitatrice peuvent absorber une quantité d'énergie et la transformer en mouvement vibrationnel à des fréquences bien précises. Ces fréquences vont dépendre de la force de la liaison ainsi que de la masse des atomes impliqués. Ainsi, lorsqu'une longueur d'onde apportée par un faisceau lumineux dans l'infrarouge est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et des vibrations caractéristiques du type de liaison seront transmises. Toutefois, il convient de préciser que pour qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des changements de dipôle permanent. De ce fait, la molécule H_2 ayant un moment dipolaire nul, est difficilement détectable en FTIR.

Dans la littérature, plusieurs études ont été rapportées sur les différentes configurations des liaisons Si-H après implantation de l'hydrogène dans le silicium [4 – 6]. De ces études, trois modes vibrationnels ont été mis en évidence: les vibrations de type oscillations (*wagging*) entre 500 et 750 cm^{-1} , les vibrations de type flexion (*bending*) situé entre 800 et 1000 cm^{-1} et enfin les vibrations de type étirement (*stretching*) dans la bande d'absorption située entre 1800 et 2300 cm^{-1} .

Le plus souvent, les pics d'absorption aux nombres d'ondes inférieurs à 1000 cm^{-1} chevauchent avec les bandes d'absorption des phonons du silicium, ce qui rend les vibrations de type flexion et oscillation difficiles à analyser [7]. De plus, dans ces gammes de nombres d'ondes, en plus des phonons mélangés aux liaisons Si-H, on enregistre aussi des bandes liées à l'oxygène et au carbone dus aux transitions électroniques, qui rendent encore plus difficiles l'analyse du spectre obtenu [8]. En revanche, les vibrations de type étirement, présentant la majorité des liaisons Si-H, sont faciles à identifier. Ainsi, dans la littérature, l'étude des configurations de l'hydrogène dans le silicium s'appuie généralement sur les vibrations en étirement. Pareillement, dans cette étude, uniquement les vibrations de type étirement seront étudiées.

Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR

Un spectromètre FTIR type contient 5 éléments principaux parmi lesquels une source lumineuse, un interféromètre de Michelson, un compartiment échantillon, un détecteur, et un système d'acquisition de données (voir figure II-5). L'élément principal est l'interféromètre de Michelson, qui a pour rôle de convertir l'intensité du rayonnement infrarouge en une fonction de fréquence. Cet interféromètre est composé d'un miroir mobile, d'un miroir fixe et d'une lame séparatrice. Son principe de fonctionnement consiste à séparer en deux parties d'égale intensité, un faisceau de lumière infrarouge issu de la source lumineuse par la séparatrice. Une partie du faisceau est réfléchi sur le miroir fixe, et l'autre partie est transmise au miroir mobile. Le miroir mobile perpendiculaire au miroir fixe bouge à une vitesse constante le long de son axe. Ainsi, un des deux faisceaux parcourt un chemin optique fixe, tandis que l'autre parcourt un chemin optique de longueur variable. Ces deux faisceaux sont réfléchis et repassent à nouveau par la lame séparatrice. Les différences de chemin optique entre eux créent des interférences constructives et destructives. Le faisceau résultant traverse l'échantillon et est recueilli par le détecteur qui mesure l'intensité globale. Le signal transmis par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme $I = f(\delta)$, où δ représente la différence de trajet optique entre les deux voies. On a alors la relation:

$$I(\delta) = I(\sigma) [1 + \cos(2\pi\sigma\delta)] = I(\sigma) + I(\sigma)\cos(2\pi\sigma\delta) = I(\sigma) + V(\delta).$$

$I(\sigma)$ et $V(\delta)$ représentent respectivement l'intensité du flux indépendante de δ et l'intensité modulée du flux. Il convient de préciser que $I(\delta)$ représente l'interférogramme mesuré par le détecteur. Cet interférogramme ne peut être interprété directement et nécessite une conversion qui se fait par transformation mathématique appelée « transformée de Fourier ». Le calcul se fait à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre infrarouge $I = f(\sigma)$, σ étant le nombre d'onde.

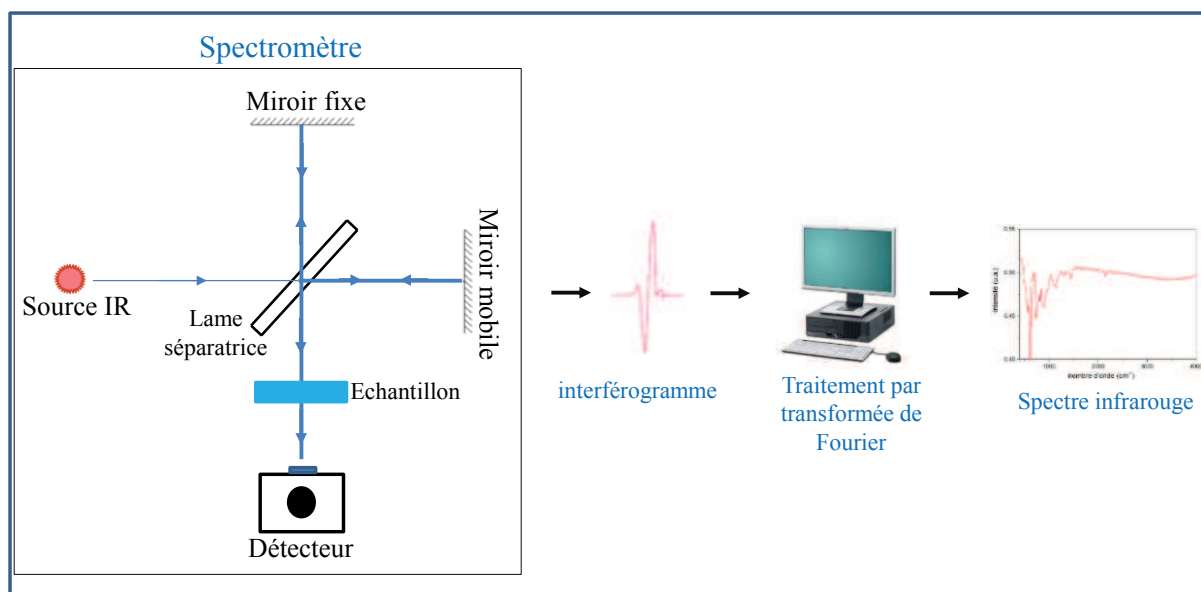


Figure II-5: système d'acquisition d'un spectre infrarouge à partir d'un spectromètre à transformée de Fourier

III-2 Méthode de mesure: le mode transmission

La configuration choisie pour nos caractérisations FTIR a été le mode transmission, schématiquement représenté sur la figure II-6. Notons qu'il existe aussi d'autres modes de mesures par réflexion, où le signal ne pénètre que partiellement l'échantillon (d'environ d'une demi longueur d'onde, soit entre 2 et 10 μm dans le moyen infrarouge), avant d'être réfléchi. Or, dans la gamme d'énergie (1 MeV à 2.5 MeV) utilisée dans nos implantations, la zone de défauts sursaturée en hydrogène induite, est profonde d'environ 15 à 70 μm . Ainsi, notre choix de mesure en mode transmission, où le faisceau IR traverse entièrement l'échantillon, se justifie par cette zone de défauts profonde.

Dans le mode transmission, la transmission T est définie comme la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. On a alors $T = I/I_0$, où I_0 est l'intensité lumineuse provenant de la source IR et I celle transmise par l'échantillon.

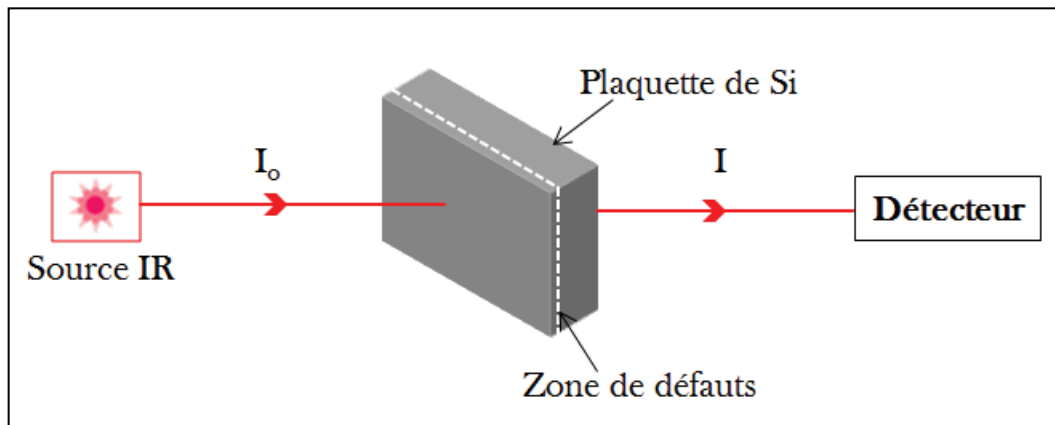


Figure II-6: représentation schématique du principe de mesure FTIR en mode transmission

L'instrument utilisé pour l'acquisition des spectres a été un spectromètre VERTEX 80v sous vide, de la marque Bruker, équipé d'une source IR Globar (constituée d'une barre de SiC chauffée à environ 1200°C), d'une lame séparatrice de type KBr, d'un détecteur DLaTGS refroidi à l'azote liquide avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres ont été moyennés sur 2000 scans.

Les signaux obtenus par le détecteur contenaient un bruit de fond très prononcé. Pour le réduire au maximum, il a fallu avant chaque série de mesures faire une mesure à vide (sans échantillon) du bruit de fond qu'on a ensuite soustrait au spectre mesuré.

Pour des stades de recuits avancés ($> 300^\circ\text{C}$ dans notre cas), les spectres obtenus après division du bruit de fond étaient généralement constitués de pics et de franges. Ces franges témoignent d'une couche endommagée contenant des défauts à un stade de mûrissement avancé, qui induit des réflexions entre la couche endommagée et la surface de l'échantillon. Elles ont été décrites approximativement par des fonctions sinusoïdales de type:

$$Y_1(x) = A + B\cos\left(\frac{2\pi}{T}x + C\right) \quad \text{ou} \quad Y_2(x) = A' + B'\sin\left(\frac{2\pi}{T}x + C'\right)$$

Avec A , A' , B , B' , C et C' des constantes et T la période de la sinusoïde.

En utilisant des constantes adaptées, la courbe sinusoïdale a été soustraite du signal mesuré pour obtenir le signal final, comme schématisé sur la figure II-7.

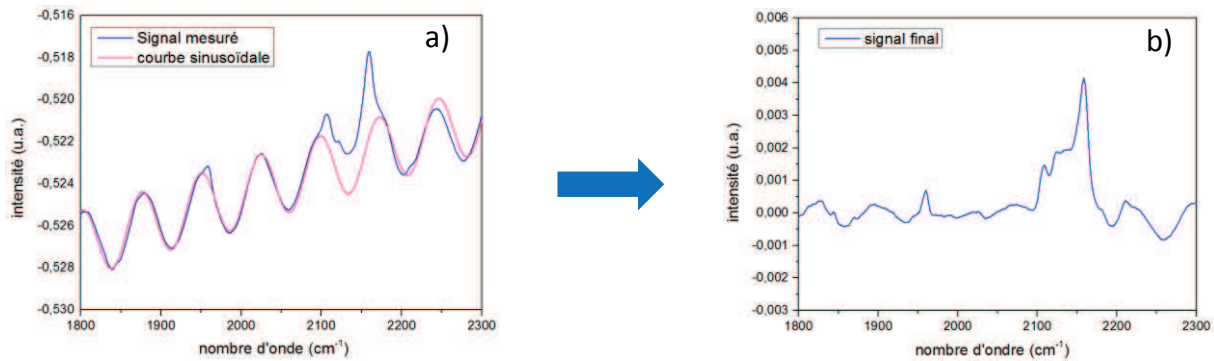


Figure II-7: correction du signal IR mesuré après implantation du Si(100) à 1 MeV et à $7 \times 10^{16} \text{H/cm}^2$ suivie d'un recuit de 465°C pendant 30 min: (a) signal mesuré (en bleue) et courbe sinusoïdale correspondant aux franges du signal mesuré (en rose), (b) Signal final obtenu après suppression des franges.

III-3 Configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium

Afin de pouvoir interpréter les spectres d'absorption infrarouge du silicium implanté avec de l'hydrogène, de multiples études expérimentales et théoriques ont été faites dans la gamme de longueur d'onde situées entre 1800 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} . La figure II-8 montre un exemple type d'un spectre enregistré après implantation de l'hydrogène à une énergie de 34 keV et une fluence de $6 \times 10^{16} \text{H/cm}^2$ [7]. On observe sur cette courbe de nombreux pics bien distincts qui évidemment évoluent avec le recuit thermique. Les différentes configurations associées à ces divers pics recensés dans la littérature sont listées dans le tableau II-1. Les détails sur ces pics et bien d'autres configurations référencées dans la littérature, sont reportés dans différents travaux [6, 7, 9, 10, 11].

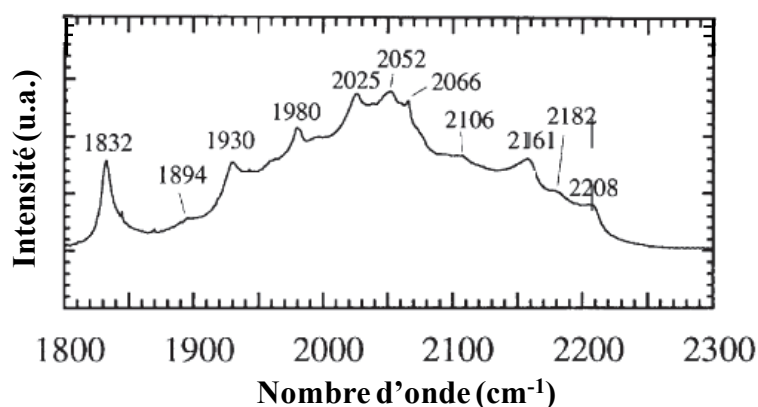


Figure II-8: spectre infrarouge du silicium (100) implanté à 34 keV avec une fluence de 6×10^{16} H/cm² [7]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Configurations chimiques correspondantes
1832	Si-H (site AB), H ₂ *
1894	/
1930	V ₂ H, V ₂ H ₂ , I _x H ₂
1980	IH ₂
2025	VH, V ₂ H, V ₂ H ₂
2052	Si-H (site BC), V ₂ H, V ₂ H ₂
2066	Si-H, VH, V ₂ H
2106	Si-H ₂
2161	Si-H ₃ , VH ₃
2182	VH ₃ , V ₂ H ₆
2208	VH ₄

Tableau II-1: attribution des configurations chimiques de l'hydrogène dans le silicium aux pics du spectre IR de la figure II-8

Comme on peut le constater dans le tableau II-1, la littérature présente des avis divergents quant à l'attribution précise d'une unique configuration à un pic donné. Cette attribution est d'autant plus difficile que la position d'un pic dû à un défaut peut légèrement varier d'une étude à l'autre (modification des vibrations par l'environnement). En raison de ces incertitudes, l'interprétation des spectres IR se fait souvent par plage de nombres d'onde sur lesquelles les pics apparaissent, plutôt qu'à leur position précise. Tout comme dans la littérature, pour simplifier nos analyses, nous raisonnerons aussi en termes de plages de nombres d'onde. Nous parlerons donc le plus souvent d'espèces multi-lacunaires pour les contributions aux nombres d'ondes inférieurs à 2100 cm⁻¹, de surfaces internes pour celles comprises entre 2100 cm⁻¹ et 2150 cm⁻¹, et d'espèces mono-lacunaires pour les contributions aux nombres d'onde supérieurs à 2150 cm⁻¹.

IV Microscopie électronique en transmission

Le développement des platelets vers les microfissures est un mécanisme fondamental pour la compréhension de la propagation de la fracture. Pour visualiser la zone de défauts après implantation et l'évolution des défauts de fracture pendant le recuit thermique, nous avons eu recours dans cette étude à la microscopie électronique à transmission (TEM, pour Transmission Electron Microscopy en anglais). C'est une technique basée sur l'interaction d'un faisceau électronique de haute énergie (généralement supérieure à 100 keV) avec une lame mince, transparente aux électrons, prélevée dans le matériau à étudier. Cette interaction permet d'imager une région du matériau et de mettre en évidence les défauts cristallins à l'échelle nanométrique. Le TEM est donc l'outil idéal pour observer et identifier les défauts dans les matériaux cristallins. Notons que cette technique de caractérisation dans notre étude, est complémentaire à la spectroscopie infrarouge précédemment décrite.

IV-1 Principe de fonctionnement du microscope utilisé

Toutes nos observations TEM ont été réalisées au centre de microscopie électronique (CME) de l'université d'Orléans, au moyen d'un microscope Philips CM20, présenté sur la figure II-9, fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV.

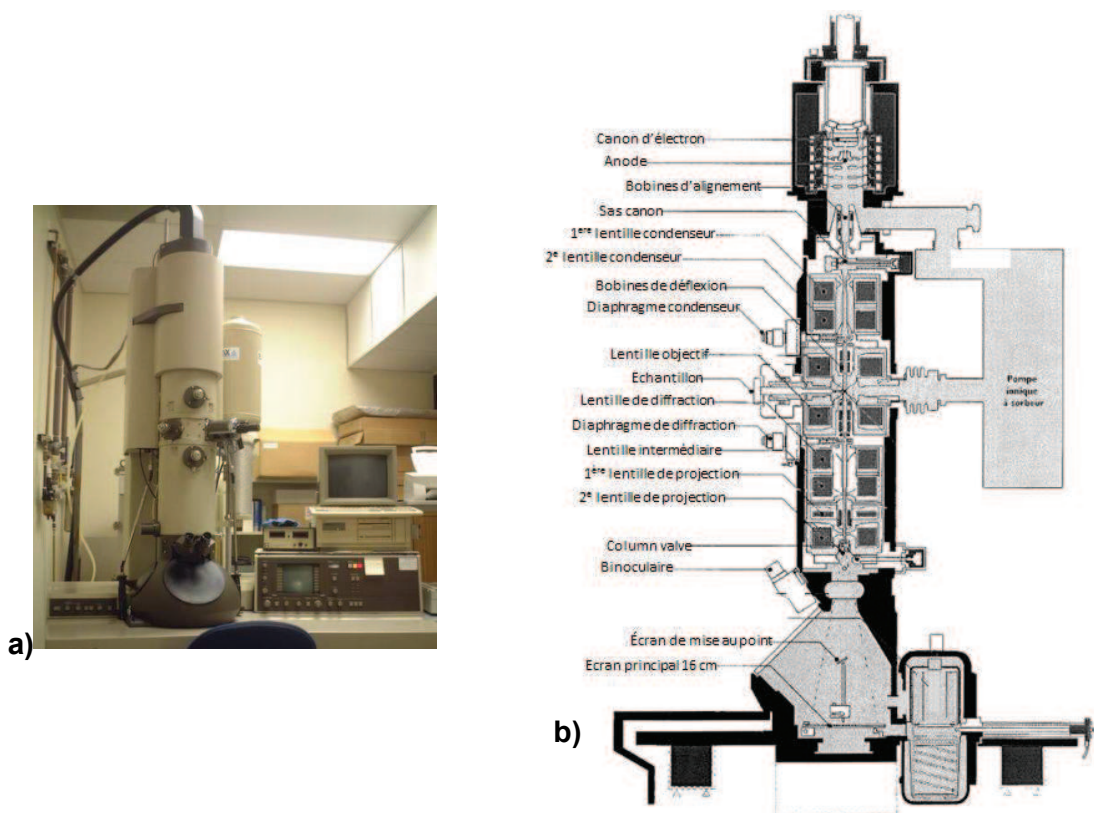


Figure II-9: a) microscope électronique en transmission Philips CM20 situé au CME de l'université d'Orléans ; b) vue en coupe de sa colonne

Sur la figure II-9.b, on retrouve les éléments essentiels du microscope à savoir: un canon à électron, un système condenseur, un système objectif, un système de projection, un écran d'observation et une caméra d'acquisition d'images.

Le canon à électron du microscope Philips CM20 possède une émission thermo-ionique, qui consiste à chauffer à haute température (environ 2400°C) et par circulation d'un courant, un filament de tungstène, qui va transmettre de la chaleur à un cristal (LaB6) qui va émettre des électrons de sa pointe. Les électrons produits sont ensuite accélérés vers l'échantillon par une différence de potentiel (tension de 200 kV dans notre cas). Avant d'atteindre l'échantillon, les électrons passent par un système condenseur qui permet de focaliser plus ou moins le faisceau sur l'échantillon. Ce système condenseur est constitué de deux lentilles condenseurs et d'un diaphragme. La première lentille permet de générer un cross-over du faisceau et aussi de contrôler sa taille, tandis que la deuxième lentille permet de régler l'illumination du faisceau en mode parallèle ou focalisé. Le diaphragme situé juste en dessous de la deuxième lentille permet de faire passer plus ou moins d'électrons. Les électrons ainsi focalisées sont dirigés vers l'échantillon lequel est inséré dans un système de « lentilles objectif ». Ce système est l'élément central du microscope, car il a un rôle déterminant sur la résolution de l'appareil (fonction de transfert, aberrations géométriques, etc.). Il est constitué de deux lentilles symétriques placées de part et d'autre de l'échantillon. Ces deux lentilles permettent de changer le courant d'électrons et l'ouverture du faisceau. Un diaphragme placé à la sortie de l'échantillon appelé diaphragme objectif permet de sélectionner le faisceau transmis (champ clair) ou diffracté selon une direction particulière (champ sombre). Le faisceau sélectionné traverse la deuxième lentille objectif et converge dans le plan image de l'objectif (mode image) ou dans son plan focal (mode diffraction). Un ensemble de lentilles magnétiques (de diffraction, intermédiaire et de projection finale) constituant le système de projection permet ensuite de transférer l'image de l'échantillon ou le diagramme de diffraction vers l'écran d'observation. L'acquisition des images ou des diagrammes de diffraction dans notre cas s'est faite à l'aide d'une camera CCD (pour Charge Coupled Device, en anglais). Pour plus de détails sur le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission se référer au livre de William et Carter [12].

IV-2 Préparation des échantillons

Les échantillons observés au TEM nécessitent d'être extrêmement fins autour d'une zone trouée, de façon à être transparents aux faisceaux d'électrons qui les traversent. La figure II-10 montre les étapes de préparation des échantillons pour les observations en section transverse: tout d'abord, deux morceaux de l'échantillon à analyser sont découpés, puis collés faces implantées avec une colle de type Resin-G1. Un petit recuit entre 80°C et 100°C pendant 60 min est ensuite effectué pour finaliser la polymérisation de la résine. Le collage fait, des tout petits morceaux d'échantillons d'environ 3×1 mm² sont ensuite découpés à l'aide d'une scie à fil. Une fois découpé, un petit morceau d'échantillon est collé sur la tranche, sur un tripode, puis aminci mécaniquement jusqu'à environ 30 µm à 50 µm. L'amincissement mécanique se fait sur une polisseuse avec des disques abrasifs à grains diamantés de différentes granulométrie. Le frottement de l'échantillon et des grains abrasifs crée une usure progressive du matériau. On démarre le polissage sur une face avec de gros grains, puis on diminue la taille des grains au fur et à mesure du polissage pour obtenir une surface de plus en plus lisse et homogène. Lorsque la première face a un aspect « poli miroir », l'échantillon est retourné et le processus recommence jusqu'à l'obtention d'une lame faisant environ 30 à 50 µm. La lame est ensuite

décollée, puis fixée sur une rondelle de cuivre (avec la Resin-G1). Notons que la rondelle de cuivre (disponible commercialement) doit faire 3 mm de diamètre pour pouvoir rentrer dans le porte échantillon du microscope. La lame fixée sur la rondelle, est ensuite soumise à un bombardement ionique par PIPS (Precision Ion Polishing System), où deux faisceaux d'ions Ar^+ sont envoyés sur les deux faces de la lame avec une énergie de 5 keV. Il est à noter que lors de l'amincissement par PIPS, le cratère se forme du centre de la lame vers la profondeur. Ainsi, on passe par des zones très minces situées près du centre de la lame vers des zones plus épaisses en profondeur.

Dans nos conditions d'implantation, la zone endommagée est profonde, surtout pour les implantations à 2.5 MeV où elle se situe à environ 70 μm de la surface. Par conséquent, les zones de défauts peuvent être particulièrement difficiles à observer, car très loin du centre du cratère obtenu par PIPS, et donc trop épaisses pour être transparentes aux électrons. Pour pallier à ce problème, nous avons fait des cratères à larges diamètres, avec de très faibles angles de bombardement ionique (entre 4° et 6°) entre la lame et les deux faisceaux d'ions Ar^+ , ces derniers étant positionnés symétriquement par rapport à l'axe horizontal de la lame.

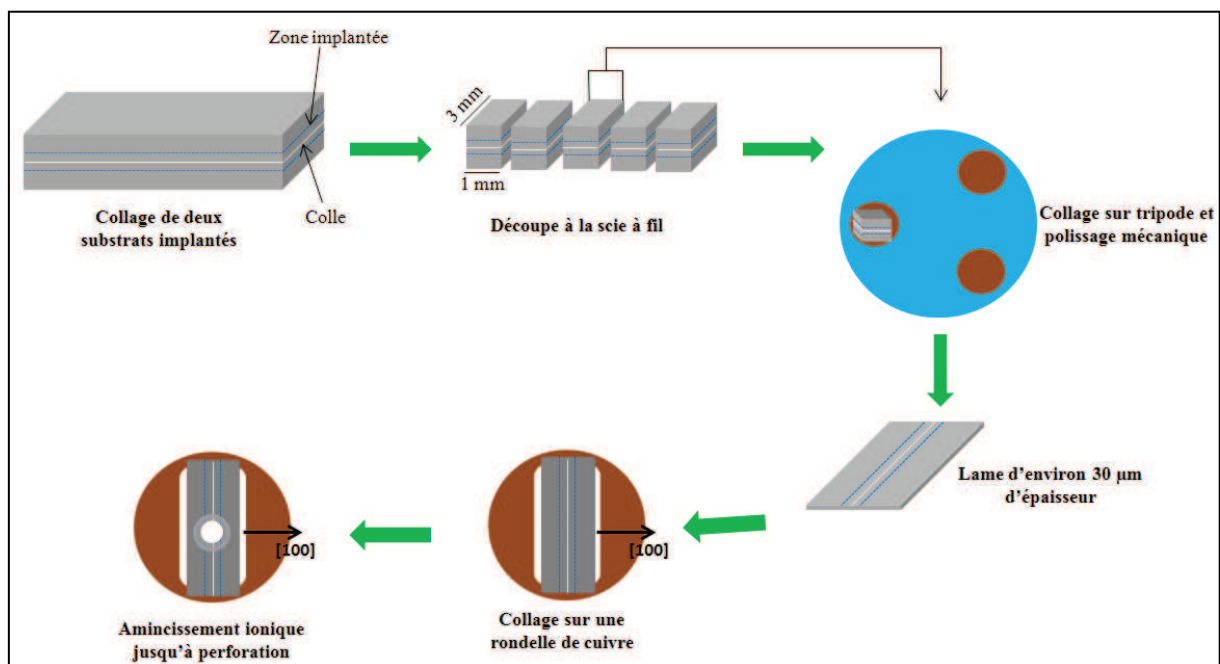


Figure II-10: étapes de préparation des échantillons par polissage mécanique pour les observations en section transverse au microscope électronique en transmission. Les flèches noires sur les rondelles indiquent la direction normale à la surface de l'échantillon. Pour plus d'informations sur les différents procédés et étapes de préparation des échantillons TEM se référer à [13]

IV-3 Conditions d'observations

Les échantillons ont tous été observés en section transverse (XTEM). La majorité des images ont été prises en champ clair, hors conditions de Bragg et en légère sous focalisation. Ces conditions permettent de visualiser au mieux les défauts étendus (platelets, cavités, microfissures) de la zone de défauts [14]. Deux conditions d'imagerie ont été adoptées: hors et en axe de zone.

Dans la première condition (observation en axe de zone), l'échantillon est placé perpendiculairement au faisceau d'électrons, de façon à observer la projection des défauts dans les plans proches de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame mince. Cette méthode permet de mesurer avec précision la largeur de la zone endommagée. Elle donne aussi accès à des mesures statistiques des rayons moyens sur la population des défauts étendus (cavités, platelets, microfissures) à différents stades des recuits thermiques. Dans la deuxième condition (observation hors axe de zone), la lame est inclinée de quelques degrés par rapport à l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ qui lui est perpendiculaire. Les angles de tilt ont été compris entre 20° et 40° . Bien qu'il soit connu qu'en tiltant l'échantillon, la taille réelle des défauts observés est légèrement modifiée, nous avons utilisé cette deuxième condition d'observation uniquement pour mieux visualiser la nature et la distribution spatiale réelle des défauts étendus.

Pour la vérification de la présence ou non des bulles/cavités dans la zone de défauts, des images ont été prises en sur-focalisation et en sou-focalisation. En effet, un changement de contraste du contour des cavités est observé par un changement de focalisation: ils apparaissent avec un contour noir en sous-focalisation et avec un contour blanc lorsqu'on est en sur-focalisation. Ce changement ou non de contraste permet ainsi de confirmer la présence ou non des bulles/cavités.

V Mesures des courbes courant-tension des cellules solaires

Dans cette étude, après avoir détaché les films minces, nous avons voulu évaluer leurs propriétés électriques. Pour ce faire, nous avons réalisé sur les films détachés des cellules solaires et avons étudié leurs performances photovoltaïques (PV) au moyen des courbes $I(V)$. Les performances PV d'une cellule sont indirectement liées à la durée de vie des porteurs de charge de la couche active de la cellule. Ainsi, les performances seront d'autant meilleures que la durée de vie des porteurs minoritaires sera élevée.

Pour avoir les courbes $I(V)$, deux techniques de mesures ont été utilisées: sous éclairement et par Suns-Voc, lesquelles sont décrites dans ce qui suit:

V-1 Mesures sous éclairement

La caractérisation courant – tension d'une cellule sous éclairement est l'outil principal permettant d'évaluer ses performances. Elle permet d'extraire les paramètres tels que la tension à vide ou en circuit ouvert V_{OC} , le courant de court-circuit I_{SC} , le facteur de forme FF et enfin le rendement de conversion η de la cellule (cf. Chap I, § I-2).

Les mesures des courbes courant – tension de nos cellules ont été faites au laboratoire iCUBE à Strasbourg où nos cellules ont été fabriquées. Pour ce faire, nous avons utilisé un simulateur standard de la marque Oriel, présenté sur la figure II-11, qui génère un spectre lumineux correspondant à un spectre solaire de type AM1.5. Pour effectuer les mesures, les cellules ont été déposées sur un support métallique de façon perpendiculaire au faisceau lumineux. Ce support a un double rôle: il permet de prendre le contact en face arrière et permet aussi le refroidissement de la cellule lors de la mesure. Enfin, les courbes $I(V)$ ont été tracés à l'aide d'un source-mètre de type Keithley.



Figure II-11: image du simulateur solaire de la marque Oriel utilisé pour le test de nos cellules

V-2 Mesures par Suns-Voc

Les cellules ont aussi été caractérisées par la méthode dite « Suns-Voc » [15], une technique permettant de mesurer des pseudos courbes $I(V)$ des cellules sans tenir compte de l'influence des résistances séries liées à la métallisation.

En effet, le fonctionnement d'une cellule solaire sous éclairage peut s'approximer au niveau électrique par le schéma équivalent présenté sur la figure II-12 [16].

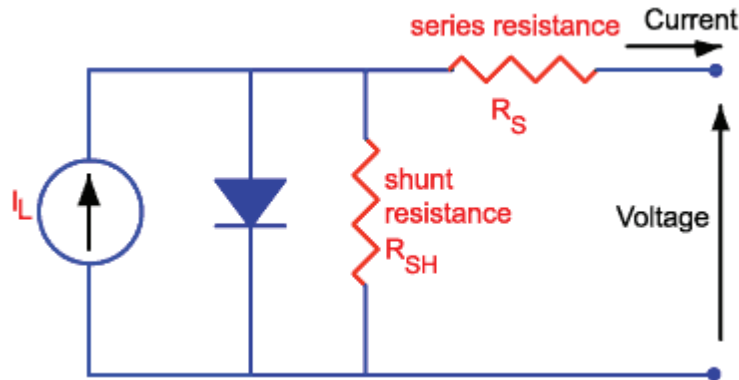


Figure II-12: circuit équivalent électrique d'une cellule solaire [16]

Ce modèle à une diode a pour équation:

$$I = I_L - I_S \exp \left[\frac{q(V + IR_S)}{nKT} \right] - \frac{V + IR_S}{R_{SH}}$$

Où I est le courant de sortie de la cellule, I_L le courant photogénéré, I_S le courant de saturation, V la tension de sortie de la cellule, T la température, q la charge de l'électron, K la constante de Boltzmann, n le facteur d'idéalité de la diode, R_S et R_{SH} les résistances série et shunt de la cellule.

Dans cette équation, les paramètres les plus importants sont les résistances série (R_S) et shunt (R_{SH}). Ces résistances parasites réduisent l'efficacité de la cellule en dissipant l'énergie dans les résistances.

R_S est généralement associée aux résistances de métallisations telles que, les résistances de contact entre le métal et le semiconducteur, les résistances entre deux lignes de métallisation, tandis que R_{SH} est associée aux courants de fuite court-circuitant la cellule, par exemple si la jonction n'est pas correctement ouverte aux bords de la cellule ou si la métallisation traverse l'émetteur. R_{SH} est aussi associée à la recombinaison des porteurs de charges dans la couche active.

La méthode Suns-Voc permet donc de mesurer les pseudos efficacités des cellules sans tenir compte de R_s . Le principe est le suivant: la cellule est illuminée par un flash lumineux, qui se désintègre en intensité sur plusieurs ordres de grandeur tandis que la tension en circuit ouvert est mesurée. Simultanément, la variation de l'intensité produite par la lampe flash au niveau de la cellule est aussi mesurée. Cette intensité lumineuse peut être associée à la densité de courant par la formule suivante:

$$J_{SC} = J_{SC:1sun}(1 - I_{lum}) \quad [17]$$

Où J_{SC} représente la pseudo densité de courant, $J_{SC:1sun}$ la densité de courant à 1 soleil, et I_{lum} l'intensité lumineuse de la lampe. La lampe flash que nous avons utilisé est une lampe de la marque Sinton [18], et la valeur de $J_{SC:1sun}$ considérée est celle obtenue pendant les mesures sous éclairage normal.

En associant donc la pseudo densité à la tension en circuit ouvert mesurée, on obtient une pseudo courbe $I(V)$, qui montre les performances potentielles de la cellule s'il y avait pas de pertes liées à la métallisation.

Conclusion du chapitre

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de caractériser les configurations de l'hydrogène dans le silicium après implantation et au cours du recuit. La microscopie électronique à transmission permet de visualiser les défauts d'implantation. Ces deux techniques complémentaires décrites dans ce chapitre, sont les principales que nous avons utilisées dans notre étude pour comprendre et décrire les mécanismes impliqués dans le développement des défauts étendus vers la fracture. Particulièrement, la microscopie électronique à transmission nous a permis de visualiser la distribution spatiale des défauts étendus. Elle nous a aussi permis de faire une étude statistique sur les rayons moyens des défauts étendus à différents stades de recuits thermiques, ce qui nous permis d'évaluer leur énergie d'activation. L'ensemble de ces études constituera donc une grande partie du chapitre III et tout le chapitre IV. La fin du chapitre III sera cependant consacrée aux cellules solaires réalisées avec les films de silicium détachés durant notre étude et dont les techniques de mesures des performances ont été décrites dans ce chapitre. Pour une bonne clarté, les techniques de dépôts pour la réalisation des cellules seront directement explicitées dans la partie du chapitre III consacré aux cellules.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.pelletron.com/charging.htm>
- [2] P. Desgardin, Etude comparative des defaults induits par les ions légers dans les semiconducteurs : principales applications, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (1996)
- [3] Z. F. Di, M. Q. Huang, Y. Q. Wang et M. Nastasi, Dynamic annealing versus thermal annealing effects on the formation of hydrogen-induced defects in silicon, Appl. Phys. Lett. 97, 194101 (2010)
- [4] N. N. Gerasimenko, M. Rollé, Li-Jen Cheng, Y. H. Lee, J. C. Corelli and J. W. Corbett, Infrared absorption of silicon irradiated by protons, phys. stat. sol. (b) 90, 689 (1978)
- [5] H. J. Stein, Bonding and thermal stability of implanted hydrogen in silicon, Jour. Elec. Mat., 4 (1975)
- [6] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman et E. E. Chaban, On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon, J. Vac. Sci. Technol. B 15,4 (1997) 1065-1073
- [7] Y.L. Chabal, M.K. Weldon, Y. Caudano, B.B. Stefanov, and K. Raghavachari, Spectroscopic studies of H-decorated interstitials and vacancies in thin-film silicon exfoliation, Physica B 273-274, 152 (1999)
- [8] T. S. Shi, S. N. Sahu, G. S. Oehrlein, A. Hiraki, J. W. Corbett, Models for the hydrogen-related defect-impurity complexes and Si-H infrared bands in crystalline silicon, phys. stat. sol. (a) 74, 329 (1982)
- [9] N. Rochat, A. Tauzin, F. Mazen, et L. Clavelier, Germanium and silicon: a comparative study of hydrogenated interstitial and vacancy defects by IR spectroscopy, electrochemical and solid-state letters, 13,5, G40-G42 (2010)
- [10] H. J. Stein, S. M. Myers, D. M. Follstaedt, Infrared spectroscopy of chemically bonded hydrogen at voids and defects in silicon, J. Appl. Phys. 73, 2755 (1993)
- [11] Carole Braley, Détachement des couches minces de silicium autoportées par implantation d'hydrogène à haute énergies pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, CEA-LETI et CNRS-CEMHTI (2013)
- [12] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science, Springer (2009)
- [13] J. Yache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, Sample preparation handbook for transmission electron microscopy: techniques; Springer (2010)
- [14] B. de Mauduit, L. Laâb, C. Bergaud, M.M. Faye, A. Martinez, A. Claverie, Identification of EOR defects due to the regrowth of amorphous layers created by ion bombardment, Nucl. Instr. Meth. B 84, 190-194 (1994)

- [15] R. A. Sinton and A. Cuevas, A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Glasgow, UK), pp. 1152-1155 (2000)
- [16] <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/effect-of-parasitic-resistances>
- [17] S. Schiefer, B. Zimmermann, S. W. Glunz, and U. Würfel, Applicability of the Suns-Voc Method on Organic Solar Cells, IEEE J. Photovolt. 4, 271–277 (2014)
- [18] <http://www.sintoninstruments.com/Sinton-Instruments-Suns-Voc.html>

Chapitre III: Production des substrats ultra-minces de silicium et réalisation de cellules solaires.....81

I Résultats généraux de détachement: influence des différents paramètres.....82

- I-1 Effet de la température de recuit.....82
- I-2 Effet de la fluence d'hydrogène.....91
- I-3 Effet du raidisseur.....93
- I-4 Récapitulatif sur les résultats de détachements obtenus et discussion.....96
- I-5 Comparaison entre Si(100) et Si(111).....98

II Caractérisation morphologique des surfaces post-fracture.....99

- II-1 Aspect macroscopique des faciès de rupture.....99
- II-2 Aspect microscopique et rugosités des surfaces102

III Fabrication des cellules solaires sur substrats ultra-minces détachés..104

- III-1 Architecture et procédé de fabrication.....104
- III-2 Résultats et discussions.....106

Conclusion du chapitre.....109

Références bibliographiques.....110

L'implantation d'hydrogène dans une gamme d'énergie allant de 1 MeV à 4 MeV dans le silicium suivie d'un recuit thermique permet de détacher des substrats ultra-minces de silicium d'épaisseurs allant jusqu'à 150 μm [1, 2]. Le principal avantage du procédé est l'économie de la matière première, car le détachement se fait sans perte de matière. Dans la littérature, les substrats ultra-minces produits par ce procédé présentent des propriétés mécaniques et des durées de vie des porteurs de charge compatibles avec les applications électroniques et photovoltaïques [3]. Cependant, la faisabilité du procédé a été démontrée uniquement sur du Si(111), tandis que des études récentes menées par Braley et al. ont montré que le procédé s'appliquait assez mal dans le cas du Si(100) [4]. En effet, si avec le Si(111) des substrats ultra-minces de surface allant jusqu'à 156×156 mm² [2] ont pu être détachés, les détachements avec le Si(100) se sont révélés plus complexes, avec des phénomènes de cloquage, des détachements partiels et de casse de film pendant l'étape de détachement. Sachant que le silicium le plus utilisé en électronique et en photovoltaïque est le Si(100), notamment pour ses propriétés de mobilité plus isotropique de porteurs de charge et de texturation respectivement, ce chapitre aura pour objectif d'explorer plus en détails les paramètres d'implantations et de recuits permettant d'optimiser les détachements dans ce matériau. Nous nous intéresserons particulièrement à l'influence des paramètres tels que la fluence, l'énergie et la température de recuit, sur la surface des films pouvant être détachés en un seul morceau. Ensuite, nous examinerons l'état de surface des films détachés et des négatifs, ceci dans le but de comprendre comment se propage la fracture dans ces conditions d'implantation. Enfin, dans le but de vérifier la compatibilité des films détachés avec les applications photovoltaïques, nous présenterons dans la dernière partie les résultats des cellules solaires prototypes réalisées avec nos substrats ultra-minces.

I Résultats généraux de détachement: influence des différents paramètres

Dans le procédé de détachement par implantation d'hydrogène, il existe des conditions d'implantation et de recuit nécessaires à remplir pour obtenir le détachement. Ces conditions sont entre autres, une fluence ou une quantité d'hydrogène suffisante pour alimenter les défauts précurseurs de la fracture, un raidisseur assez rigide pour favoriser la propagation de la fracture parallèlement à la surface de substrat implanté, et enfin un recuit thermique adéquat pour activer la diffusion de l'hydrogène vers les cavités et ainsi permettre leur développement. Cette partie a pour but d'étudier l'influence de ces différents paramètres sur les phénomènes de développement des cloques et de propagation de la fracture après implantation du Si(100) à haute énergie.

I-1 Effet de la température de recuit

Dans la technologie Smart-Cut[®] où les implantations sont dans la gamme de la dizaine de keV, lorsque la fluence implantée est suffisante pour permettre la croissance des microfissures, l'obtention du transfert de la couche mince est conditionnée par la présence d'un raidisseur collé ou déposé. En l'absence de raidisseur et avec la même fluence, lorsque les microfissures atteignent une certaine taille, la membrane de silicium située au-dessus d'elles se déforme, conduisant au cloquage. Cependant, lorsque la fluence n'est pas suffisante pour la croissance des microfissures, le recuit thermique n'aboutit à aucune modification de la surface.

Dans le cas des implantations dans la gamme des MeV, où la membrane de silicium située au-dessus de la zone endommagée peut jouer un rôle d'auto raidisseur, on assiste à un scénario plus complexe. Les études menées par Braley [5] sur du Si(100) ont révélé que dans cette gamme d'énergie, une fluence peut être suffisante pour permettre la croissance des microfissures et ne pas conduire systématiquement au détachement d'un film mince. C'est le cas par exemple de la gamme de fluence située entre $7 - 8 \times 10^{16}$ H/cm², suffisante pour la croissance des microfissures, mais ne conduisant qu'au cloquage et aux exfoliations locales, tandis qu'une fluence plus élevée de 1×10^{17} H/cm² conduit au détachement d'un film mince autoporté. Ainsi, il se trouve que contrairement au cas des faibles énergies d'implantation, l'obtention de la fracture dans la gamme des MeV ne soit pas uniquement conditionnée par la présence d'un raidisseur.

Un résumé des scénarios d'exfoliation dans les deux gammes d'énergies (keV et MeV) est présenté dans le tableau III-1.

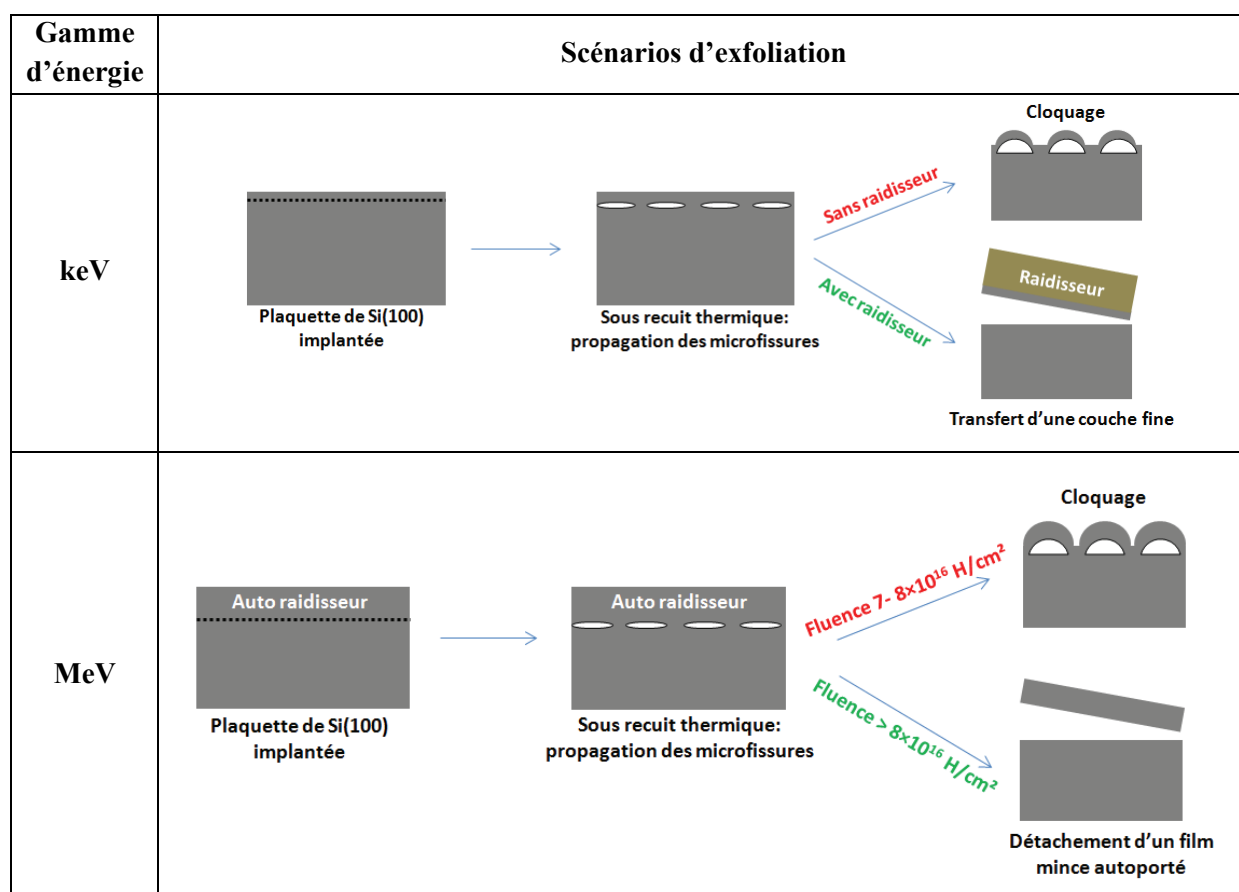


Tableau III-1: représentation schématique des différents scénarios d'exfoliation après implantation de l'hydrogène dans le Si(100) dans la gamme des faibles et hautes énergies. Notons que ces scénarios ne sont valables que lorsque la fluence est suffisante pour induire la croissance et la propagation des microfissures. Dans le cas contraire, il y a aucune modification de la surface.

Dans le but de mettre en évidence un autre paramètre influençant le mécanisme de fracture dans la gamme des MeV, nous avons essayé de déterminer quel paramètre outre le raidisseur, pourrait permettre d'obtenir soit le cloquage ou le détachement d'un film autoporté dans les mêmes conditions d'implantation. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à la température de recuit.

En effet, une fissure ne peut se propager dans un matériau que si le facteur d'intensité de contrainte de la pointe de la fissure notée K_I excède la ténacité K_{IC} du matériau [6]:

$$K_I \geq K_{IC} \quad (1)$$

Dans le cas des implantations d'hydrogène, le facteur d'intensité de contrainte d'une microfissure pressurisée est donné par [6]:

$$K_I = 2P \sqrt{\frac{R}{\pi}} \quad (2)$$

Où P est la pression à l'intérieur de la microfissure et R son rayon.

En faisant une approximation du gaz parfait, la pression P à l'intérieur d'une cavité ou microfissure est donnée par la relation :

$$PV = NKT \quad (3)$$

Avec V le volume de la cavité, N le nombre de molécules d'hydrogène dans la cavité, K la constante des gaz parfait et T la température de recuit.

Dans la littérature, le modèle mécanique de fissure le plus utilisé pour décrire les fissures dans le cas des implantations d'hydrogène est le modèle du *penny-shaped crack* (fissure circulaire). Ce modèle permet de décrire le volume V d'une microfissure de forme circulaire suivant la relation [7]:

$$V = \frac{16(1-\nu^2)PR^3}{3E} \quad (4)$$

Où E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de poisson du matériau.

En combinant les équations (3) et (4) et en remplaçant dans (2), K_I devient:

$$K_I = \frac{1}{2R} \sqrt{\frac{3NEKT}{\pi(1-\nu^2)}} \quad (5)$$

On obtient alors une expression de K_I proportionnelle à $T^{1/2}$. Si on suppose que le nombre N de molécules d'hydrogène dans les microfissures soit suffisant pour permettre leur croissance, la relation (5) suggère qu'en augmentant la température de recuit, on augmente aussi le facteur d'intensité de contrainte K_I des microfissures, ce qui pourrait permettre de satisfaire la condition $K_I \geq K_{IC}$ nécessaire à la propagation d'une fissure dans le matériau, i.e. au détachement d'un film mince.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons implanté des échantillons à une énergie de 1 MeV avec une fluence de 7×10^{16} H/cm². Rappelons ici que les études précédentes de Braley ont montré que cette fluence conduit au cloquage et à des exfoliations locales à la surface du substrat implanté après application d'un recuit thermique à 700°C pendant 5 minutes [5]. Dans notre cas, pour vérifier la relation (5), nous sommes allés plus haut en température, en effectuant sur les échantillons implantés, des recuits à des températures comprises entre 600°C et 900°C. Un échantillon différent a été utilisé pour chaque température de recuit. Il est important de préciser qu'avec cette fluence de 7×10^{16} H/cm², les recuits aux températures inférieures à 600°C ne conduisent généralement à aucune modification de la surface implantée, même pour des temps de recuit assez long (2 heures).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-1. On observe que les recuits à 600°C et à 700°C conduisent à la formation des cloques et des exfoliations locales. Ces résultats sont en bon accord avec les observations faites par Braley [5]. En revanche, en augmentant la température de recuit à 800°C, on obtient une exfoliation complète de la surface implantée. Ce résultat tendrait donc à confirmer l'hypothèse de la relation (5) : en augmentant la température de recuit, une fluence permettant initialement le cloquage du substrat peut conduire au détachement complet d'un film mince autoporté. Par ailleurs, on remarque aussi sur la figure III-1 que le temps de recuit nécessaire à l'apparition des cloques ou à l'exfoliation complète diminue avec la température. Ceci est caractéristique d'une diffusion plus rapide de l'hydrogène vers les cavités avec la température, qui permet un mécanisme de croissance des microfissures plus rapide.

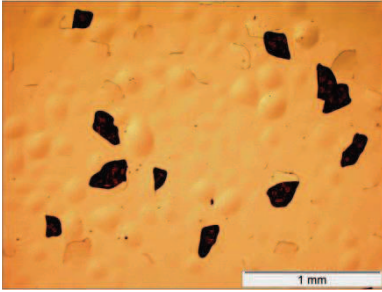
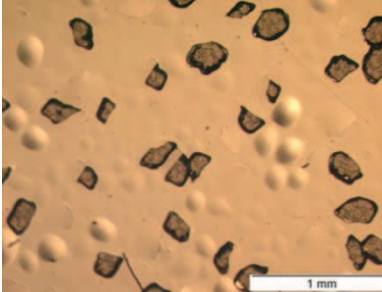
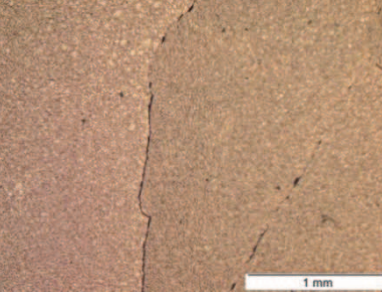
600°C_10min	700°C_5min	800°C_1min
		
Cloquage + exfoliations locales	Cloquage + exfoliations locales plus nombreuses	Exfoliation complète (négatif substrat)

Figure III-1: observations au microscope optique des états de surface des échantillons implantés à 1 MeV avec une fluence de 7×10^{16} H/cm² et recuits à différentes températures

Afin de comprendre l'origine des différences de comportements d'exfoliations observées aux différentes températures de recuit testées, nous avons essayé de faire une étude macroscopique de l'évolution des cloques et des exfoliations locales en fonction de la température. Pour ce faire, trois paramètres ont été considérés [7]: l'efficacité d'exfoliation E_{ex} , la surface moyenne d'une exfoliation locale ou d'une cloque S_{ex} et les densités de cloques (D_{cloq}) et d'exfoliations locales (D_{ex}).

- L'efficacité d'exfoliation est définie comme étant le rapport entre la surface totale exfoliée (somme des surfaces de toutes les exfoliations locales $S_{ex,tot}$) sur la surface totale de l'image (S_{tot}):

$$E_{ex}(\%) = \frac{S_{ex,tot}}{S_{tot}} \times 100$$

Au regard de la forme des cratères des exfoliations locales sur les images de la figure III-1, nous avons considéré les exfoliations comme étant des ellipsoïdes, schématiquement représentée sur la figure III-2, de surface $S = \pi \times a \times b$, avec a et b les petit et grand rayons des cratères.

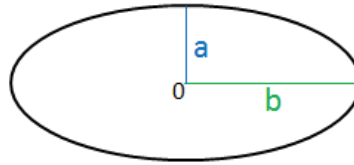


Figure III-2: représentation schématique d'un ellipsoïde

- La surface moyenne de chaque exfoliation individuelle peut donc être définie par:

$$S_{ex} = \frac{S_{ex,tot}}{N_{ex}}$$

Avec N_{ex} le nombre total de cratères d'exfoliation sur l'image.

- Les densités de cloques (D_{cloq}) et d'exfoliations locales (D_{ex}) sont définies respectivement comme étant le nombre de cloques et de cratères d'exfoliation par unité de surface:

$$D_{cloq} = \frac{N_{cloq}}{S_{tot}} \quad \text{et} \quad D_{ex} = \frac{N_{ex}}{S_{tot}}$$

Avec N_{cloq} le nombre total de cloques sur l'image.

Pour chaque température de recuit, la quantification des paramètres décrits ci-dessus a été faite sur quatre images prises au microscope optique à des endroits différents sur la surface de l'échantillon cloqué et exfolié, ce qui nous a permis d'établir une moyenne sur une surface d'environ 25 mm². Les évolutions des différents paramètres ainsi extraits sont présentées dans le tableau III-2.

Comme attendu, on observe une augmentation de l'efficacité d'exfoliation avec la température. D'après la figure III-3, cette efficacité semble évoluer de façon exponentielle. On note également dans le tableau III-2, une augmentation de la densité des cratères d'exfoliation avec la température, qui double pratiquement entre 600°C et 700°C, tandis que la somme des densités « cloques + exfoliations locales » reste quasi constante. La surface moyenne individuelle de chaque exfoliation, qui est le résultat d'une cloque qui a explosé, reste aussi quasi constante entre 600°C et 700°C.

Température de recuit	E _{ex} (%)	S _{ex} (μm ²)	D _{tot} = D _{clq} + D _{ex} (mm ⁻²)	D _{ex} (mm ⁻²)
600°C	(4 ± 1)	(21 ± 2)	(18 ± 2)	(2.0 ± 0.4)
700°C	(10 ± 2)	(23 ± 2)	(19 ± 2)	(4.3 ± 0.5)
800°C	100	/	/	/

Tableau III-2: évolution de l'efficacité d'exfoliation, de la surface moyenne de chaque exfoliation individuelle et des densités de cloques et d'exfoliations locales en fonction de la température, après une implantation à une fluence de 7×10^{16} H/cm² et une énergie de 1 MeV.

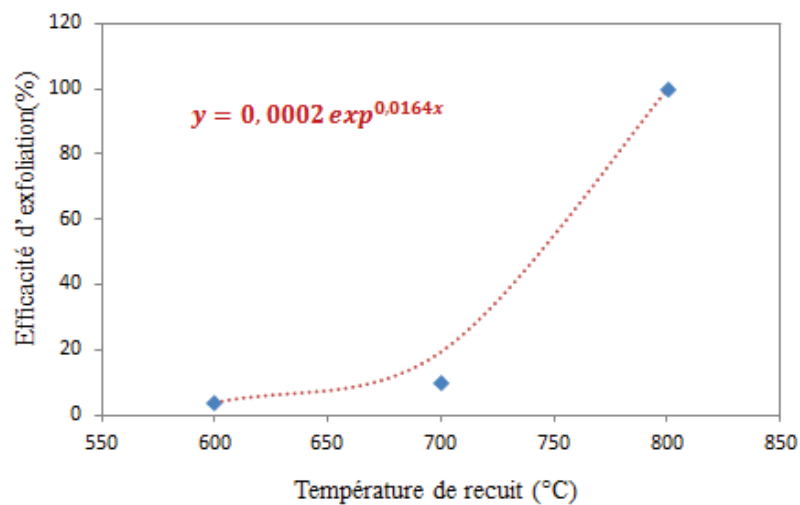


Figure III-3: évolution de l'efficacité d'exfoliation en fonction de la température de recuit, après implantation à 1 MeV – 7×10^{16} H/cm²

Discussion:

Dans la littérature, le scénario de propagation des fissures est associé à une interaction entre les champs de contraintes des microfissures, qui provoque une coalescence massive de ces derniers, générant la fracture du matériau [8, 9]. Ainsi, pour qu'une fissure puisse se propager, son champ de contraintes doit pouvoir interagir avec celui de ses voisins pour permettre l'ouverture de nouvelles surfaces et leur croissance par coalescence. Si on considère que notre système est composé de fissures colinéaires distribuées de façon périodique comme représenté sur la figure III-4, le facteur d'intensité de contraintes d'une microfissure dans le système est décrit suivant la relation (6) [10]:

$$K_I = P\sqrt{\pi a} \sqrt{\frac{2W}{\pi a} \tan\left(\frac{\pi a}{2W}\right)} \quad (6)$$

Avec $2W$ la période du système, a le rayon de la microfissure et P sa pression interne.

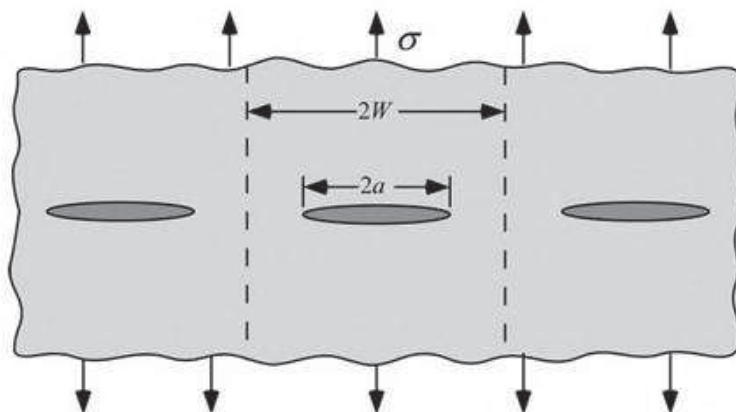


Figure III-4: représentation schématique des fissures (ou microfissures) colinéaires espacées d'une période $2W$ dans un système infini [10]

Ainsi, d'après l'expression (6), le facteur d'intensité de contraintes d'une microfissure dans un système de microfissures dépend de son rayon, de sa pression interne et de la période du système.

Dans le tableau III-2, nous avons montré que la densité totale des cloques plus celle des exfoliations locales (D_{tot}) est quasi constante entre 600°C et 700°C . Ceci laisse donc à penser qu'en augmentant la température de recuit le nombre de microfissures sous pression et la distance entre elles varient très peu. Ainsi, dans l'expression (6), le seul paramètre pouvant évoluer avec la température est la pression interne des microfissures, laquelle est proportionnelle au facteur d'intensité de contraintes. Ceci suggère que, les champs de contraintes des microfissures pourront d'autant interagir et favoriser l'ouverture de nouvelles surfaces que leur pression interne sera élevée.

Après un recuit à 700°C nous avons évalué une densité de cratères d'exfoliations locales beaucoup plus importante que celle évaluée à 600°C (un peu plus du double). Rappelons qu'une exfoliation locale est une cloque qui a éclaté sous l'effet d'une plus forte pression gazeuse interne. Ainsi, l'augmentation d'exfoliations locales avec la température dans notre cas peut être associée à une mise en pression plus importante des microfissures avec la température. En extrapolant cette hypothèse dans le cas du recuit à 800°C pour lequel on a observé une exfoliation complète de la surface implantée, il est logique de penser que la pression à l'intérieur des microfissures a encore été plus élevée, ce qui a élargi leurs champs de contraintes et favorisé l'ouverture de nouvelles surfaces, conduisant ainsi à une coalescence massive.

Par ailleurs, l'augmentation de la température de recuit s'accompagne aussi d'une augmentation de la rampe de montée en température de l'échantillon lors de sa mise en température. En d'autres termes, lors de l'introduction de l'échantillon dans le four, plus la température du four sera élevée, plus la rampe de montée en température de l'échantillon sera rapide. Rappelons que nos recuits ont été effectués dans un four tubulaire. Les rampes de montée en température de l'échantillon mesurées avec ce four ont été autour de 10°C/s pour le recuit à 600°C , 30°C/s pour le recuit à 700°C et 60°C/s pour le recuit à 800°C .

Dans ses travaux, Braley avait utilisé un four RTA (Rapid Thermal Annealing) pour effectuer des recuits sur des échantillons de Si(100) aussi implantés avec une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$. L'avantage

du four RTA est qu'il permet de contrôler les rampes de montée en température. Le but de Braley était donc de voir l'influence de la rampe de montée en température de l'échantillon sur le processus de développement des microfissures. En appliquant une température de recuit fixe de 700°C et en faisant varier la rampe de montée en température de 11°C/s à 60°C/s, elle a observé que la taille des morceaux de films se détachant du substrat augmentait avec la rampe. En effet, en appliquant une rampe de 11°C/s, le recuit conduisait à la formation des cloques à la surface du substrat, tandis qu'avec une rampe de 58°C/s, l'intégralité de la surface implantée se détachait. Ainsi, avec une température de recuit de 700°C qui dans notre cas conduit au cloquage de la surface du substrat, il est possible d'avoir un détachement complet si la rampe de montée en température est très rapide.

En comparant nos recuits avec ceux de Braley du seul point de vue des rampes de montée en température, on peut noter que dans le cas de la rampe d'environ 60°C/s appliquée aux températures de 700°C et 800°C, on a une exfoliation complète pour les deux cas de températures, alors que, celle d'environ 10°C/s appliquée aux températures de 600°C et 700°C n'induit pas de transfert.

Cette bonne corrélation de rampes laisse donc à croire que le phénomène de passage du régime de cloquage au régime de détachement que nous avons observé plus haut en augmentant la température de recuit, serait plus un phénomène lié à la rampe de montée en température de l'échantillon qu'à la température de recuit elle-même. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué d'autres recuits dans un four RTA (le même qu'avait utilisé Braley), à une température fixe de 600°C et à différentes rampes de montée en température. Notons que les échantillons utilisés étaient aussi implantés à 1 MeV avec une fluence de 7×10^{16} H/cm². Avec cette température de 600°C, aucun détachement de l'échantillon n'a été observé, même pour une rampe aussi élevée que 100°C/s, laquelle n'a conduit qu'au cloquage de la surface de l'échantillon. Ainsi, une rampe rapide ne favorise la fracture que si la température de recuit est suffisante. Ceci nous emmène donc à conclure que le phénomène de fracture que nous avons obtenu, est à la fois lié à la température appliquée (phénomène thermiquement activé) et à la rampe de montée en température de l'échantillon (mise sous pression simultanée des microfissures).

Sur la figure III-5, nous avons illustré les deux scénarios de développement de microfissures possibles:

- **Dans le cas de nos recuits à 600°C et à 700°C**, l'alimentation des microfissures en hydrogène a été progressive, ce qui a favorisé leur croissance à l'équilibre jusqu'à une taille critique de formation des cloques. En effet, lorsqu'une microfissure atteint une taille et/ou une pression critique, une fracture s'initie et son front d'onde avance en ouvrant une nouvelle superficie qui dépend de l'énergie emmagasinée en pointe de la microfissure. Pour que cette fracture puisse se propager sur une longue distance, elle doit en permanence être alimentée en hydrogène gazeux, ou passer par des surfaces déjà ouvertes. Or, si l'alimentation des microfissures en hydrogène est progressive (ou lente), le système sera aussi composé d'un grand nombre de cavités sous pression qui n'ont pas encore atteint la pression critique d'ouverture de nouvelles surfaces. Ainsi, du fait de l'alimentation lente des microfissures et en l'absence de nouvelles surfaces ouvertes, le front d'onde de la fracture précédemment initiée sera très vite stoppée, par manque de carburant. Pour donc se mettre en équilibre, la microfissure relaxera ses contraintes par une déformation verticale vers la surface, plutôt que par une avancée latérale car plus énergétique, d'où la formation des cloques (voir figure III-5.a).

- **Dans le cas du recuit à 800°C**, la forte augmentation de la température de recuit (phénomène thermiquement activé) et l'évolution rapide des pressions dans les microfissures (effet de la rampe rapide) a permis à leurs champs de contraintes d'interagir simultanément, favorisant ainsi l'ouverture de nouvelles surfaces et la coalescence massive, d'où l'exfoliation complète du substrat implanté (voir figure III-5.b).

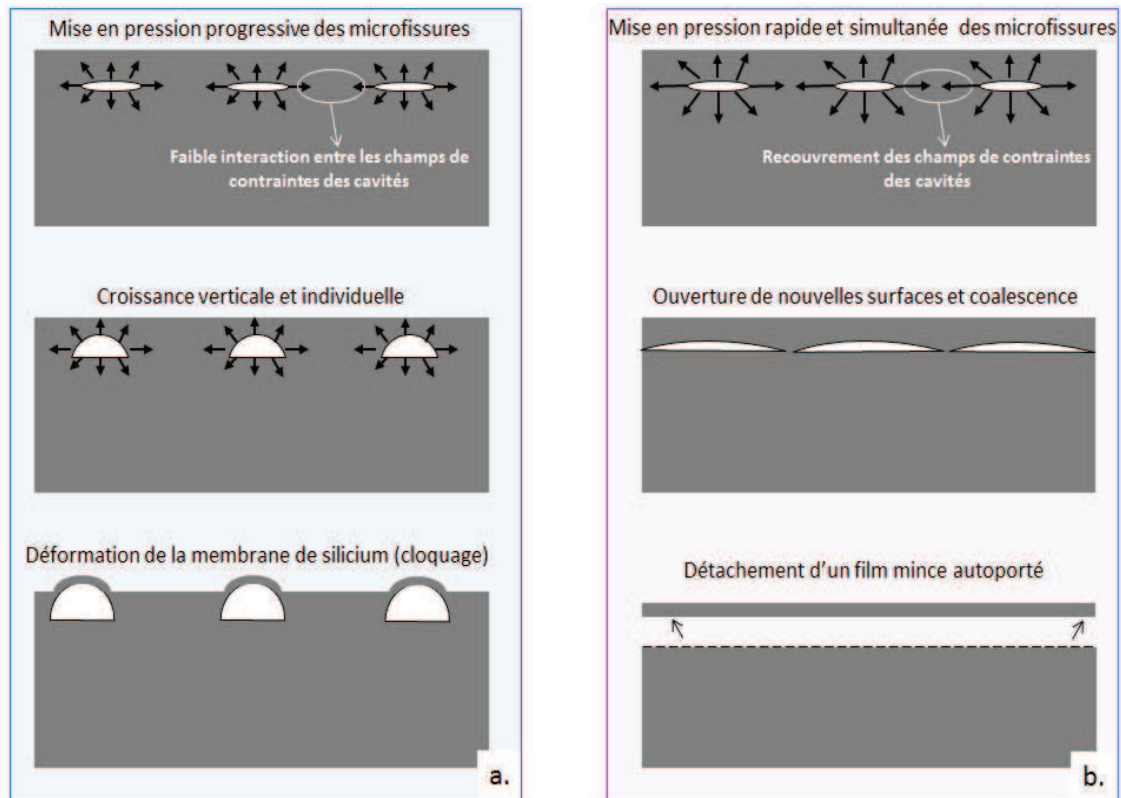


Figure III-5: représentation schématique du développement des microfissures après implantation avec une fluence de 7×10^{16} H/cm², suivie d'un traitement thermique conduisant à: a) une alimentation en progressive hydrogène des cavités et b) une mise en pression soudaine et simultanée des cavités

Nous venons donc de montrer qu'en augmentant la température de recuit, i.e. en augmentant la cinétique de montée, il est possible de passer d'un régime de cloquage à un régime de détachement de film autoporté. Avec une fluence de 7×10^{16} H/cm² qui initialement a été considérée comme une fluence de cloquage dans les implantations à haute énergie, nous avons pu obtenir un détachement complet de toute la surface implantée en augmentant la température de recuit. Le phénomène responsable de cette transition de régime a été attribué à la mise sous pression des microfissures, pouvant permettre ou non l'interaction des champs de contraintes d'une microfissure avec ses voisins. Cependant, aussi intéressant que soit ce résultat, le détachement avec cette fluence de 7×10^{16} H/cm² n'a pas été très efficace. En effet, les films se sont détachés en se cassants en très petits morceaux et la surface du plus gros morceau obtenu n'a été que de 0.25 cm², soit très faible pour les applications visées. Ainsi, dans le but de détacher des films de plus grandes surfaces, nous avons dans ce travail, étudié l'effet d'autres paramètres d'implantations, tels que la fluence et l'énergie d'implantation.

I-2 Effet de la fluence d'hydrogène

Avec la fluence de 7×10^{16} H/cm² que nous avons utilisée dans la partie précédente, il est nécessaire d'avoir une cinétique de montée en température élevée pour obtenir le détachement. Ceci est une conséquence de la faible concentration d'hydrogène autour du Rp, qui conduit à un régime de microfissures légèrement diluées dans la zone implantée. Dans ce cas de figure, l'hydrogène nécessaire pour alimenter les défauts est dilué dans la matrice, d'où la nécessité des températures de recuit élevées pour faire diffuser l'hydrogène dilué jusqu'aux microfissures. On peut donc penser que le détachement en très petits morceaux (0.25 cm² pour les plus grands morceaux) observé plus haut avec la fluence de 7×10^{16} H/cm² est en partie lié au manque d'hydrogène disponible au voisinage des microfissures, lesquels sont alors incapables de se propager sur de longues distances par manque de carburant (l'hydrogène).

Une façon de fournir aux microfissures l'hydrogène nécessaire pour se propager sur de plus longues distances est de se mettre dans un régime dense, i.e. d'implanter à de plus fortes fluences pour avoir une concentration d'hydrogène au Rp plus élevées. Ainsi, l'hydrogène sera directement disponible au voisinage des microfissures et les alimentera plus facilement lors de leur propagation.

Pour vérifier l'hypothèse de régime dense sur la qualité de détachement, lequel est indirectement lié à la fluence d'hydrogène, des échantillons ont été implantés à une énergie de 1.5 MeV avec deux fluences différentes: 1×10^{17} et 2×10^{17} H/cm². Les résultats de détachements obtenus après recuit à 700°C pendant 5 minutes sont présentés sur la figure III-6.

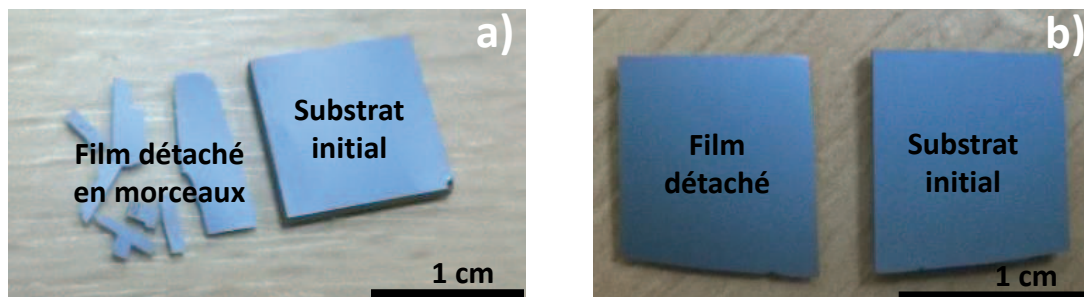


Figure III-6: résultats de détachements obtenus sur deux échantillons implantés à une énergie de 1.5 MeV et une fluence de (a) 1×10^{17} H/cm² et (b) 2×10^{17} H/cm², tous deux recuits à 700°C pendant 5 minutes

Au vu des images de la figure III-6, sur lesquelles on observe une réelle amélioration de détachement lorsque la fluence d'hydrogène augmente, il est évident que pour la même énergie d'implantation, plus la concentration d'hydrogène au Rp est dense mieux est le détachement. Avec le substrat implanté à 1×10^{17} H/cm², la surface du plus grand morceau de film détaché vaut 0.5 cm², tandis qu'avec le substrat implanté à 2×10^{17} H/cm², un film entier d'une surface de 1 cm² a pu être détaché. L'épaisseur de ce film est égale à (30.8 ± 0.5) μm, soit bien comprise dans l'intervalle théorique de (31.1 ± 0.7) μm prévue par SRIM.

Pour mieux comprendre le phénomène physique à l'origine de l'amélioration de la qualité de détachement avec la fluence, des observations XTEM des défauts précurseurs de la fracture ont été faites sur deux échantillons implantés dans les mêmes conditions que ceux ayant été utilisés pour les essais de détachements de la figure III-6. Pour ces observations, les échantillons implantés ont été recuits à 500°C pendant 30 minutes, i.e. avec un budget thermique inférieur à celui conduisant au détachement. Les images obtenues sont présentées sur la figure III-7. Elles mettent en évidence un changement d'orientation des défauts lorsque la fluence augmente. Dans le cas de la fluence de 1×10^{17} H/cm², les défauts sont quasi tous orientés suivant $\{111\}$, tandis qu'avec la fluence de 2×10^{17} H/cm² ils sont tous orientés $\{100\}$, i.e. tous parallèles à la surface du substrat. De plus, même si nous n'avons pas pu accéder à la densité de ces défauts, visuellement on observe qu'ils sont plus denses dans le cas de la fluence de 2×10^{17} H/cm² que dans celui de la fluence de 1×10^{17} H/cm². Ainsi, l'orientation et la densité des défauts semblent à priori être à l'origine des résultats de détachements présentés sur la figure III-6.

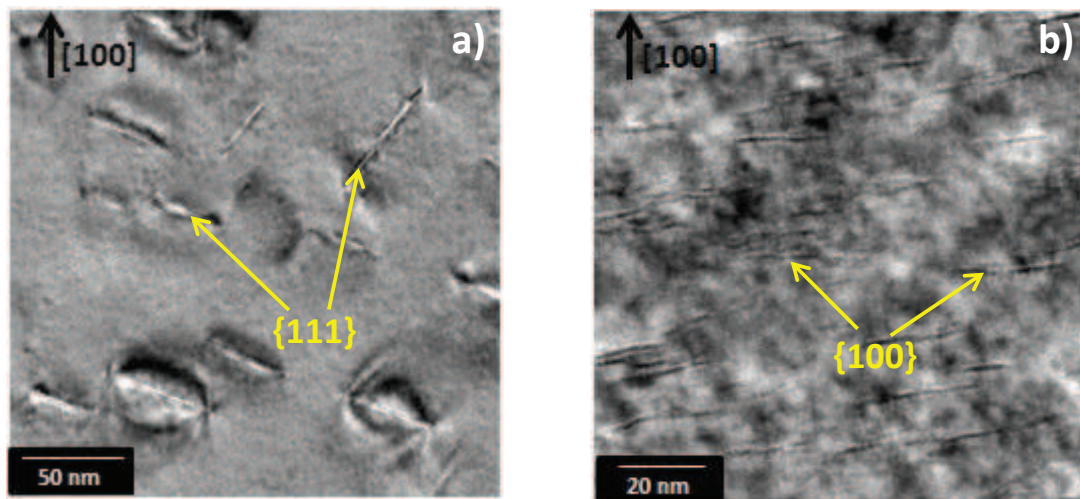


Figure III-7: images XTEM en champ clair des défauts étendus observés après une implantation à 1.5 MeV avec une fluence de (a) 1×10^{17} H/cm² et (b) 2×10^{17} H/cm², suivie d'un recuit à 500°C pendant 30 minutes. Les flèches noires sur les images indiquent la direction normale à la surface du substrat

Dans la littérature, le changement d'orientation des défauts est souvent associé au niveau de déformation maximale induit dans le matériau par l'implantation. Cette déformation génère une contrainte compressive dans le plan parallèle à la surface du substrat, laquelle a un rôle déterminant sur l'orientation des défauts [11]. Dans le cas des faibles énergies d'implantations (20 – 250 keV), pour lesquelles les fluences utilisées sont généralement de l'ordre de 3×10^{16} à 1×10^{17} H/cm² et les concentrations locales en hydrogène de l'ordre de quelques 10^{21} H/cm³ [12], les niveaux de déformations induits sont compris entre 1 et 3%. Ces déformations génèrent des contraintes compressives capables d'agir sur l'orientation des défauts étendus en les forçant à s'orienter suivant $\{100\}$, i.e. parallèlement à la surface du substrat, ce qui favorise une propagation parallèle de la ligne de fracture sur toute la surface implantée. A l'inverse, dans la gamme des implantations à hautes énergies (1 – 3 MeV), le profil de concentration d'hydrogène est plus étalé en profondeur et les concentrations d'hydrogène au Rp plus faibles. Dans le cas de l'implantation à 1.5 MeV avec une

fluence de 1×10^{17} H/cm², la concentration locale maximale d'hydrogène au Rp est d'environ 6×10^{20} H/cm³, soit d'un ordre de grandeur plus faible que dans le cas des faibles énergies. Cette faible concentration d'hydrogène a pour conséquence de générer des niveaux de déformations très faibles, autour de 0.1%, qui induisent des contraintes compressives incapable d'influencer l'orientation des défauts de fracture. Ceci explique pourquoi avec cette fluence (voir figure III-7.a) les défauts sont orientés suivant {111}, les plans de plus faibles énergie de surface dans le silicium. Cependant, en augmentant la fluence à 2×10^{17} H/cm², la concentration d'hydrogène au Rp après l'implantation à 1.5 MeV s'évalue autour de 1.3×10^{21} H/cm³, se situant ainsi dans le même ordre de grandeur que les concentrations obtenues dans la gamme des keV. Ainsi, dans cette condition, les contraintes induites ont été suffisante pour influencer l'orientation des défauts, d'où leur orientation suivant {100} (voir figure III-7.b).

Ainsi, lorsqu'on augmente la fluence, les contraintes induites sont plus élevées et forcent les défauts à s'orienter parallèlement à la surface du substrat. Cette orientation est la plus favorable à une propagation latérale de la fracture, et explique pourquoi les surfaces de films détachées avec la fluence de 2×10^{17} H/cm² ont été plus grandes que celles détachées avec la fluence de 1×10^{17} H/cm². Toutefois, malgré l'orientation favorable des défauts étendus dans le cas de la fluence de 2×10^{17} H/cm², les essais de détachements réalisés avec des échantillons de tailles supérieures à 1 cm² et implantés avec la même énergie de 1.5 MeV, ont conduit au détachement des films en plusieurs morceaux, de tailles inférieures à 1 cm². Ceci suggère donc que l'orientation des défauts n'est pas le seul paramètre limitant la propagation parallèle de la ligne de fracture sur de grandes surfaces.

I-3 Effet du raidisseur

Nous venons de voir qu'en augmentant la fluence, il est possible d'induire des contraintes compressives capables de forcer les défauts à s'orienter suivant {100}, ce qui améliore la surface détachée. Cependant, nous avons aussi observé que cette orientation favorable n'est pas la seule condition à remplir pour détacher des films de grandes surfaces. Dans cette partie, nous allons donc étudier l'effet de l'épaisseur du silicium au-dessus de la région implantée sur le processus de détachement. Pour cela, nous allons nous intéresser à l'énergie d'implantation, qui est directement liée à cette épaisseur.

Dans le procédé Smart-Cut® où l'énergie d'implantation est généralement comprise entre 20 – 250 keV, les profondeurs d'implantation vont jusqu'à 2 µm, et un second substrat est collé sur la surface du substrat implanté. Ce second substrat appelé « raidisseur » sert à éviter le développement vertical des fissures, en les forçant à se développer latéralement, mais sert aussi de support à la couche très fine devant être détachée. Dans la gamme des MeV (1 – 3 MeV), i.e. dans nos conditions d'implantation, les profondeurs d'implantation sont dix à cinquante fois plus élevées que dans le cas du Smart-Cut®. Cette forte profondeur d'implantation donne justement au film devant être détaché un effet d'auto-raisseur pouvant favoriser une propagation latérale des fissures. Cependant, cet auto-aidisseur est nettement moins épais que le second substrat collé dans le cas du Smart-Cut® et le film autoporté est davantage susceptible de se casser si la propagation de la fracture s'interrompt. Dans cette partie, nous allons donc faire varier l'énergie d'implantation pour voir à partir de quelle épaisseur le film à détacher devient assez rigide pour supporter la propagation de la fracture.

Deux cas de figures seront présentés: le cas des faibles fluences d'implantation ($7 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17}$ H/cm²) et le cas des fortes fluences ($2 \times 10^{17} - 3 \times 10^{17}$ H/cm²).

Cas des faibles fluences d'implantation:

Dans ce cas de figure, les essais de détachements ont été réalisés avec des échantillons implantés à 1.5 MeV et 2.5 MeV, avec des fluences de 7×10^{16} H/cm² et 1×10^{17} H/cm². Rappelons que ces deux fluences conduisent à la formation des défauts majoritairement orientés suivant les plans {111}, lesquels sont à priori défavorables à la propagation latérale de la fracture. La figure III-8 présente les résultats obtenus. On observe qu'avec la fluence de 7×10^{16} H/cm², en augmentant l'énergie de 1.5 MeV à 2.5 MeV, la surface du plus grand morceau de film détaché a augmenté de 0.17 cm² à 0.25 cm². Pareillement, avec la fluence de 1×10^{17} H/cm², on observe que le plus grand morceau de film détaché est passé de 0.5 cm² à 2.5 cm², soit une augmentation d'un facteur 5, en augmentant l'énergie de 1.5 MeV à 2.5 MeV. Il convient de préciser que les épaisseurs des films détachés avec les énergies de 1.5 MeV et 2.5 MeV sont respectivement égales à (30.8 ± 0.5) μm et (67.5 ± 0.5) μm.

Ainsi, malgré l'orientation défavorable des défauts, on observe quand même une amélioration de la qualité de détachement avec l'énergie d'implantation, i.e. lorsque la couche au-dessus de la zone implantée est plus épaisse. Par ailleurs, jusqu'à présent nous avons toujours fait l'étude des détachements en fonction de la variation de la fluence et de l'énergie. L'autre approche serait de suivre l'évolution de la concentration maximale de l'hydrogène au Rp, que nous aborderons plus loin.

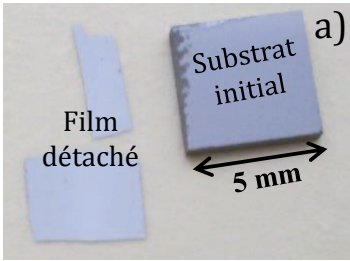
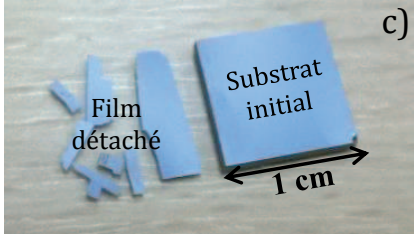
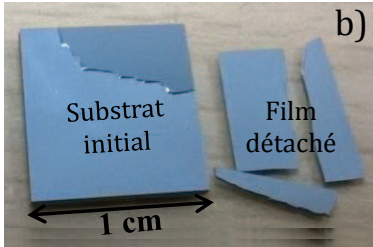
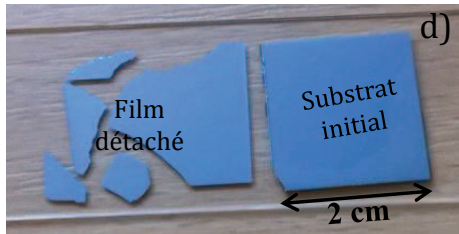
	7×10^{16} H/cm²	1×10^{17} H/cm²
1.5 MeV (30.8 ± 0.5) μm		
2.5 MeV (67.5 ± 0.5) μm		

Figure III-8: résultats de détachements obtenus sur des échantillons implantés à 1.5 MeV et 2.5 MeV, avec des fluences de 7×10^{16} H/cm² et 1×10^{17} H/cm², et recuits à 800°C pendant 1 minute (a et b) et à 700°C pendant 5 minutes (c et d)

Cas des fortes fluences d'implantation:

Dans ce cas de figure, les essais de détachements ont été réalisés avec des échantillons implantés à 2.0 MeV et 2.5 MeV, avec des fluences de 2×10^{17} et 3×10^{17} H/cm². La figure III-9 présente les résultats obtenus. Tout comme dans le cas de faibles fluences, les surfaces détachées en entier augmentent une fois de plus avec l'énergie d'implantation.

Dans le cas de la fluence de 2×10^{17} H/cm², on obtient avec l'énergie de 2.0 MeV le détachement d'un film entier avec un substrat faisant 2 cm² de surface (figure III-9.a), tandis qu'avec une surface plus grande le film se casse en morceaux (figure III-9.b). En augmentant l'énergie d'implantation à 2.5 MeV avec la même fluence de 2×10^{17} H/cm², les détachements sont plus efficaces, et le détachement des films entiers de 4 cm² (figure III-9.c) et 6 cm² (figure III-9.d) est possible. On remarque également que même quand le film se casse en morceaux pendant le détachement avec l'énergie de 2.5 MeV, les morceaux ont des formes plus régulières qu'à 2 MeV. Ceci met donc en évidence une certaine propagation contrôlée de la fracture lorsque l'énergie d'implantation augmente. Notons que les épaisseurs des films détachés avec les énergies de 2 MeV et 2.5 MeV sont respectivement égales à $(47.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ et $(67.5 \pm 0.5) \mu\text{m}$.

Si on s'intéresse à présent aux résultats obtenus avec la fluence de 3×10^{17} H/cm², on observe non seulement une augmentation des surfaces de films détachés avec l'énergie d'implantation, mais également une augmentation des surfaces comparé au cas de la fluence de 2×10^{17} H/cm² à énergie égale. Ainsi, avec cette fluence de 3×10^{17} H/cm², des films entiers d'environ 5 cm² ont pu être détachés avec l'énergie de 2.0 MeV (figure III-9.e), tandis qu'à 2.5 MeV des surfaces entières de films allant jusqu'à 12 cm² ont pu être obtenues (figure III-9.f).

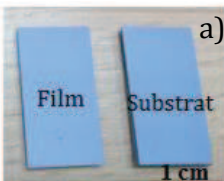
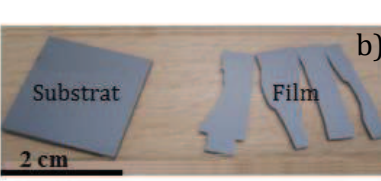
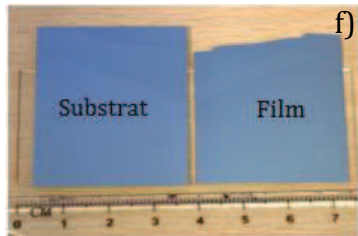
	2×10^{17} H/cm²	3×10^{17} H/cm²
2.0 MeV $(47.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$	 	
2.5 MeV $(67.5 \pm 0.5) \mu\text{m}$	 	

Figure III-9: résultats de détachements obtenus sur des échantillons implantés à 2 MeV et 2.5 MeV, avec des fluences de 2×10^{17} H/cm² et 3×10^{17} H/cm², et recuits à 700°C pendant 5 minutes

I-4 Récapitulatif sur les résultats de détachement obtenus et discussion

Le tableau III-3 récapitule les différentes conditions d'implantation effectuées dans les deux parties précédentes pour les essais de détachements, les plans de défauts étendus observés par XTEM dans ces conditions, et les surfaces maximales des films détachés en un seul morceau. Sur la figure III-10, on peut observer l'évolution des surfaces maximales détachées en fonction de la fluence et de l'énergie.

Energie d'implantation (MeV)	Fluence (H/cm ²)	Concentration maximale au R _p (H/cm ³)	Plans des défauts étendus	Surfaces max des films détachés en entiers (cm ²)
1.5	7×10 ¹⁶	4.6×10 ²⁰	{111}	0.17
	1×10 ¹⁷	6.6×10 ²⁰	{111}	0.5
	2×10 ¹⁷	1.3×10 ²¹	{100}	1.1
2.0	7×10 ¹⁶	3.0×10 ²⁰	{111}	0.25
	2×10 ¹⁷	8.6×10 ²⁰	{111} et {100}	2.0
	3×10 ¹⁷	1.3×10 ²¹	{100}	5.1
2.5	7×10 ¹⁶	2.2×10 ²⁰	{111}	0.25
	1×10 ¹⁷	3.1×10 ²⁰	{111}	2.5
	2×10 ¹⁷	6.3×10 ²⁰	{111} et {100}	6.0
	3×10 ¹⁷	9.4×10 ²⁰	/	12

Tableau III-3: récapitulatif des différents paramètres d'implantations, des plans d'habitats des défauts observés par XTEM et des surfaces maximales des plus grands films détachés en un seul morceau

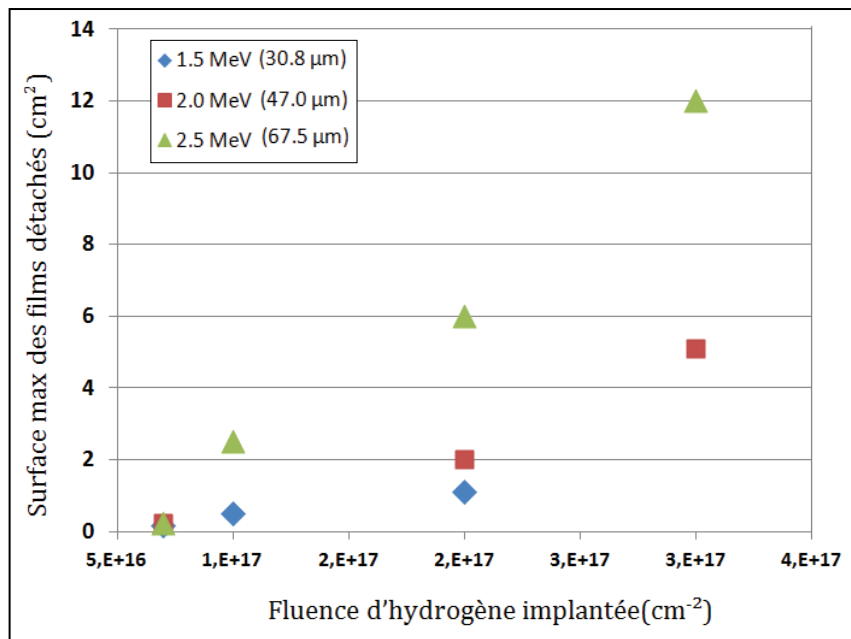


Figure III-10: évolution des surfaces maximales des films entiers détachés en fonction de la fluence

Discussion:

L'augmentation de l'énergie d'implantation tend à étaler le profil d'implantation, ce qui a pour conséquence une diminution de la concentration maximale en hydrogène au R_p . A titre d'exemple, avec une fluence de 2×10^{17} H/cm², la concentration maximale d'hydrogène au R_p sera égale à 1.3×10^{21} H/cm³ avec une énergie de 1.5 MeV, contre seulement 6.3×10^{20} H/cm³ avec une énergie de 2.5 MeV. La conséquence d'une telle baisse de concentration est visible sur les images présentées sur la figure III-11, sur lesquelles on observe une augmentation de la proportion des défauts {111} lorsque l'énergie augmente.

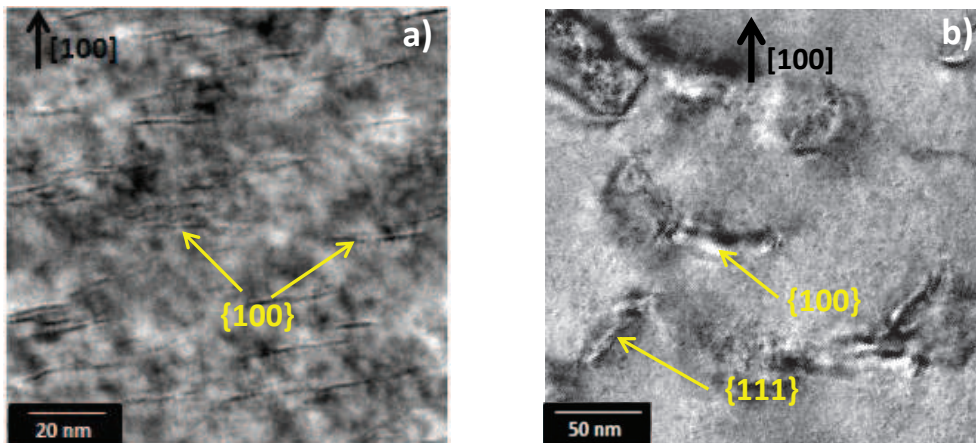


Figure III-11: images XTEM en champ clair des défauts étendus observés après implantation à (a) 1.5 MeV et (b) 2.5 MeV, avec une fluence de 2×10^{17} H/cm², suivie d'un recuit à 500°C pendant 30 minutes. Les flèches noires sur les images indiquent la direction normale à la surface du substrat

En principe, la présence des défauts étendus orientés {111} dans le Si(100) empêche les fissures de se propager parallèlement à la surface du substrat, en les faisant dévier vers la surface, ce qui occasionne la casse du film pendant le processus de détachement. Or, pendant nos essais de détachements, malgré l'augmentation de la proportion des défauts {111} lorsque l'énergie d'implantation augmente (voir figure III-11), nous observons systématiquement une augmentation des surfaces des films détachés avec l'énergie. Ceci suggère que le phénomène défavorable des défauts {111} sur la propagation latérale de la fracture peut être contrebalancé avec une couche plus épaisse au-dessus de la zone implantée, capable de forcer la fissure à se propager latéralement. Toutefois, dans le cas des faibles fluences, où les défauts sont quasi tous orientés suivant {111}, nous avons observé que même si l'augmentation de l'énergie aidait à améliorer la qualité des détachements, les surfaces des plus grands morceaux de films détachés restaient toujours assez faibles (< 3 cm²). Ainsi, la couche épaisse au-dessus de la zone implantée ne peut favoriser la propagation latérale de la fracture sur de grandes distances qu'en présence d'une certaine proportion des défauts {100}. Nous pensons dans ce cas que ces défauts {100} seraient de sortes de « ponts » permettant de relier les fissures provenant des défauts {111} en évitant ainsi leurs déviations vers la surface. Une étude de la détermination du seuil minimum de densité de défauts {100} nécessaire pour favoriser la propagation parallèle de la fracture sur de longues distances mériterait d'être réalisée en complément de cette étude.

De manière générale, nous pouvons conclure suite aux essais de détachements réalisés avec le Si(100) que, pour pouvoir détacher des films entiers avec de grandes surfaces, il est nécessaire que l'épaisseur de la couche de silicium au-dessus de la zone sursaturée en hydrogène soit supérieure à des épaisseurs de l'ordre de 47 μm , soit que l'énergie d'implantation minimale soit autour de 2 MeV (pour avoir un effet d'auto-raisseur important). Quant à la fluence requise, elle doit être supérieure ou égale à $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$.

I-5 Comparaison entre Si(100) et Si(111)

Si nous venons de voir qu'il faut une fluence aussi élevée que $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ pour obtenir le détachement de grandes surfaces avec le Si(100), ceci n'est pas vrai avec le Si(111). En effet, les précédents travaux de Braley [5] ont montré qu'une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ était déjà suffisante pour permettre le détachement dans le Si(111). De même, s'il faut environ 47 μm d'épaisseur de silicium au-dessus de la zone endommagée pour commencer à avoir un effet d'auto-raisseur important dans le Si(100), cette couche de raidisseur se réduit généralement à environ 30 μm avec le Si(111).

Ainsi, les conditions (fluence et énergie) nécessaires pour obtenir de bons détachements dans le Si(111) sont moins élevées que dans le Si(100). A titre d'exemple, après une implantation à 1.5 MeV avec une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$, Braley a pu détacher avec le Si(111) un film entier de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ avec le Si(111), tandis qu'avec le Si(100) la surface maximale que nous avons pu détacher n'a été que de 0.17 cm^2 , dans la même condition d'implantation. Notons qu'une énergie de 1.5 MeV conduit au détachement d'un film d'environ 30 μm d'épaisseur dans les deux types de Si.

Ces différences de conditions de détachement suivant l'orientation du silicium s'explique principalement par trois paramètres : la rigidité du matériau, l'orientation des défauts et la largeur de la zone endommagée. En effet, le Si(111) a un module d'Young égale à 180 Gpa, contre seulement 130 Gpa pour le Si(100). Ainsi, le fort module d'Young du Si(111) assure à la couche de silicium au-dessus de la zone endommagée une plus forte rigidité, la permettant de mieux supporter le mécanisme de fracture. Au niveau de l'orientation des défauts précurseurs de la fracture, Braley a observé qu'ils s'orientaient préférentiellement suivant $\{111\}$ dans le Si(111), i.e. suivant les plans favorables à la propagation latérale de la fracture dans ce type de silicium, même dans le cas de faibles fluences ($5 - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$). Or, avec le Si(100), nous avons observé qu'il fallait atteindre les $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ de fluence pour pouvoir forcer ces défauts à s'orienter suivant $\{100\}$ dans le Si(100). Enfin, pour une même condition d'implantation, la zone endommagée induite dans le Si(111) est d'environ 1 μm plus étroite que celle induite dans le Si(100). Par exemple, après une implantation à 1.5 MeV avec une fluence de $1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$, des observations XTEM ont révélé une zone de défauts d'environ 2.3 μm dans le Si(111), contre une zone d'environ 3.8 μm dans le Si(100). Nous pensons qu'avec la zone endommagée plus étroite dans le Si(111), l'hydrogène nécessaire à la fracture est facilement collectée, car plus disponible au voisinage des défauts précurseurs de la fracture. Toutefois, cet effet pourrait être partiellement compensé par une diffusion de l'hydrogène moins coûteuse en énergie dans le Si(100), de par ses plans cristallins moins denses que ceux du Si(111). En effet, l'hydrogène diffusera plus facilement dans un matériau si ses plans sont moins denses.

Tous ces avantages que nous venons d'énumérer par rapport au Si(111) comparé au Si(100) sont les raisons pour lesquelles il est plus facile de détacher de grandes surfaces avec le Si(111) qu'avec le Si(100).

II Caractérisation morphologique des surfaces post-fracture

Pendant l'étape de détachement, la fracture peut non seulement dévier jusqu'à la surface et occasionner la casse du film, mais peut également dévier localement dans la zone endommagée lors de son avancement, surtout dans le cas des implantations à haute énergie où la zone endommagée peut s'étaler sur plusieurs micromètres. Toutes ces déviations laissent des marques sur les surfaces nouvellement créées post-fracture. L'état de ces nouvelles surfaces est un paramètre technologique important, car cela peut influencer sur les performances des futurs dispositifs. Par ailleurs, l'étude des surfaces nouvellement créées peut aussi renseigner sur des informations précieuses concernant les mécanismes de propagation de la fracture. Ainsi, dans cette partie nous allons examiner la morphologie des surfaces des films détachés et des négatifs. Les faciès présentés seront exclusivement ceux issus des implantations à 2.5 MeV, car avec cette énergie des films entiers de grandes surfaces ont pu être détachés.

II-1 Aspect macroscopique des faciès de rupture

Dans les parties précédentes, dépendamment de la fluence et de l'énergie, nous avons identifié deux familles de plans de défauts étendus ($\{100\}$ et $\{111\}$) susceptibles de participer à la propagation de la fracture. Nous allons dans cette partie montrer l'influence de ces orientations sur les faciès de rupture. Deux cas de figures seront présentés: un premier cas où les défauts sont majoritairement orientés $\{111\}$ et un deuxième cas où ils sont à la fois orientés $\{111\}$ et $\{100\}$.

Cas de détachement en présence des défauts majoritairement orientés $\{111\}$:

Pour ce cas de figure, nous allons nous intéresser à l'état de surface post-fracture d'un échantillon implanté à 2.5 MeV – 7×10^{16} H/cm². Nous avons vu plus haut dans le paragraphe I-1 qu'avec une fluence de 7×10^{16} H/cm², une très haute température de recuit (800°C) est nécessaire pour le détachement du film, lequel se casse aussi en très petits morceaux lors du processus de détachement. La figure III-12 présente l'état de surface type d'un négatif obtenu avec cette fluence après détachement. On observe sur l'image plusieurs zones homogènes délimitées par des lignes en relief. Ces lignes en relief désordonnées sont les signatures d'une propagation chaotique de la fracture. Elles correspondent aux endroits où la fracture a dévié vers la surface, entraînant la casse du film au cours du détachement. Rappelons que la fluence de 7×10^{16} H/cm² conduit à la formation des défauts étendus majoritairement orientés $\{111\}$. La déviation de la ligne de fracture vers la surface peut donc être une conséquence de la présence de ces défauts. Cette déviation peut aussi être favorisée par un arrêt de la fracture à des endroits où les microfissures ne se sont pas assez développées, comme en témoigne les zones sur la figure où le silicium ne s'est pas détaché.

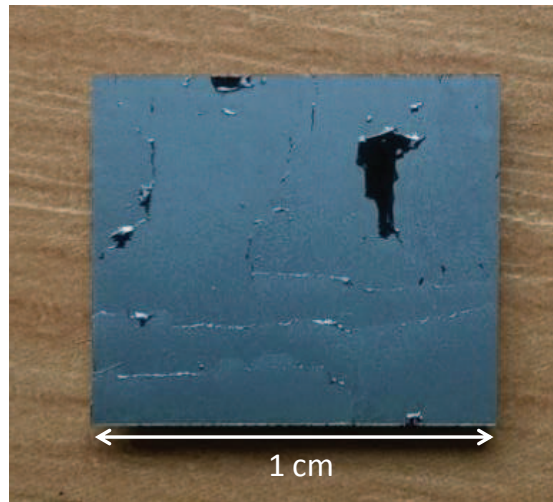


Figure III-12: aspect morphologique du négatif d'un échantillon implanté à 2.5 MeV – 7×10^{16} H/cm² et recuit à 800°C pendant 1 minute

Cas de détachement en présence des défauts orientés {111} et {100}:

Pour ce cas de figure, nous allons nous intéresser à l'état de surface post-fracture d'un échantillon implanté à 2.5 MeV – 3×10^{17} H/cm². Rappelons que cette condition d'implantation est celle ayant conduit au plus grand morceau de film détaché en entier (12 cm²). Sur la figure III-13 on peut observer l'état de surface d'un film détaché et de son négatif.

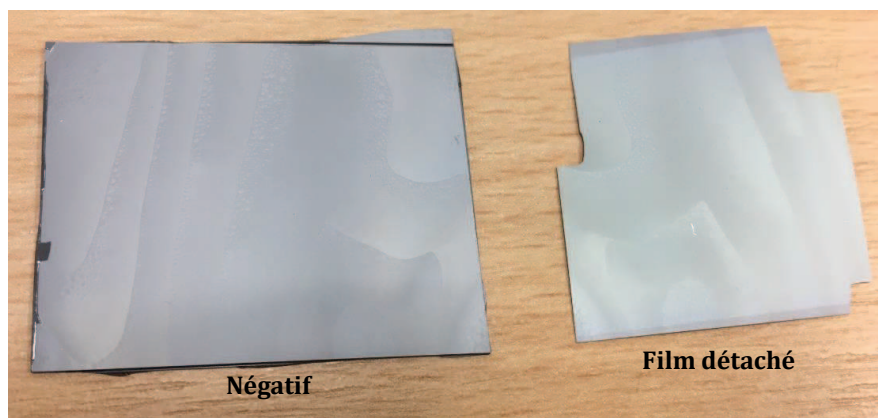


Figure III-13: images des faciès de rupture du film détaché et de son négatif obtenus après implantation à 2.5 MeV – 3×10^{17} H/cm², suivie d'un recuit à 700°C pendant 5 minutes

Le phénomène marquant sur les surfaces post-fracture de la figure III-13 est la présence de plusieurs lignes courbes séparant plusieurs zones, visibles à la fois sur le film détaché et le négatif. Ces lignes courbes sont souvent assimilées dans la littérature aux positions d'arrêt et/ou d'initiation de la ligne de fracture [5], témoignant ainsi d'une propagation par à-coups de celle-ci.

Dans notre cas, des observations faites au microscope optique (voir figure III-14) montrent que chaque ligne courbe sépare de façon systématique une zone homogène et une zone marbrée (voir image du cadre noir de la figure III-14). Comme présenté aussi sur tous les petits inserts de la figure III-14, on constate en zoomant sur les différentes zones marbrées, qu'elles sont constituées de motifs lenticulaires. Ces motifs lenticulaires sont en effet des marques de microfissures s'étant développées avant le détachement du film et indiquent ici les points d'initiation et de reprise de la fracture. La présence de ces motifs sur les bords de l'échantillon nous permet d'intuiter qu'il y a eu plusieurs fronts d'initiation de la fracture, lesquels sont partis des bords (de façon simultanée ?). Nous pensons également que le phénomène d'arrêt et de reprise de la fracture mis en évidence ici est lié à une inhomogénéité de la température locale de l'échantillon. En effet, sur les surfaces post-fracture des échantillons de petites tailles ($\leq 2\text{cm}^2$), nous n'avons observé aucune trace (ligne) d'arrêt de la fracture (surface complètement homogène). Il est donc probable que, pour les échantillons de grandes tailles, les fronts de fracture se soient initiés aux points les plus chauds (les bords), et se soient arrêtées dans des zones plus froides (où les microfissures n'étaient pas assez développées).

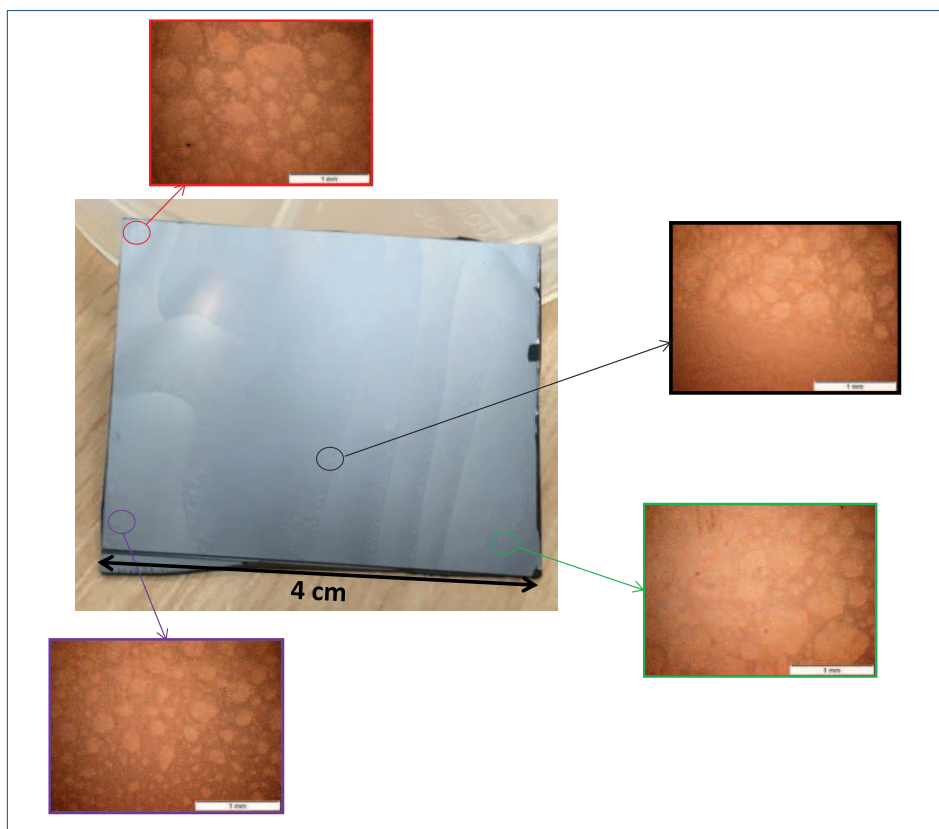


Figure III-14: vue générale post-fracture et zoom sur certaines zones de la surface du négatif présenté sur la figure III-13

II-2 Aspect microscopique et rugosités de surfaces:

Nous venons de présenter l'aspect général à l'échelle macroscopique des faciès de rupture après détachement. Dans le but d'avoir plus d'informations de ces faciès à l'échelle microscopique, des caractérisations faites par MEB et par AFM vont être présentées dans cette partie.

Les images présentées sur la figure III-15 montrent les vue MEB et AFM des états de surfaces des échantillons de Si(100) implantés à 2.5 MeV avec des fluences de 7×10^{16} H/cm² et 2×10^{17} H/cm². La première observation sur ces images est la présence de grains carrés, déjà observées auparavant par Braley [5] avec le Si(100). Cette morphologie semble être propre aux implantations à haute énergie et indique une forte participation à la fois des plans cristallins {100} et {111} du silicium pendant le mécanisme de propagation de la fracture.

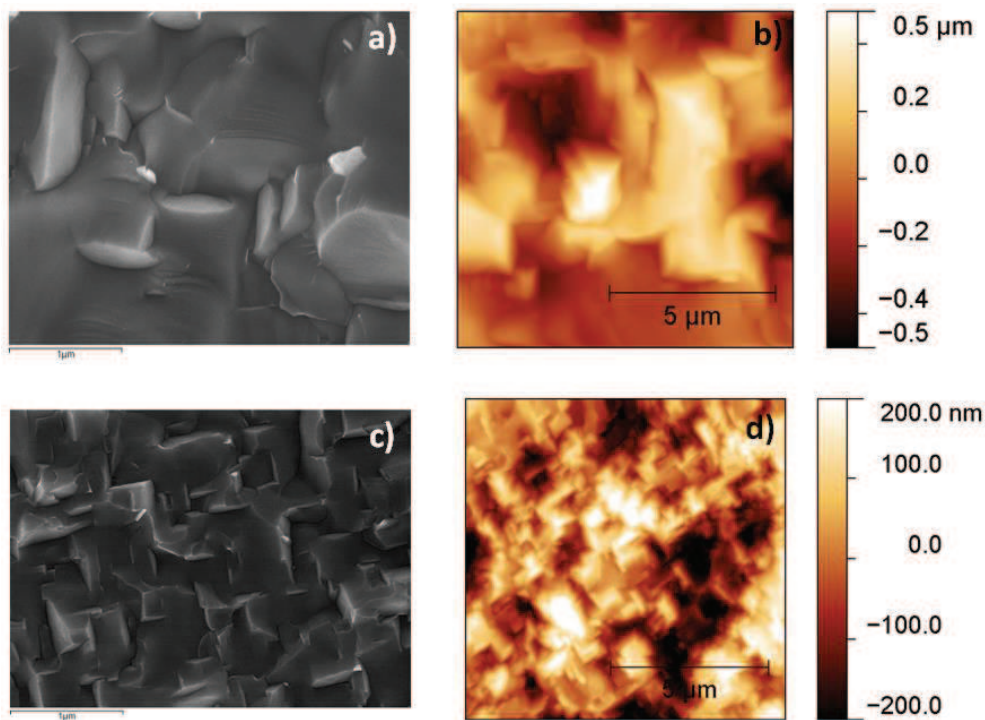


Figure III-15: a) vue MEB et b) vue AFM (scan 10×10 μm) d'une surface post-fracture de Si(100) implanté à 2.5 MeV avec une fluence de 7×10^{16} H/cm² ; c) vue MEB et d) vue AFM (scan 10×10 μm) d'une surface post-fracture de Si(100) implanté à 2.5 MeV avec une fluence de 2×10^{17} H/cm²

On remarque par ailleurs sur la figure III-14 que les grains carrés ont des tailles beaucoup plus grandes dans le cas de la plus faible fluence (7×10^{16} H/cm²) que dans le cas de la fluence la plus élevée (2×10^{17} H/cm²). Ceci peut s'expliquer par la densité de défauts précurseurs de la fracture (platelets) présents dans la zone endommagée. En effet, lorsque la fluence d'hydrogène augmente, la concentration d'hydrogène au Rp augmente aussi, ce qui conduit à la formation de défauts étendus plus denses, i.e. plus rapprochés les uns des autres. Grâce à cette forte densité de défauts, un grand nombre de surfaces va s'ouvrir localement et la fracture se propagera sans grande déviation. En revanche, dans le cas d'une faible fluence, les défauts sont moins denses, et la fracture est obligée de dévier pour retrouver des zones avec des surfaces ouvertes.

La taille des grains observés sur la figure III-15 ont un impact important sur la rugosité de surface. Plus les grains sont grands, plus la rugosité est élevée. Les valeurs de rugosités RMS de surfaces mesurées dans différentes conditions d'implantation sont présentées dans le tableau III-4. Les valeurs obtenues mettent en évidence une tendance bien attendue, i.e. une augmentation de la rugosité lorsque l'énergie augmente ou lorsque la fluence diminue. En effet, une baisse de fluence ou une augmentation d'énergie entraîne une baisse de concentration locale d'hydrogène au Rp, ce qui conduit à la formation de défauts plus dispersés dans la zone endommagée, d'où l'augmentation de la rugosité RMS observée.

Le tableau III-5 présente quelques valeurs de rugosité RMS mesurées par Braley [5] sur des surfaces de Si(111) post-fracture. Notons que dans le cas des énergies de quelques dizaines de keV, la rugosité RMS des surfaces est de l'ordre 5 nm et 10 nm [13].

Energie d'implantation (MeV)	Fluence (H/cm²)	Concentration de H au Rp (H/cm³)	Rugosité RMS post-fracture (nm, ± 5 nm)
1	2×10^{17}	2.1×10^{21}	55
1.5	2×10^{17}	1.3×10^{21}	69
2	2×10^{17}	8.6×10^{20}	73
2.5	7×10^{16}	2.2×10^{20}	210
	1×10^{17}	3.1×10^{20}	190
	2×10^{17}	6.3×10^{20}	103

Tableau III-4: rugosités RMS post-fracture mesurées par AFM dans différentes conditions d'implantation dans le Si(100)

Energie d'implantation (MeV)	Fluence (H/cm²)	Concentration de H au Rp (H/cm³)	Rugosité RMS post-fracture (nm, ± 5 nm)
1.5	7×10^{16}	4.6×10^{20}	55
	1×10^{17}	6.6×10^{20}	54
2.0	7×10^{16}	3.0×10^{20}	82

Tableau III-5: rugosités RMS post-fracture mesurées par Braley dans le Si(111) [5]

III Fabrication des cellules solaires sur substrats ultra-minces détachés

Après avoir identifié les conditions d'implantations permettant de détacher des films entiers sur de grandes surfaces, nous avons voulu valider la qualité de nos films pour des applications photovoltaïques. Dans cette partie, nous allons donc présenter les cellules solaires réalisées à base des films détachés plus haut. Nous allons présenter entre autre, l'architecture des cellules fabriquées, le protocole de fabrication, et les performances photovoltaïques mesurées.

III-I Architecture et procédé de fabrication

- **Architecture: cellules à homojonctions de type N/P/P+**

De manière à nous rapprocher d'une application industrielle standard, nous avons réalisé des cellules à homojonctions simples, avec une structure de type N/P/P⁺, comme présentée sur la figure III-16. Cette structure très simplifiée, est similaire à celle des cellules conventionnelles industrielles produites à base de silicium cristallin [14], et a pour principal avantage un coût de fabrication faible, comparé aux structures de type PERL (pour Passivated Emitter, Rear Locally-diffused [15] ou de type HIT (pour Heterojonction with Intrinsic Thin layer) [16], qui fournissent de meilleurs rendements mais qui sont très coûteuses.

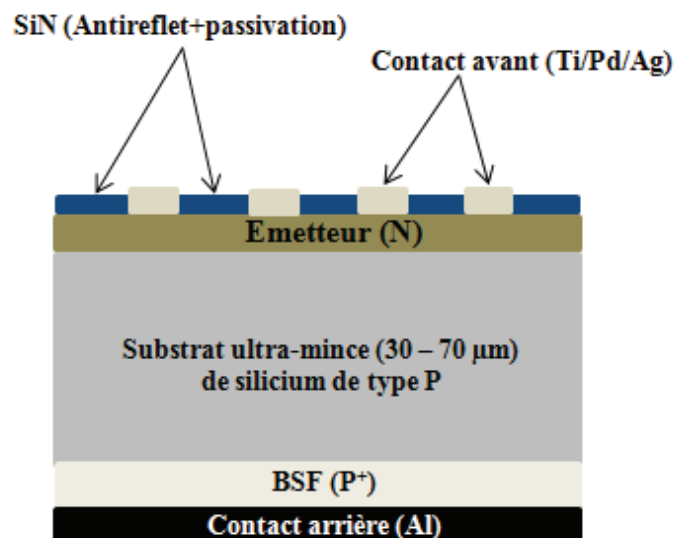


Figure III-16: schéma des cellules à homojonctions réalisées dans cette étude. Sur la figure, « BSF » signifie « Back Surface Field, pour champ électrique arrière en français »

- **Procédé de fabrication:**

Les cellules ont été fabriquées au laboratoire iCUBE à Strasbourg, suivant le protocole détaillé suivant:

- Pour commencer, les substrats ont été nettoyés par un procédé standard dit RCA, tel que décrit en annexe.

- Après l'étape de nettoyage, le champ électrique arrière appelé « BSF », pour Back Surface Field en anglais, a été réalisé au moyen d'une évaporation sous vide de 500 nm d'une couche d'aluminium (Al) sur la face arrière des échantillons. L'évaporation a été suivie d'un recuit de 850°C pendant 45 minutes des échantillons dans un four carbolite sous atmosphère d'argon (N_2). Le recuit permet la diffusion de l'aluminium depuis la couche déposée vers le silicium pour former le BSF. Celui-ci permet de créer une barrière de potentiel sur la face arrière de la cellule, ce qui assure une passivation arrière. En effet, la barrière de potentiel induite tend à confiner les porteurs dans la base, lesquels sont donc tenus à l'écart de la face arrière réduisant ainsi les recombinaisons en face arrière [14].

Après recuit, la couche d'aluminium restante sur la face arrière des échantillons a été enlevée dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) à 5%, sous ultrason pendant 3 minutes.

- La jonction NP a ensuite été réalisée sur la face avant par une étape de diffusion avec une source de phosphore P 509: celle-ci a été déposée par « spin-coating » sur la face avant des échantillons, ce qui a été suivi par un léger recuit des échantillons dans une étuve à une température de 80°C pendant 5 minutes, puis à 210°C pendant 10 minutes. Cette étape de séchage sert à former du verre de phosphore à la surface des échantillons. Après formation de ce verre, les échantillons ont été recuits dans un four carbolite de diffusion à une température de 850°C pendant 20 minutes sous atmosphère d'azote (N_2). Ce recuit favorise la diffusion du phosphore depuis la couche de verre déposée vers le silicium, ce qui conduit à la formation de l'émetteur. Pour enlever le verre restant, les échantillons ont été trempés dans un bain d'HF 5% pendant 5 minutes, puis dans un bain de Piranha (composé de 70% d'acide sulfurique et de 30% d'eau oxygénée) pendant 10 minutes, puis de nouveau dans un bain HF 5% pendant 2 minutes. Le processus a été ensuite répété jusqu'à l'obtention d'une face avant hydrophobe.

- L'étape de réalisation de la jonction NP a été suivie par l'étape de dépôt des contacts métalliques faces avant et arrière. Le premier dépôt a été celui de la face arrière, qui s'est fait par une évaporation sous vide de 1 μm d'aluminium pleine plaque sur les faces arrières des échantillons. Pour les contacts face avant, des masques ont été collés sur les faces avant des échantillons, et du titane (Ti), du palladium (Pd) et de l'argent (Ag), d'épaisseurs respectives de 50 nm, 50 nm et 1 μm ont été successivement évaporés au travers des masques.

- Les contacts métalliques ainsi réalisés, les échantillons ont été ensuite nettoyés avec de l'acétone, avant d'être placés dans un réacteur PECVD où une couche antireflet SiN de 75 nm d'épaisseur a été déposée à 400°C sur la face avant. On obtient alors une couche bleu-foncé, qui permet d'assurer une faible réflectivité en avant et une bonne passivation. Après cette étape de dépôt, les échantillons sont à présent des cellules.

Les cellules ainsi obtenues ont par la suite subi un recuit de 375°C pendant 30 minutes dans un four à tube, contenant du N_2 (90%) et de l' H_2 (10%). Ce type de recuit appelé « formig gas annealing, en anglais » [17], permet d'incorporer de l'hydrogène dans la couche antireflet de la cellule, afin d'améliorer les qualités de passivation de l'interface couche antireflet-émetteur. Par ailleurs, il permet aussi d'assurer un bon contact entre les métaux et la couche active de silicium. Après cette dernière

étape de recuit, les bords des cellules ont été découpés, ce qui nous a permis d'avoir des cellules de formes régulières, mais surtout a permis l'ouverture de la jonction NP sur les côtés de la cellule. Après la découpe, les échantillons ont été nettoyés respectivement dans les solutions de trichloréthylène, d'acétone, de méthanol et d'isopropanol (pendant 10 minutes dans chaque bain). Cette étape de nettoyage a marqué la fin de la fabrication de nos cellules, lesquelles ont ensuite été caractérisées (24h après leur découpe) par les deux techniques de mesures décrites dans le chapitre II (partie V).

III-2 Résultats et discussions

Dans cette partie, les courbes I(V) mesurées, ainsi que les paramètres PV extraits de ces courbes seront présentés et discutés. Nous présenterons uniquement les cellules réalisées avec les films épais de 47.0 μm et 67.5 μm , lesquels sont issus des implantations à 2 MeV et à 2.5 MeV avec des fluences de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ et $3 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Rappelons que ces conditions d'implantation sont celles ayant permis le détachement des films autoportés de grandes surfaces. Seuls ces films de grandes surfaces ont pu supporter tout le processus de fabrication des cellules jusqu'à la fin sans se casser. En ce qui concerne la référence, une telle cellule a été réalisée sur un substrat mère épais de 780 μm , n'ayant subi ni implantation ni recuit.

Il est aussi important de noter que les films et le substrat de référence sur lesquels ont été réalisées les cellules proviennent d'une plaque de Si(100) de type Czochralski dopé p, avec une résistivité comprise entre 15 et 20 $\Omega\cdot\text{cm}$, i.e. un niveau de dopage compris entre $6 - 8 \times 10^{14} \text{ Bore/cm}^3$.

La figure III-17 présente les courbes courant-tension des cellules et le tableau III-6 résume les paramètres photovoltaïques extraits à partir de ces courbes.

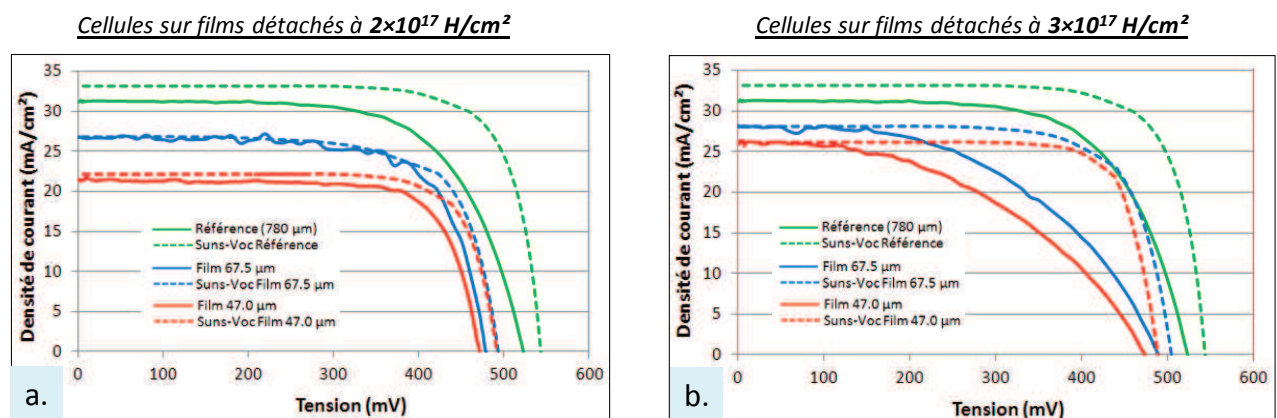


Figure III-17: courbes courant-tension sous éclairage normal (en trait plein) et par Suns-Voc (en pointillé) des cellules à base de substrats ultra-minces épais de 67.5 μm et 47.0 μm , détachés avec une fluence de (a) $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ et (b) $3 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$

Substrat	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
Substrat 780 μm (référence)	31.22	522 543	66.13 76.4	10.79 13.77
Film 67.5 μm (2×10^{17} H/cm ²)	26.84	478 493	71 71	9.1 9.4
Film 47.0 μm (2×10^{17} H/cm ²)	22.23	473 492	72.43 75.50	7.6 8.2
Film 67.5 μm (3×10^{17} H/cm ²)	28.13	489 504	49.44 71.60	6.8 10.74
Film 47.0 μm (3×10^{17} H/cm ²)	26.23	474 489	45 77.10	5.6 9.88

Tableau III-6: paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques courant-tension des cellules présentées sur la figure III-17. Les valeurs en noir sont celles obtenues sous éclairage normal et les valeurs en rouge sont celles obtenues par Suns- V_{OC}

Discussion:

- Cellules sur films détachés avec la fluence de 2×10^{17} H/cm²

Si on compare dans un premier temps les cellules obtenues à base des films détachés avec une fluence de 2×10^{17} H/cm² (figure III-17.a), on observe de façon générale une baisse de performances des cellules à mesure que l'épaisseur des substrats décroît. On observe par exemple sous éclairage normal que, la cellule référence avec le substrat de 780 μm a un rendement de 10.79 %, lequel chute à 9.1% avec le film de 67.5 μm , et chute davantage à 7.6 % avec le film de 47 μm . Cette baisse de rendement avec l'épaisseur est un phénomène tout à fait normal, car plus l'épaisseur de la couche active est faible, moins elle absorbe de photons. Toutefois, même si on observe une baisse de rendement avec les films détachés, on constate néanmoins que la différence de rendement entre la cellule référence et celle issue du film de 67.5 μm n'est qu'égale à 1.7 %. Ceci nous permet dans un premier temps de confirmer que le procédé standard que nous avons utilisé pour fabriquer nos cellules, à la base conçu pour des substrats de silicium épais, est bien adapté à nos films minces autoportés.

Par ailleurs, en restant toujours dans le cas des cellules issues des films détachés avec une fluence de 2×10^{17} H/cm², on observe que, les pseudos performances obtenues par Suns-Voc en négligeant les résistances séries, présentent les mêmes tendances que sous illumination normale, i.e. une baisse de performances à mesure que l'épaisseur baisse. Cependant, si en éliminant les résistances séries, on observe une nette amélioration du pseudo rendement de la cellule référence (gain d'environ 3%), on observe à l'inverse pas d'amélioration significative avec les cellules à base des films minces (gain de moins de 1%). Ceci suggère que les baisses de rendements observées sous éclairage normal avec les cellules sur films minces, sont plus liées à la qualité des films plutôt qu'au procédé de fabrication des cellules. En effet, après détachement, les films ont directement été utilisés pour réaliser les cellules, sans aucun traitement (passivation) préalable des surfaces. Or, comme nous le verrons dans le prochain chapitre lors de la caractérisation des défauts par microscopie électronique à transmission, après détachement, une partie de défauts d'implantations (défauts ponctuels et étendus) reste à la

surface arrière du film détaché (dans les deux derniers μm environ). Il est donc probable que ces défauts résiduels restés en surface arrière des cellules aient favorisé la recombinaison des porteurs de charges en face arrière, ce qui a eu pour conséquence une baisse de rendement.

- **Cellules sur films détachés avec la fluence de $3 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$**

Si on compare à présent les cellules obtenues à base des films détachés avec une fluence de $3 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ (figure III-17.b), on observe tout comme dans le cas de la fluence de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$, une baisse de rendement à mesure que l'épaisseur du substrat est faible. On observe par ailleurs, sous illumination normale, que les cellules présentent de très mauvais facteurs de forme, se traduisant par de très faibles rendements (6.8% pour le film de $67.5 \mu\text{m}$ et 5.6% pour le film de $47 \mu\text{m}$). Cependant, en regardant les mesures obtenues en négligeant les résistances séries par Suns-Voc, on observe que ces cellules présentent des performances semblables voir même supérieures à celles obtenues dans le cas de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Ceci suggère que les mauvais facteurs de forme observés sous illumination normale sont probablement plus liés au procédé de fabrication plutôt qu'à la qualité des films. Il se justifie davantage par les valeurs des courants de court-circuit obtenus, lesquels sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le cas de la fluence de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$.

Ainsi, les meilleurs rendements obtenus avec nos films minces sont de 9.1% sous illumination normale et de 10.74% par Suns-Voc. Ces rendements ont été obtenus sur des films de $67.5 \mu\text{m}$ détachés respectivement avec une fluence de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ et $3 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Ces résultats ont permis de démontrer que les films minces autoportés détachés par implantation d'hydrogène à haute énergie ont des propriétés électriques compatibles avec les applications photovoltaïques. De plus, ces rendements ont été obtenus sur des films n'ayant subi aucun traitement de surface, i.e. sur des films contenant beaucoup de défauts en surface arrière. Il est donc possible d'augmenter ces rendements si un traitement de surface adapté est préalablement réalisé sur les films avant la fabrication des cellules.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps étudié l'influence des paramètres tels que la température de recuit, la fluence et l'énergie d'implantation sur le mécanisme de propagation de la fracture dans le silicium après implantation à haute énergie, i.e. entre 1 et 3 MeV.

Nous avons montré qu'avec une fluence de 7×10^{16} H/cm² initialement identifiée comme conduisant à un régime de cloquage, il est possible de passer à un régime de détachement en faisant des recuits à des hautes températures et avec des cinétiques de montée en température rapide. En effet, nous avons observé qu'avec cette fluence, si des recuits à des températures comprises entre 600 et 700°C conduisent au cloquage et aux exfoliations locales du substrat, un recuit à 800°C conduit au détachement d'un film mince autoporté. Pour comprendre l'origine de cette transition de régime, nous avons fait une étude macroscopique sur les cloques et les exfoliations locales en surface des substrats cloqués et nous avons proposé un phénomène de mise en pression simultanée et rapide d'un plus grand nombre de cavités à mesure que la température augmente. Pour la température de 800°C, la forte pression interne des cavités a favorisé l'interaction entre leurs champs de contraintes, ce qui a permis d'abaisser le seuil énergétique à franchir pour l'ouverture de nouvelles surfaces, entraînant ainsi la coalescence massive des cavités, d'où une propagation latérale de la fracture. En revanche, dans le cas de plus faibles températures (600 et 700°C), la faible interaction entre les cavités a plutôt conduit à une croissance individuelle de chaque cavité, ce qui a favorisé la croissance verticale. Cependant malgré que des détachements aient pu se faire avec une fluence de 7×10^{16} H/cm², les surfaces détachées se sont révélées très petites (inférieures à 0.25 cm²). Pour augmenter les surfaces des films pouvant être détachés, nous avons exploré d'autres paramètres tels que la fluence et l'énergie d'implantation. En explorant ces paramètres, nous avons identifié une gamme de fluence nécessaire pour détacher des films de grandes surfaces se situant entre $2 - 3 \times 10^{17}$ H/cm², tandis que l'énergie minimale doit être de l'ordre de 2 MeV. Cette énergie correspond à une profondeur d'implantation d'environ 47 µm. Ceci stipule donc que la couche de silicium au-dessus de la zone sursaturée en hydrogène doit au moins avoir une épaisseur de l'ordre de 47 µm, pour supporter la propagation de la fracture. Par ailleurs, la morphologie des faciès de rupture a révélé que dans nos conditions d'implantations, la propagation de la fracture se fait par à-coups, i.e. avec une succession d'interruptions et de reprises de l'avancée du front de fracture.

Après avoir identifié les conditions d'implantation les plus favorables pour des détachements de grandes surfaces, nous avons par la suite voulu évaluer les propriétés électriques de nos films. Pour cela, sur les films détachés, nous avons fabriqué des cellules solaires à homojonction, de structure assez simple, de type N/P/P⁺. Les meilleurs rendements obtenus ont été de 9.1% sous illumination normale et de 10.74% par Suns-Voc. Nous avons ainsi montré que les films autoportés détachés par implantation d'hydrogène à haute énergie ont des propriétés électriques compatibles avec les applications photovoltaïques.

Toutefois, les performances des cellules sur films minces détachés ont été un peu plus faible que celles obtenues avec la cellule sur le substrat référence n'ayant subi aucun traitement d'implantation. Dans le prochain chapitre, consacré à la caractérisation de la zone de défauts induite par l'implantation, nous chercherons à voir si cette baisse de performances est en partie liée à des défauts d'implantations restés dans le film après détachement. En effet, après l'étape de détachement, les films ont été utilisés tels quels pour la fabrication des cellules, i.e. sans aucun traitement préalable de décapage de surface.

Références bibliographiques

- [1] H. Assaf et E. Ntsoenzok, Transfer of thin silicon layers by MeV hydrogen implantation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 240, 183–187 (2005)
- [2] F. Henley, S. Kang, Z. Liu, L. Tian, J. Wang, and Y. Chow, “Kerf-free 20-150 μ m c-Si wafering for thin PV manufacturing,” in proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg in Germany (2009)
- [3] F. Henley, S. Kang, A. Brailove, A. Fujisaka, Kerf-Free Wafering for High-Volume, High-Efficiency c-Si Cell, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition
- [4] C. Braley, F. Mazen, A. Tauzin, F. Rieutord, C. Deguet, and E. Ntsoenzok, Si exfoliation by MeV proton implantation, Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. B 277, 93 (2012)
- [5] C. Braley, Détachement des couches minces de silicium autoportées par implantation d’hydrogène à haute énergies pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l’université d’Orléans, CEA-LETI et CNRS-CEMHTI (2013)
- [6] H. Tada, P.C. Paris, et G.C. Irwin, The stress analysis of cracks handbook, ASME, New York (2000)
- [7] B.S. Li, Z.G. Wang, Y.Y. Du, K.F. Wei, C.F. Yao, M.H. Cui, Y.F. Li, H.P. Zhu, Effect of implantation temperature on exfoliation of H₂⁺- implanted Si, Vacuum 109, 1-7 (2014)
- [8] Jean-Daniel Penot, Damien Massy, François Rieutord, Frederic Mazen, Shay Reboh, Florence Madeira, Luciana Capello, Didier Landru, and Oleg Kononchuk, Development of microcracks in hydrogen-implanted silicon substrates, J. Appl. Phys. 114, 123513 (2013)
- [9] S. Personnic, K. K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, N. Cherkashin, A. Claverie, R. Fortunier, H. Klocker, Impact of the transient formation of molecular hydrogen on the microcrack nucleation and evolution in H-implanted Si (001), J. Appl. Phys. 103, 023508 (2008)
- [10] T. L. Anderson, Fracture Mechanics Fundamentals and Applications, Third Ed., CRC Press, Boca Raton, (2005)
- [11] N. Cherkashin, S. Reboh, A. Lubk, M. J. Hytch, and A. Claverie, Strain in Hydrogen Implanted Si Investigated Using Dark-Field Electron Holography, Applied Physics Express, 6, 1–4 (2013)
- [12] M. Bruel, B. Aspar, and A. J. Auberton-Herve, Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding, Jpn. J. appl. Phys., 36, 1636-1641 (1997)
- [13] P. E. Acosta Alba, Influence of Smart CutTM technological steps on thickness uniformity of SOI wafers : Multi-Scale approach, Thèse de doctorat, Université de Toulouse
- [14] M. A. Green, Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements, Semicond. Sci. Technol. 8, 1 (1993)

- [15] J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, and M. A. Green, Twenty four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3636 (1995)
- [16] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, 24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer, *IEEE J. of Photo.*, Vol. 4, No. 1 (2014)
- [17] S. K. Dhungel, J. Yoo, K. Kim, B. Karunagaran, H. Sunwoo, D. Mangalaraj, J. Yi, Effect of pressure on surface passivation of silicon solar cell by forming gas annealing, *Materials Science in Semiconductor Processing* (7) 427–431(2004)

Chapitre IV: Caractérisation de la zone de défauts induite dans le silicium par l'implantation d'hydrogène.....112

I	Identification et évolution des complexes hydrogénés.....	113
I-1	Configurations chimiques post-implantations.....	114
I-2	Evolution thermique des configurations des complexes hydrogénés.....	116
II	Analyse morphologique de la zone endommagée.....	120
II-1	Largeur de la zone de défauts post-implantation.....	120
II-2	Evolution de la zone de défauts avec la température.....	121
III	Géométrie et distribution spatiale des défauts étendus.....	124
III-1	Nature des défauts étendus aux températures de recuits < 400°C.....	124
III-2	Nature des défauts étendus aux températures de recuits ≥ 400°C	125
III-3	Récapitulatif sur l'évolution des défauts étendus et discussion.....	128
IV	Cinétiques de croissances des défauts étendus.....	130
IV-1	Evolution des rayons moyens avec la température.....	131
IV-2	Energie d'activation de croissance des défauts étendus.....	131
V	Position et propagation de la ligne de fracture.....	134
VI	Modèle de croissance des défauts étendus jusqu'à la propagation de la fracture après implantation à hautes énergies.....	136
	<i>Conclusion du chapitre.....</i>	<i>138</i>
	<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>140</i>

Ce chapitre est dédié à l'étude détaillée de la zone de défauts induite par l'implantation d'hydrogène dans le silicium à haute énergie. En effet, si dans le chapitre précédent nous avons montré l'effet de la fluence et de l'énergie sur l'orientation des défauts précurseurs de la fracture, qui eux avaient un impact direct sur la qualité de détachement, nous en savons très peu sur les mécanismes impliqués dans la croissance de ces défauts vers la fracture. Dans la littérature, de nombreuses études ont permis de décrire et comprendre les différents mécanismes impliqués dans le développement des défauts hydrogénés dans le cas des implantations avec de basses énergies. Un article de revue de Terrault sur les progrès de la compréhension fondamentale de ces mécanismes regroupe les principaux résultats du domaine [1]. Cependant, à ce jour, aucune étude systématique de l'évolution des défauts d'hydrogénés similaire à celles réalisées à faibles énergies n'a été faite dans cette gamme d'énergie. Le but de ce chapitre est donc de déterminer quelle est la nature des défauts post implantation d'hydrogène dans la gamme des MeV, quelle est leur distribution spatiale, et quelles sont les mécanismes impliqués dans leur développement jusqu'à la fracture. Ces résultats seront comparés et discutés avec les mécanismes identifiés dans le cas des implantations avec des énergies plus faibles.

La première partie sera consacrée à l'identification des configurations chimiques de l'hydrogène après implantation à haute énergie et à leur évolution avec la température. Dans un second temps, nous étudierons la morphologie de la zone de défauts. Ensuite, nous nous intéresserons à la distribution spatiale des défauts au sein de cette zone de défauts et à leur morphologie. Finalement, une étude statistique se fera sur la population des défauts afin d'évaluer l'énergie d'activation associée aux mécanismes pilotant leur développement.

I Identification et évolution des complexes hydrogénés

Cette partie est basée sur l'identification par spectroscopie infrarouge des configurations chimiques de l'hydrogène après implantations et à leur évolution avec la température de recuit. Les échantillons étudiés ont été implantés suivant les trois couples {énergie – fluence} suivants : {1 MeV - 7×10^{16} H/cm²} ; {1 MeV - 2×10^{17} H/cm²} et {2.5 MeV - 2×10^{17} H/cm²}. Dans ce qui va suivre, le premier couple sera appelé « implantation de type A », le deuxième « implantation de type B » et le troisième « implantation de type C ». Le choix de ces couples est lié au fait que, 1 MeV est la plus faible énergie que nous avons étudiée et 2.5 MeV est la plus grande. De même, la fluence de 7×10^{16} H/cm² est la fluence minimale de détachement, tandis que la fluence de 2×10^{17} H/cm² est celle à partir de laquelle nous avons pu détacher des films entiers de grandes tailles. Ainsi, ces couples d'implantations nous permettront de faire une étude complète sur l'ensemble de la gamme énergie – fluence utilisée pour nos essais de détachements. Par ailleurs, il est important de rappeler que même si la spectroscopie infrarouge est une technique qui a fait ses preuves pour l'analyse des complexes hydrogénés dans le silicium, elle ne permet cependant pas de détecter les molécules de H₂ éventuellement formées.

I-1 Configurations chimiques post-implantations

Les spectres obtenus post-implantations dans les trois conditions d'implantation étudiées sont présentés sur la figure IV-1. On constate *de facto* sur cette figure que la forme de spectres dépend fortement des conditions d'implantation. Si on s'intéresse dans un premier temps au spectre correspondant à l'implantation de type B ($1\text{ MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$), on se rend compte qu'il est très semblable à ceux généralement observés après les implantations aux basses énergies et à température ambiante [2, 3] (cf. chapitre I, § III-3). On y observe que l'hydrogène est majoritairement lié à des multi-lacunes partiellement saturées (V_2H , V_2H_2), situées pour la plupart aux faibles nombres d'ondes ($< 2065 \text{ cm}^{-1}$). On observe également une interaction de l'hydrogène avec les complexes mono-lacunaires partiellement ou totalement saturés (VH_3 et VH_4) et les surfaces internes (Si-H , Si-H_2), dont les intensités restent toutefois nettement inférieures aux intensités des espèces multi-lacunaires.

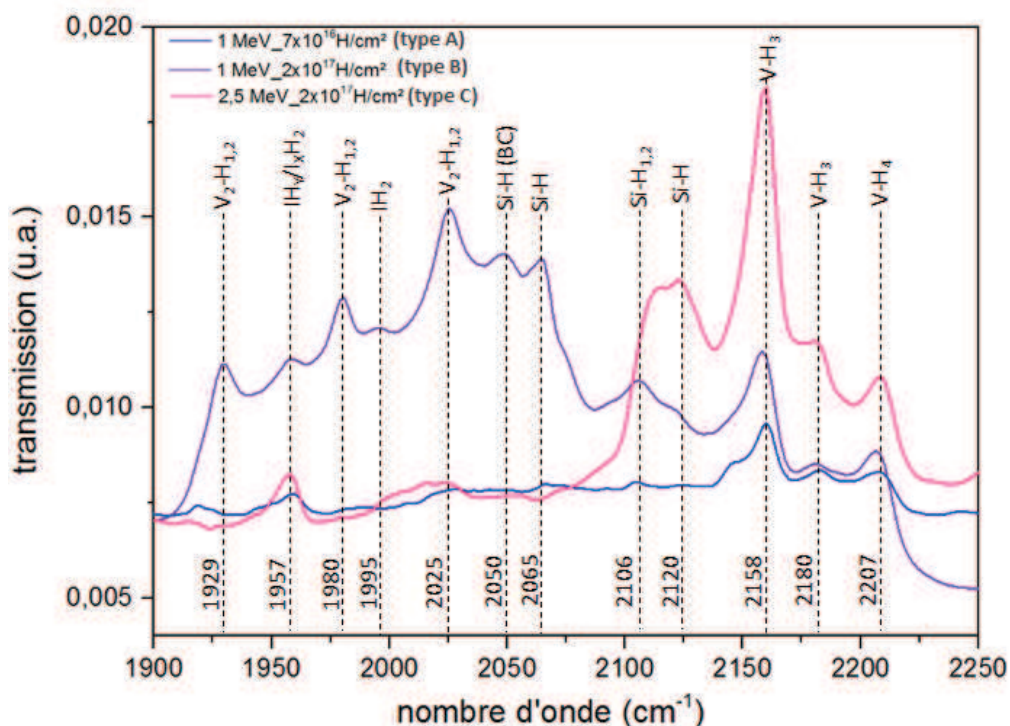


Figure IV-1: spectres infrarouges mesurés après les implantations suivants: { $1 \text{ MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$, en bleu } ; { $1 \text{ MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$, en violet } et { $2,5 \text{ MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$, en rose }

En ce qui concerne les spectres correspondants aux implantations de type A et C, on se rend compte que contrairement au spectre de type B, ces derniers sont très différents des spectres observés aux basses énergies d'implantations. Les principales contributions observées sont celles des espèces mono-lacunaires (VH_3 et VH_4) et quelques surfaces internes (Si-H et Si-H_2), tandis qu'aucune contribution de d'espèces multi-lacunaires n'est observée.

Dans la littérature, la forte contribution des espèces multi-lacunaires observées post-implantations est un paramètre indiquant que la température de l'échantillon est restée modérée ($< 130^\circ\text{C}$) pendant la phase d'implantation [4]. En revanche, l'absence de ces espèces est généralement attribuée à un échauffement important de l'échantillon ($> 150^\circ\text{C}$) pendant l'implantation, qui conduit à un léger recuit

dynamique, ayant pour conséquence le mûrissement de certains défauts, en l'occurrence les espèces multi-lacunaires [4, 5]. Afin de vérifier si ce phénomène de recuit dynamique est à l'origine des différences observées sur nos spectres post-implantations, nous avons voulu vérifier certains paramètres d'implantation tels que le flux ou le courant du faisceau d'implantation ayant été appliqué pendant nos différentes implantations. En effet, le courant d'implantation est lié au flux d'ions atteignant la surface de l'échantillon, qui lui a un impact sur la température de l'échantillon. Ainsi, au cours de l'implantation, l'échauffement de l'échantillon sera d'autant plus important, avec un courant d'autant plus élevé, que le flux d'ions arrivant sur l'échantillon sera élevé.

Le tableau IV-1 présente les flux d'ions et les conditions de refroidissement de nos différentes implantations. Il est important de préciser que l'accélérateur utilisé dans cette étude ne nous permettait pas de mesurer en temps réel la température des échantillons pendant l'implantation.

Implantations	Système de refroidissement	Flux moyen d'ions	Durée d'implantation
1MeV – 7×10^{16} H/cm ² (A)	Non refroidi	3.0×10^{12} at/cm ² /s	6.5h
1MeV – 2×10^{17} H/cm ² (B)	Eau 18°C	3.0×10^{12} at/cm ² /s	20.0h
2.5MeV – 2×10^{17} H/cm ² (C)	Eau 18°C	4.6×10^{12} at/cm ² /s	10.0h

Tableau IV-1: paramètres des faisceaux d'implantations et système de refroidissement appliqué pendant les implantations de type A, B et C.

D'après le tableau IV-I, on se rend compte que les paramètres d'implantation ont été différents d'une condition d'implantation à une autre. Au niveau du flux moyen d'ions, il a été plus important dans l'implantation de type C que celui appliqué aux implantations de types A et B. Concernant le refroidissement, le porte échantillon a été refroidi par circulation d'eau au cours des implantations B et C, tandis qu'aucune sorte de refroidissement n'a été effectuée pendant l'implantation A.

Ainsi, en toute logique, nous pensons que l'implantation de type B est celle pour laquelle l'échauffement de l'échantillon a été le moins important, car plus faible flux d'ions et refroidissement du porte échantillon par circulation d'eau. Quant à l'implantation de type A, même si son flux d'ions a été identique à celui de l'implantation B, il est clair qu'elle a engendrée un échauffement de l'échantillon un peu plus importante que dans le de B, car le porte échantillon n'a pas subi de refroidissement. Enfin, compte tenu du plus fort flux d'ions appliqué pendant l'implantation de type C, nous pensons qu'elle est celle ayant conduit à un plus fort échauffement de l'échantillon, car même s'il y a eu un refroidissement par circulation d'eau durant cette implantation, elle se fait à travers le porte échantillon et non directement sur l'échantillon.

Suite aux observations faites dans le tableau IV-I, nous pouvons conclure que l'absence des espèces multi-lacunaires observée sur les spectres infrarouge correspondants aux implantations A et C, est probablement une conséquence d'un recuit dynamique pendant l'implantation. De plus, sur la figure IV-1, la forte contribution des complexes mono-lacunaires VH₃ situés à 2158 cm⁻¹ et des surfaces internes (Si-H, Si-H₂) situées à 2106 et 2120 cm⁻¹ dans le cas de l'implantation de type C, confirme bien d'un échauffement assez important de l'échantillon au cours de cette implantation. En effet, les pics associés à ces défauts ne s'intensifient généralement que sous recuit thermique.

Nous venons donc d'identifier les différentes configurations de l'hydrogène après implantation dans trois conditions d'implantations à haute énergie: nous avons vu que la température d'implantation peut fortement influencer sur la nature et le développement des défauts créés pendant l'implantation. Toutefois, lorsque la température de l'échantillon reste modérée pendant la phase d'implantation (implantation de type B), l'hydrogène implanté se met dans les mêmes configurations que dans le cas des implantations à plus faibles énergies.

I-2 Evolution thermique des configurations des complexes hydrogénés

Après avoir identifié les configurations de l'hydrogène post-implantations, nous allons à présent suivre leurs différentes évolutions sous recuit thermique. Ces évolutions nous permettront d'identifier quels types de défauts sont les plus impliqués dans le mécanisme de propagation de la fracture dans nos conditions. Les trois mêmes conditions d'implantations présentées dans la partie précédente ont été considérées dans cette partie. Les échantillons implantés ont été recuits à différentes températures, soit à 300°C, 465°C, 500°C et 550°C, avec un temps de recuit de 30 minutes pour chacune des températures. Notons ici que les recuits sont non cumulés, i.e. un échantillon différent a été utilisé pour chaque température. Le temps de recuit de 30 minutes a été fixé car des temps plus longs ne conduisent pas à une évolution majeure des configurations de l'hydrogène (voir figure IV-2). Ce temps nous permet donc d'identifier toutes les configurations possibles à une température donnée. Il est aussi nécessaire de préciser que pendant les recuits à 550°C, la fracture s'est produite avec les échantillons implantés à 2×10^{17} H/cm² et seul l'échantillon implanté à 7×10^{16} H/cm² ne s'est pas détaché. Ainsi, pour la température de 550°C, seul le spectre correspondant à l'implantation de type A sera présenté.

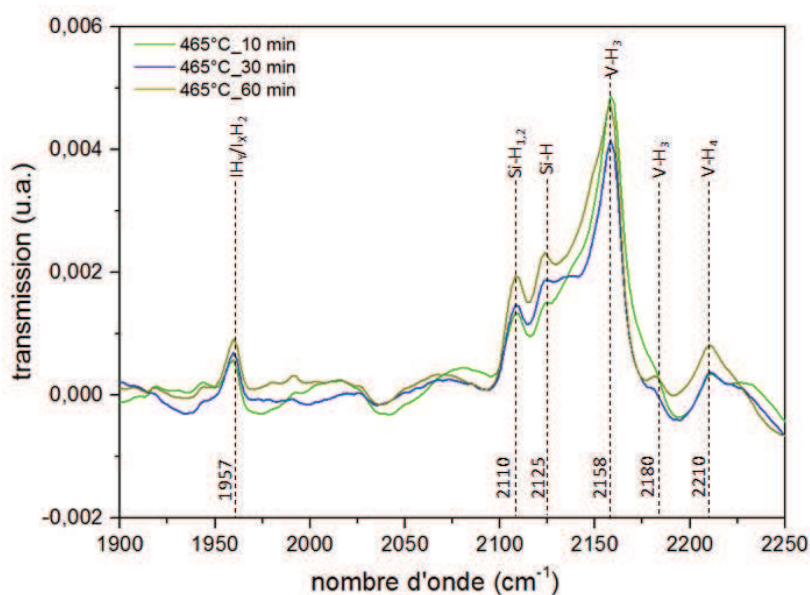


Figure IV-2: spectres infrarouges mesurés sur trois échantillons implantés à 1 MeV – 7×10^{16} H/cm² (implantation de type A) et recuit à 465°C pendant 10 min (vert), 30 min (bleu) et 60 min (jaune foncé)

Les évolutions en température des spectres sont présentées sur les figures IV-3 et IV-4. La figure IV-3 montre les évolutions dans le cas des implantations à 1 MeV avec des fluences de 7×10^{16} H/cm² (en pointillé) et 2×10^{17} H/cm² (en trait plein), tandis que la figure IV-4 montre celles dans le cas de l'implantation à 2.5 MeV avec une fluence de 2×10^{17} H/cm².

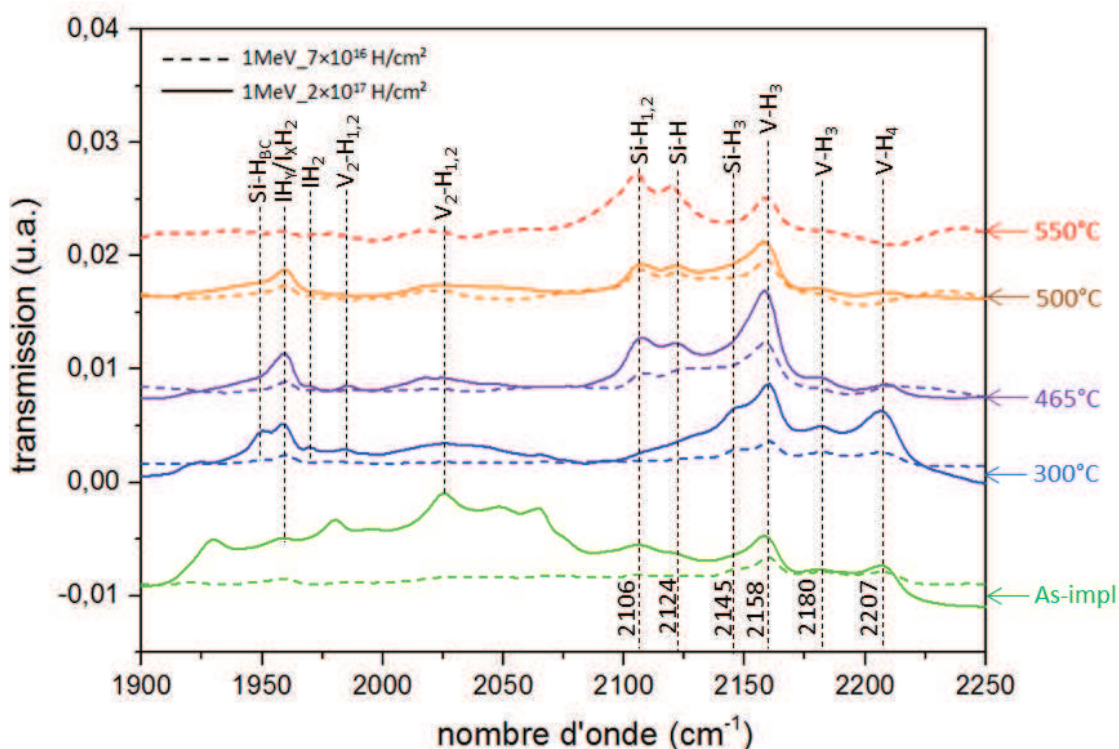


Figure IV-3: évolution en température des spectres infrarouges des échantillons implantés à 1 MeV avec des fluences de 7×10^{16} H/cm² (en pointillé) et 2×10^{17} H/cm² (en trait plein). Tous les recuits ont été effectués de façon isotherme sur une durée de 30 minutes. Les spectres ont été décalés verticalement pour une meilleure présentation

Sur la figure IV-3 (cas des implantations à 1 MeV), on note qu'après un recuit à 300°C, la quasi-totalité des espèces multi-lacunaires observées post-implantation avec la fluence de 2×10^{17} H/cm² se sont complètement dissociées, tandis que les pics associés aux complexes mono-lacunaires $VH_{3,4}$ se sont plutôt intensifiés. Avec la fluence de 7×10^{16} H/cm² en revanche, on observe un spectre après recuit à 300°C quasi identique à celui observé post-implantation. En augmentant la température de recuit à 465°C, on observe que les spectres dans les deux cas de fluences présentent les mêmes caractéristiques et que seules les intensités des pics diffèrent. En effet, le spectre lié à la plus forte fluence présente des pics plus intenses que celui correspondant à la fluence plus faible. Ce phénomène est tout à fait normal, car une fluence plus élevée conduit à une sursaturation en hydrogène plus importante dans le matériau, ce qui entraîne une concentration en défauts hydrogénés plus grande qui se manifeste en infrarouge par des pics plus intenses. Si on s'intéresse à la nature des pics à 465°C, on observe qu'entre 300°C et 465°C, les pics situés aux nombres d'ondes inférieurs à 2075 cm⁻¹ restent stables, tandis que ceux situés aux nombres d'ondes supérieurs ont considérablement évolué. Plus précisément, les pics situés à 2180 et 2207 cm⁻¹ s'effondrent, tandis celui situé à 2158 cm⁻¹ s'intensifie davantage.

Un autre effet remarquable à 465°C est l'apparition de deux nouveaux pics situés à 2106 et 2124 cm^{-1} , qui sont des pics caractéristiques des surfaces internes dans la littérature [2, 6]. En augmentant la température de recuit à 500°C, ces deux pics liés aux surfaces internes restent stables, tandis que les pics liés à la présence des complexes mono-lacunaires diminuent considérablement (VH_3 à 2158 cm^{-1}) ou s'effondrent complètement (VH_3 et VH_4 situés respectivement à 2180 et 2207 cm^{-1}). A 550°C, les pics associés aux surfaces internes s'intensifient tandis que le pic de VH_3 situé à 2158 cm^{-1} décroît davantage. Cette configuration à 550°C est particulièrement intéressante puisque c'est à cette température que les échantillons implantés à $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ se sont détachés et comme nous le verrons aussi plus tard lors de la caractérisation des défauts par XTEM, cette température conduit également à une propagation partielle de la fracture dans les échantillons implantés à $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$. On peut donc en conclure que les pics situés à 2106 et 2124 cm^{-1} sont caractéristiques des défauts étendus responsables de la propagation de la fracture du silicium. L'intensification de ces pics à 550°C peut s'expliquer par la croissance des défauts étendus vers les microfissures, par des mécanismes de type mûrissement d'Ostwald et/ou de coalescence, qui sont des mécanismes observés lors du développement des défauts étendus vers les microfissures [7].

Par ailleurs, les pics correspondants aux surfaces internes sont souvent associés à des orientations spécifiques $\{111\}$ et $\{100\}$ [8]. Dans notre cas, nous avons vu dans le chapitre III qu'une fluence de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ conduisait à une orientation majoritaire des défauts suivant $\{100\}$, tandis qu'une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ conduisait à une orientation majoritaire suivant $\{111\}$. Or, d'après les spectres infrarouges mesurés, les mêmes pics de surfaces internes situés à 2106 et 2124 cm^{-1} sont observés dans les deux cas de fluences. Il est de ce fait difficile et délicat ici d'essayer d'associer les pics à une orientation de surface interne précise.

Si on s'intéresse à présent aux spectres obtenus suite à l'implantation à 2.5 MeV avec une fluence de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ (voir figure IV-4), on observe les mêmes types de défauts que ceux identifiés à 1 MeV, avec les mêmes tendances d'évolutions, i.e. chute totale (VH_3 à 2180 cm^{-1} et VH_4 à 2207 cm^{-1}) ou progressive (VH_3 à 2158 cm^{-1}) des espèces mono-lacunaires avec la température et intensification des pics associés aux surfaces internes (2106 et 2124 cm^{-1}) avec la température.

Ainsi, à partir des analyses des spectres infrarouges que nous venons de faire, nous observons que, pour les trois conditions d'implantations étudiées (voir récapitulatif des spectres avec deux températures caractéristiques sur la figure IV-5), l'évolution thermique des complexes d'hydrogénés vers la fracture est la même, seule l'intensité des pics diffère. Finalement, l'effet des différents paramètres (flux et température d'implantation) qui aboutit à une distribution de défauts post-implantation différente, finit par disparaître avec le traitement thermique (à partir de 400°C) et on retrouve la même distribution de défauts.

L'ensemble des configurations observées et leurs tendances d'évolutions avec le traitement thermique sont similaires à ce qui est généralement observé dans le cas des implantations aux plus faibles énergies. Nous pouvons donc conclure qu'après implantation à haute énergie, l'hydrogène se met dans les mêmes configurations qu'après les implantations à basses énergies.

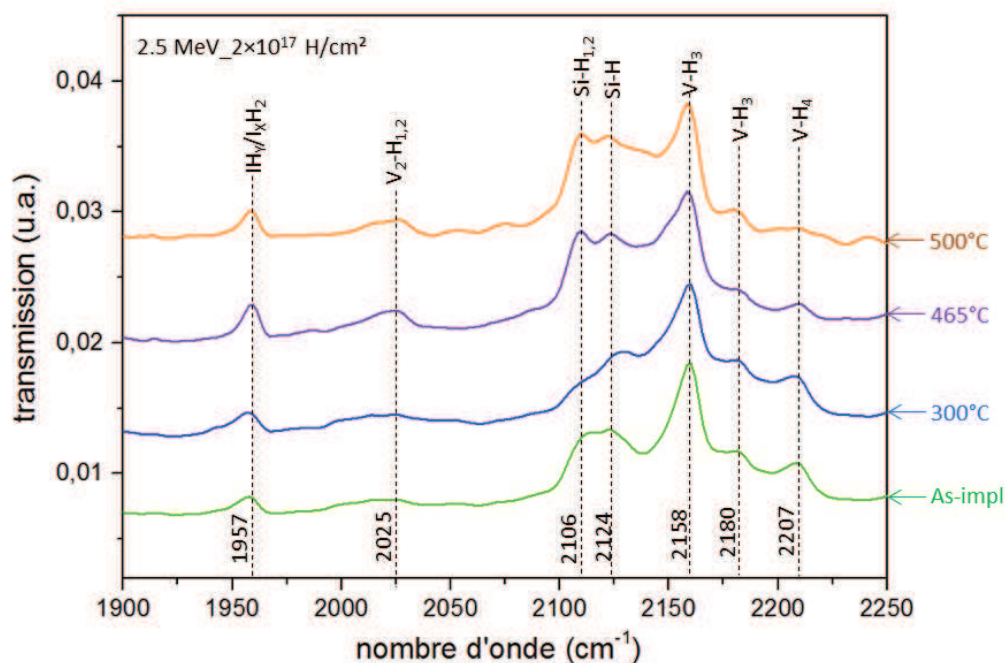


Figure IV-4: évolution en température des spectres infrarouges des échantillons implantés à 2.5MeV avec une fluence de 2×10^{17} H/cm² et recuits à différentes températures, de façon isotherme pendant 30 minutes

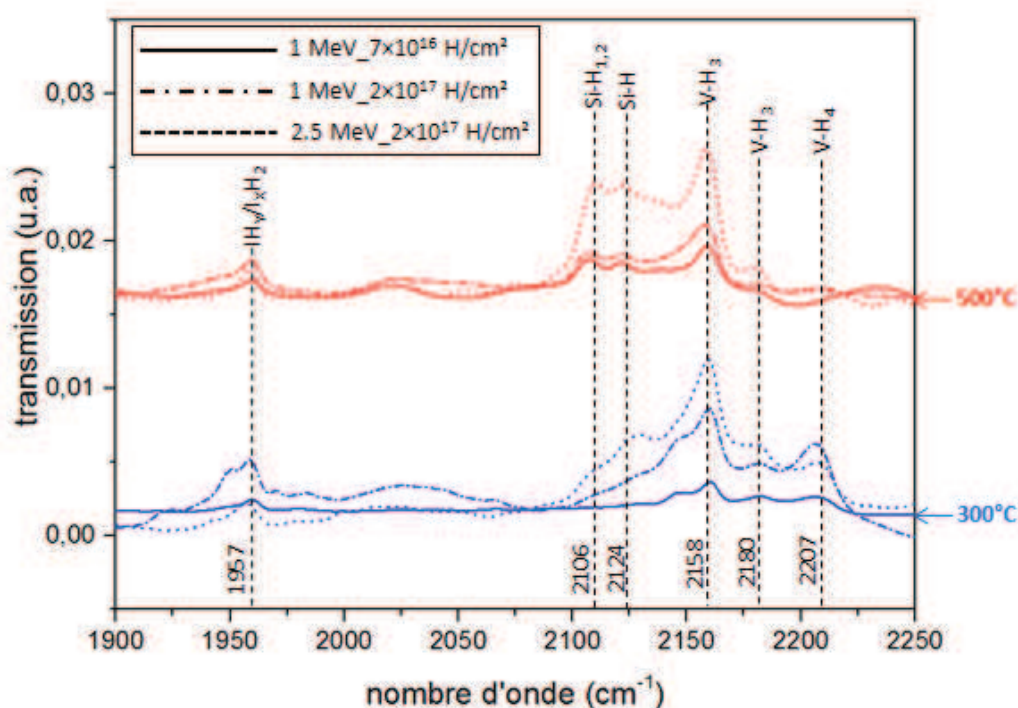


Figure IV-5: récapitulatif des spectres infrarouges mesurés à deux températures différentes (300°C et 500°C) dans les trois conditions d'implantation étudiées. Rappelons que les spectres ont été décalés verticalement pour une meilleure présentation.

II Analyse morphologique de la zone endommagée

Les spectres mesurés par FTIR nous ont permis d'avoir des informations sur les configurations chimiques de l'hydrogène dans le Si post-implantation mais aussi leur évolution avec la température. Nous allons à présent nous intéresser à la morphologie de ces défauts. Cette étude sera faite au moyen des images montrant la zone de défauts, lesquelles ont été réalisées par microscopie électronique en section transverse (XTEM). Les échantillons observés ont été implantés dans les mêmes conditions que les échantillons précédemment observés par spectroscopie infrarouge, l'objectif étant de faire une corrélation entre les défauts observés par XTEM et les configurations chimiques identifiées en FTIR.

II-1 Largeur de la zone de défauts post-implantation

La figure IV-6 présente les différentes morphologies et la largeur (ΔR_d) de la zone de défauts induite post-implantation dans les trois conditions d'implantation précédemment étudiées.

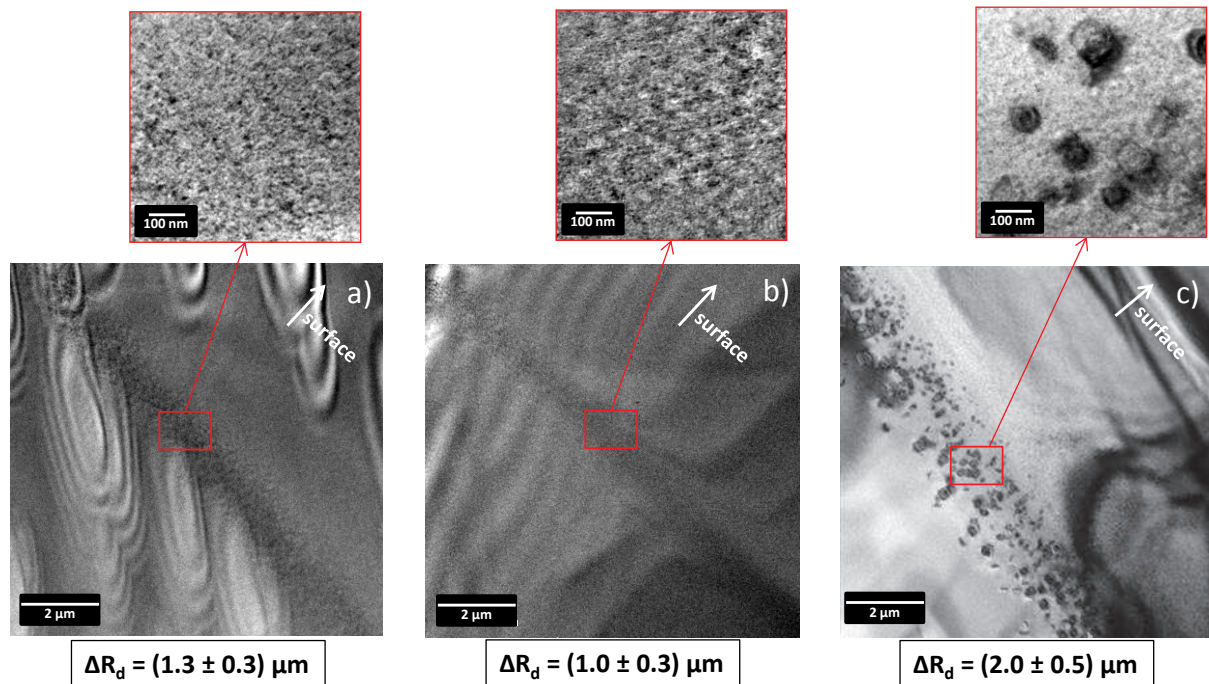


Figure IV-6: observations XTEM de la bande de défauts (ΔR_d) induite après implantation à:
a) $1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{H/cm}^2$, b) $1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{H/cm}^2$ et c) $2.5\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{H/cm}^2$. Les images ont été prises en champ clair, au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame mince réalisée en section transverse

Si on s'intéresse dans un premier temps aux implantations réalisées à 1 MeV (voir figures IV-6.a et IV-6.b) : on observe une ΔR_d très contrastée dont les limites spatiales ne sont pas abruptes. Elle est épaisse d'environ $(1.3 \pm 0.3) \mu\text{m}$ dans le cas de la fluence à $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ et d'environ $(1.0 \pm 0.3) \mu\text{m}$ dans le cas de la fluence à $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Ainsi, pour une même énergie d'implantation, la largeur de la bande de défauts induite post-implantation ne semble pas beaucoup varier avec la fluence. Des observations à plus fort grossissement (voir images dans les cadres rouges au-dessus des figures IV-6.a et IV-6.b) ne révèlent la présence d'aucun défauts étendu de type platelets, cavités ou bulles. En revanche, on y observe une forte densité de sortes de « points noirs », avec des diamètres allant jusqu'à 15 nm. Nous pensons que ces « points noirs » sont probablement des centres de nucléation de défauts étendus, et leur présence pourrait justifier les deux légers épaulements situés à 2106 et 2124 cm^{-1} observés sur les spectres infrarouges mesurés post-implantations dans le cas des implantations à 1 MeV, lesquels sont associés aux surfaces internes.

Par ailleurs, la morphologie des ΔR_d observées après implantation à 1 MeV est assez différente de ce qui est généralement observé dans le cas des plus faibles énergies d'implantation à température ambiante. En effet, pour les mêmes gammes de fluences, la largeur de la ΔR_d observée dans la gamme des keV est à peu près 6 fois plus petite [9, 10], tandis que des défauts étendus de type platelets avec des diamètres de quelques nanomètres sont généralement observés juste après implantation [11]. L'absence des défauts étendus dans le cas de nos implantations à 1 MeV peut s'expliquer par l'étalement de la ΔR_d induite, qui a pour conséquence une baisse de la concentration locale d'hydrogène au R_p .

Si l'on s'intéresse à présent à la morphologie de la ΔR_d après l'implantation à 2.5 MeV – $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ (figure IV-6.c), on constate qu'elle présente un aspect assez différent de ce qui a été observé après les implantations à 1 MeV. En effet, nous observons une zone de défauts bien développée, d'épaisseur égale à $(2.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ et présentant des défauts étendus (voir l'image du cadre rouge au-dessus de la figure IV-6.c). Ces défauts ont un diamètre moyen égal à $(190 \pm 60) \text{ nm}$, soit très grands devant les défauts de quelques nanomètres observés dans la gamme des keV [11]. Une étude plus détaillée sur ces défauts sera faite plus tard dans la partie III.

La présence des défauts étendus très développés après implantation à 2.5 MeV peut s'expliquer par un échauffement important de l'échantillon au cours de l'implantation, qui a provoqué un « recuit » pendant la phase d'implantation. Ceci appuie donc notre hypothèse selon laquelle le fort flux d'ions appliqué au cours de l'implantation de type C (2.5 MeV) a occasionné un échauffement de l'échantillon beaucoup plus important que dans les deux autres conditions d'implantation (à 1 MeV).

II-2 Evolution de la zone de défauts avec la température

Les figures IV-7 et IV-8 présentent respectivement l'évolution de la zone de défauts après des recuits à 300°C et à 500°C, pendant 30 minutes, et montrent une forte évolution par rapport à l'état post-implantation. Dans les deux cas de recuits et dans les trois conditions d'implantation, les images montrent des défauts étendus. On observe notamment que ces défauts sont plus développés et plus denses dans le cas du recuit à 500°C que celui à 300°C. On note également une plus forte concentration de défauts dans le cas de l'implantation à 1 MeV – $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ que dans les deux autres conditions d'implantation. Ceci s'explique par le fait que, comparé aux deux autres

implantations, l'implantation à $1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ est celle conduisant à la plus forte concentration locale en hydrogène au R_p (voir tableau IV-2), ce qui entraîne une plus grande quantité de défauts dans la ΔR_d . Notons qu'une étude plus détaillée des défauts étendus observés après recuit sera faite dans le prochain paragraphe.

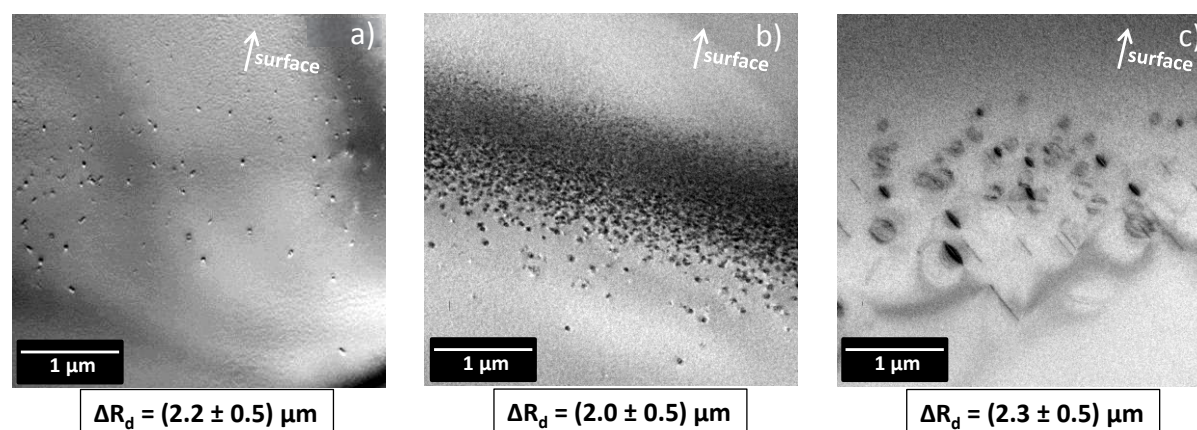


Figure IV-7: évolution thermique de la zone de défauts après un recuit à **300°C pendant 30 minutes**. a) $1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$, b) $1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ et c) $2.5\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Les images ont été prises en champ clair, au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame mince réalisée en section transverse

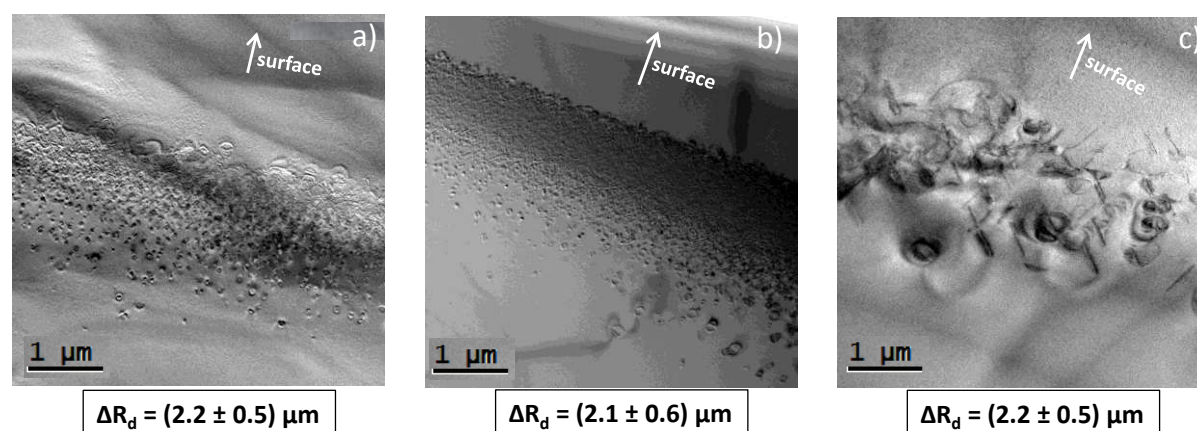


Figure IV-8: évolution thermique de la zone de défauts après un recuit à **500°C pendant 30 minutes**. a) $1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$, b) $1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ et c) $2.5\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Les images ont été prises en champ clair, au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame mince

Condition d'implantation	$1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$	$1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$	$2.5\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$
Concentration maximale de H au R_p	$7.6 \times 10^{20} \text{ H/cm}^3$	$2.1 \times 10^{21} \text{ H/cm}^3$	$6.3 \times 10^{20} \text{ H/cm}^3$

Tableau IV-2 : concentrations maximales d'hydrogène au R_p dans les trois conditions d'implantation étudiées

La présence des défauts étendus après recuit dans la ΔR_d et l'augmentation de leur densité avec la température s'accordent bien avec les évolutions de plus en plus intenses des pics infrarouges associés aux surfaces internes (situés à 2106 et 2124 cm^{-1}) observées par FTIR en augmentant la température. Nous pensons donc que l'intensification avec la température des deux pics liés aux surfaces internes observée en infrarouge est en partie liée à une plus forte densité des défauts étendus dans la ΔR_d .

En ce qui concerne l'évolution de la largeur de la zone de défauts avec la température (voir figures IV-7 et IV-8), on constate qu'entre 300°C et 500°C elle n'évolue pas beaucoup et s'évalue autour de $(2.1 \pm 0.6) \mu\text{m}$ pour les trois conditions d'implantation présentées. De prime à bord on pourrait donc penser que largeur de la zone de défauts est indépendante des paramètres d'implantation (fluence et énergie). Or, les simulations faites par SRIM montrent clairement un élargissement plus important du profil d'hydrogène dans le matériau lorsque l'énergie d'implantation augmente (voir figure IV-9.d). En superposant sur les images de la figure IV-8 des profils d'hydrogène simulés par SRIM et en les centrant à peu près au milieu de chaque zone de défauts (voir figure IV-9), on constate de façon générale une coïncidence de la formation de défauts étendus dans des zones à concentration locale d'hydrogène supérieure à environ $3 \times 10^{20} \text{ H/cm}^2$. Il semblerait donc qu'il existe un seuil de concentration minimum nécessaire à atteindre pour voir les défauts étendus se former pendant le recuit. Dans nos conditions, ce seuil semble donc se situer autour de $3 \times 10^{20} \text{ H/cm}^2$. Toutefois, des études complémentaires, par exemple en utilisant d'autres conditions d'implantation et en mesurant des profils d'hydrogène expérimentalement par SIMS, sont nécessaires pour confirmer ou infirmer notre hypothèse.

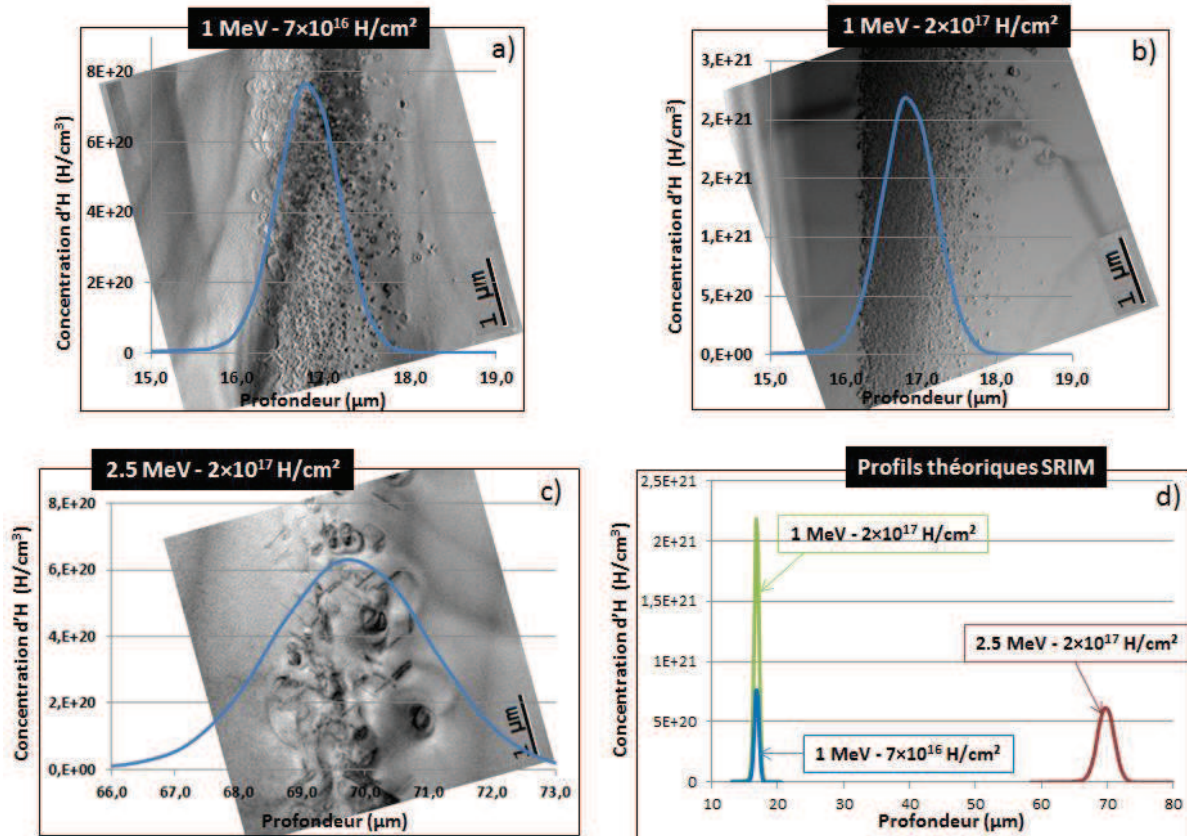


Figure IV-9: profils théoriques d'hydrogène simulés par SRIM superposés sur des images TEM montrant la zone de défauts après un recuit à 500°C pendant 30 minutes (images figure IV-8).

III Géométrie et distribution spatiale des défauts étendus

Dans la littérature actuelle, les études traitant de l'implantation d'hydrogène tant dans le silicium que dans d'autres matériaux semi-conducteurs ont pour la plupart été faites dans la gamme des faibles énergies, c'est-à-dire dans la gamme des keV. A l'inverse, très peu d'études ont abordé l'implantation d'hydrogène dans la gamme des MeV, et les quelques articles parus sur le sujet se sont focalisés sur l'influence des paramètres tels que l'énergie, la fluence et l'orientation du substrat sur l'orientation des défauts étendus et à leur influence sur la qualité de détachement des films autoportés [13, 14, 15]. De ce fait, à ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur la nature des défauts étendus, en l'occurrence sur leur géométrie et leur distribution spatiale, dans la gamme des MeV. Dans cette partie, nous allons donc faire des observations XTEM plus détaillées des défauts étendus précédemment observés après recuit thermique. L'objectif ici est de vérifier si les défauts étendus présents après implantation à hautes énergies ont la même nature que ceux observés aux plus basses énergies d'implantation. Afin d'observer tous les détails de ces défauts, les images XTEM ont été prises suivant deux conditions différentes : dans la première, elles ont été prises en axe de zone, au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame mince réalisée en section transverse, tandis que dans la seconde, elles ont été prises hors axe de zone, i.e. quand les échantillons étaient inclinés de quelques degrés ($20^\circ - 30^\circ$) par rapport à l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame. Pour chaque condition d'observation, les mêmes types de défauts étendus ont été observés pour toutes nos conditions d'implantation. Ainsi, dans ce qui suit, uniquement les images prises dans les échantillons implantés à 1 MeV avec les fluences de 7×10^{16} H/cm² et 2×10^{17} H/cm² seront présentées.

III-1 Nature des défauts étendus aux températures de recuits $< 400^\circ\text{C}$

Après un recuit à 300°C , que nous qualifions de basse température de recuit, les seuls défauts étendus observés dans la zone défauts pour les deux fluences testées sont de types platelets et ce quelle que soit la condition d'observation (figure IV-10). Le diamètre moyen de ces platelets s'évalue à environ (29 ± 6) nm dans le cas de l'implantation à 7×10^{16} H/cm² et à environ (24 ± 6) nm dans le cas de l'implantation à 2×10^{17} H/cm². En ce qui concerne l'orientation des platelets observés, ils sont tous orientés suivant $\{111\}$ dans le cas de la fluence à 7×10^{16} H/cm² (figure IV-10.a) et suivant $\{100\}$ et $\{111\}$ dans le cas de la fluence à 2×10^{17} H/cm² (figure IV-10.b). Comme déjà souligné dans le chapitre III, ces préférences d'orientations sont liées aux contraintes compressives induites, qui augmentent avec la fluence et favorisent la formation des défauts $\{100\}$ pour les plus fortes fluences.

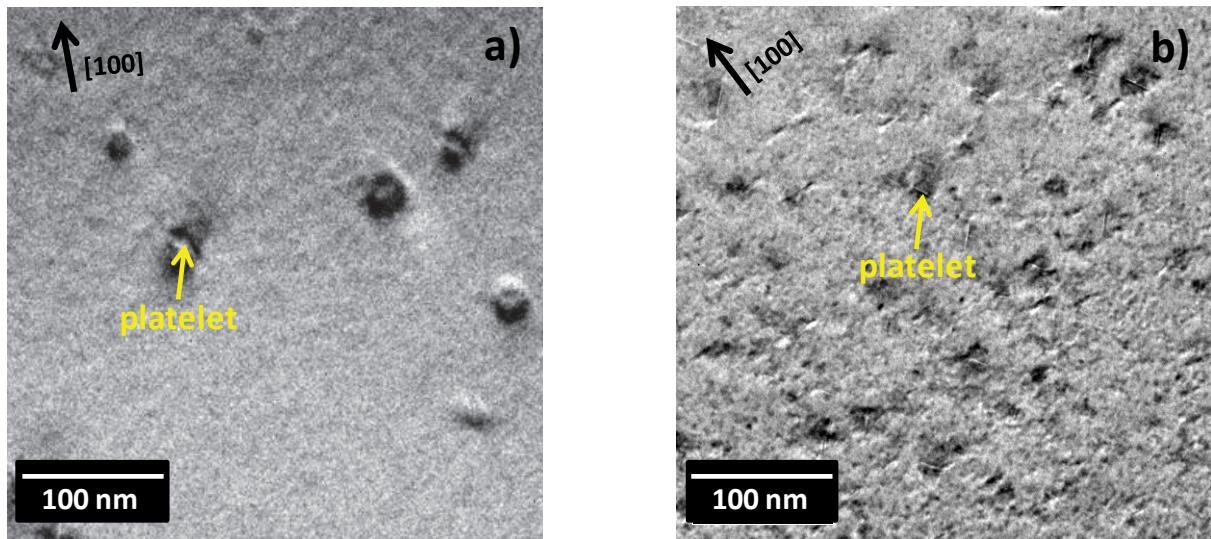


Figure IV-10: images XTEM en champ clair des défauts étendus après implantation à 1 MeV avec une fluence de a) 7×10^{16} H/cm² et b) 2×10^{17} H/cm², suivie d'un recuit à 300°C pendant 30 minutes.

Observations des défauts de type platelets quelles que soit les conditions d'observations (hors ou en axe de zone)

III-2 Nature des défauts étendus aux températures de recuits $\geq 400^\circ\text{C}$

Si nous venons de voir qu'après des recuits à 300°C, les défauts étendus formés sont de type platelets, nous allons à présent montrer que pour les hautes températures de recuit (i.e. à partir de 400°C), la nature et la forme de ces défauts dépendent fortement des conditions d'observations. Les figures IV-11 et IV-12 présentent la géométrie des défauts observés après un recuit à 500°C dans deux conditions d'observations. Notons que les mêmes types de défauts sont déjà observés à partir d'un recuit à 400°C. La figure IV-11 montre les défauts dans le cas de la fluence de 7×10^{16} H/cm² et la figure IV-12 les montre dans le cas de la fluence de 2×10^{17} H/cm².

Nous observons sur les deux figures que, lorsque les images sont prises au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame, les défauts se présentent sous formes de lignes de précipités, de formes semblables à celles des platelets (figures IV-11.a et IV-12.a). Pour ce recuit à 500°C, ces lignes de précipités ont un diamètre moyen d'environ (80 ± 40) nm pour le cas de l'implantation à 7×10^{16} H/cm² et d'environ (50 ± 10) nm pour le cas de l'implantation à 2×10^{17} H/cm². En revanche, comme illustré sur les figures IV-11.b et IV-12.b, lorsque les images sont prises hors axe de zone, i.e. lorsque les échantillons sont tiltés d'environ 20° par rapport à $\langle 110 \rangle$, on se rend compte que les lignes de précipités sont en réalité des clusters planaires composés de petites lentilles. Ces lentilles sont distribuées aléatoirement et ont des diamètres allant de 1 nm à 20 nm. Dans la suite, les clusters planaires seront appelés « PCLs, pour Planar Clusters of small Lenses en anglais ».

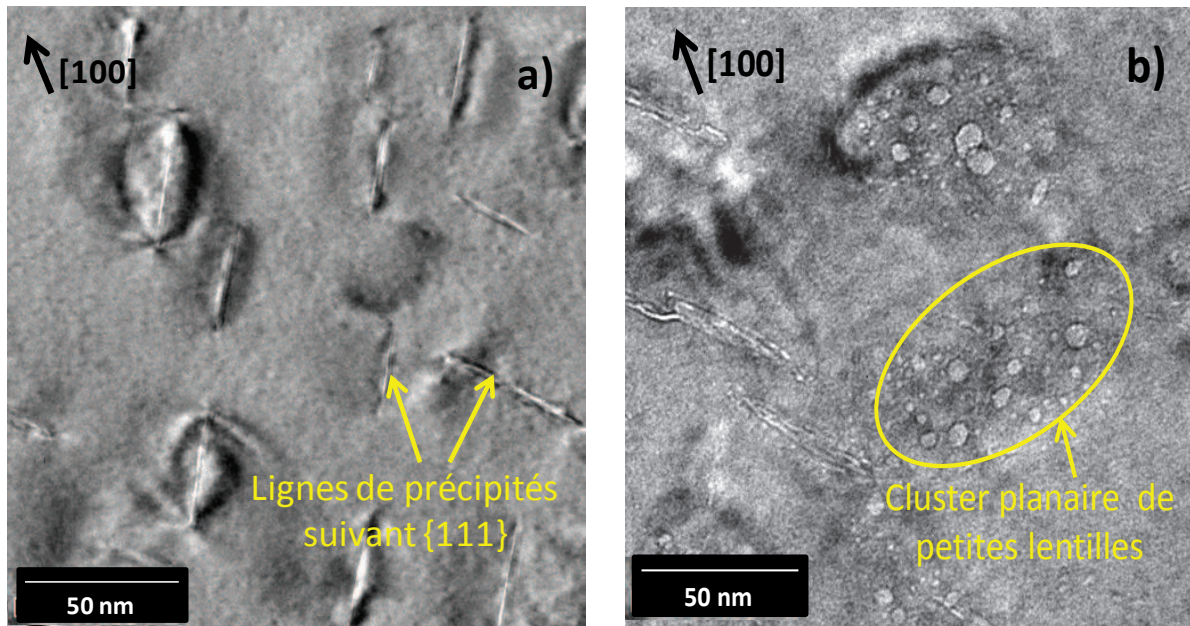


Figure IV-11: images XTEM des défauts étendus après implantation à $1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ suivie d'un recuit à 500°C pendant 30 minutes: a) observation de lignes de précipités orientés suivant $\{111\}$ quand l'image est prise au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame et b) observation des PCLs quand l'image est prise hors axe de zone à un tilt d'environ 20° de la lame par rapport à l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ de a). Les flèches noires sur les figures indiquent la direction normale à la surface du substrat

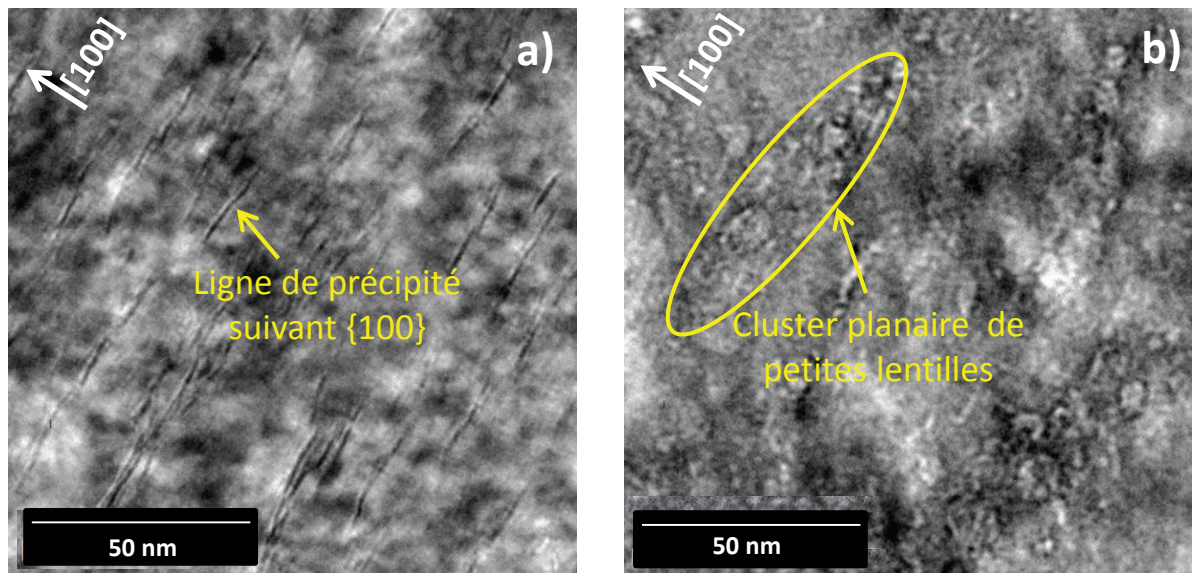


Figure IV-12: images XTEM des défauts étendus après implantation à $1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ suivie d'un recuit à 500°C pendant 30 minutes: a) observation de lignes de précipités orientés suivant $\{100\}$ quand l'image est prise au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame et b) observation des PCLs quand l'image est prise hors axe de zone à un tilt d'environ 20° de la lame par rapport à l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ de a). Les flèches blanches sur les figures indiquent la direction normale à la surface du substrat

Avec les fluences de 7×10^{16} H/cm² et 2×10^{17} H/cm², les recuits thermiques aux températures supérieures ou égale à 550°C conduisent très rapidement (en quelques minutes) au détachement d'un film autoporté. Il est de ce fait difficile avec ces deux fluences d'observer la transformation des lentilles à l'intérieur des PCLs juste avant la fracture. Néanmoins, pour avoir une idée de leur évolution, nous avons fait une implantation à une énergie de 1 MeV avec une fluence plus faible de 6×10^{16} H/cm². Cette fluence conduit au cloquage du substrat, mais uniquement pour des températures supérieures à 700°C. Ainsi, avec cette fluence, il est possible d'effectuer des recuits avec des températures supérieures à 550°C sans que le substrat ne cloque ou ne se détache. La figure IV-13 montre donc l'évolution des PCLs après implantation à 1 MeV – 6×10^{16} H/cm² suivie d'un recuit thermique de 600°C pendant 60 minutes. On observe que les petites lentilles se sont transformées en une plus grosse lentille allongée, laquelle est entourée d'un anneau de très petites lentilles.

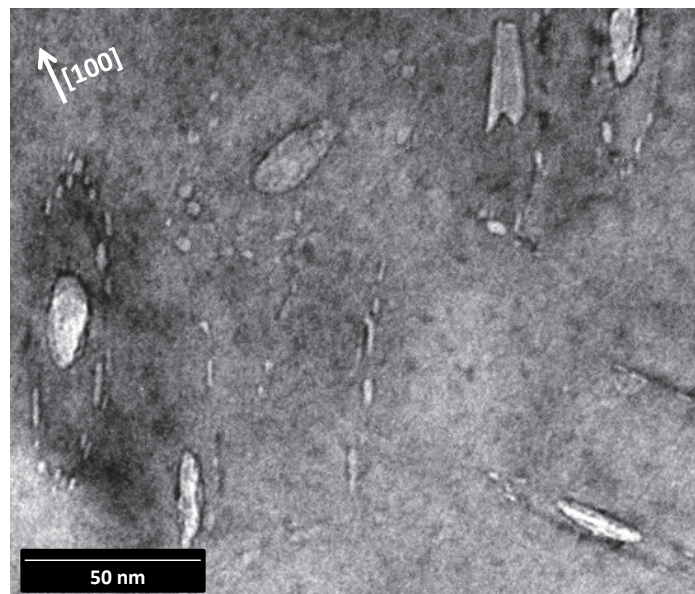


Figure IV-13: image XTEM en champ clair de l'évolution des clusters planaires après implantation à 1MeV – 6×10^{16} H/cm² suivie d'un recuit très avancé à 600°C pendant 30 minutes. L'image a été prise avec un tilt d'environ 20° de la lame mince par rapport à l'axe de zone <110> qui lui est perpendiculaire

Ainsi, à partir de la figure IV-13, il est clair que les petites lentilles observées après recuit à 500°C sur les figures IV-11 et IV-12 dans le cas des implantations réalisées à 7×10^{16} H/cm² et à 2×10^{17} H/cm² évoluent vers une grosse lentille centrale entourée de très petites. La question est donc de savoir de quelle façon ces lentilles se réorganisent pour former la grosse lentille centrale. Les images présentées sur la figure IV-14 mettent en lumière certains mécanismes mis en jeu. Sur les images IV-14.a et IV-14.b, on observe des grosses lentilles situées respectivement au bord et au centre des clusters planaires remplies de petites lentilles. Aux vues des évolutions observées sur la figure IV-13, il est plus que plausible qu'au cours du recuit, les grosses bulles observées sur ces images IV-14.a et IV-14.b vont continuer à croître, au détriment des plus petites. Cette tendance bien connue dans la littérature est souvent associée au mûrissement d'Ostwald [16]. En revanche sur l'image IV-14.c, il est plus difficile

pour nous de statuer sur un mécanisme précis. En effet sur cette image, on observe deux lentilles qui à priori semblent coalescer. Toutefois, il peut aussi s'agir de deux lentilles dans deux plans différents, mais superposées l'une sur l'autre.

Ainsi, nous pouvons conclure sur le développement des lentilles par mûrissement d'Ostwald, mais pas pour une croissance par coalescence. Des observations supplémentaires de ces bulles in-situ en température avec des microscopes plus performants sont nécessaires pour conclure sur une possible coalescence. Par ailleurs, on peut également noter sur la figure IV-14 que le grossissement de la lentille centrale ne commence pas systématiquement à un endroit spécifique: cela peut commencer soit au centre du cluster, soit au bord.

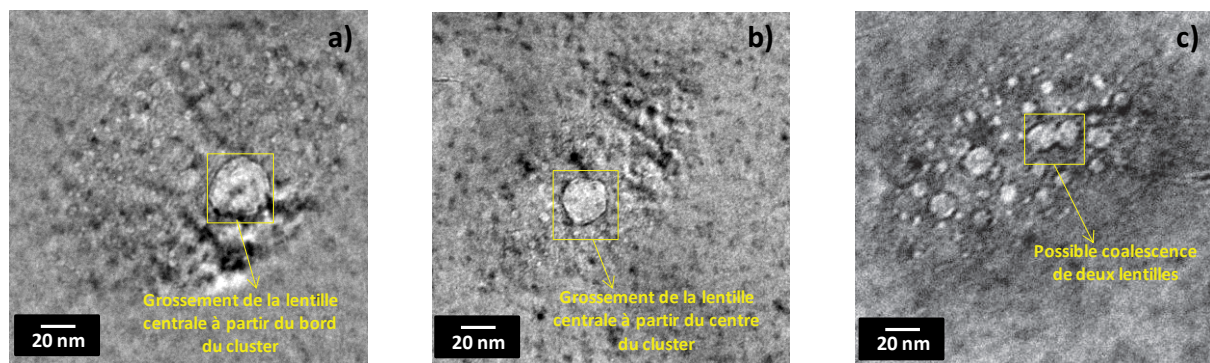


Figure IV-14: mise en évidence des mécanismes impliqués dans le grossissement des petites lentilles en une grosse lentille centrale: a) et b) grossissement de la grosse lentille respectivement à partir du bord et du centre du cluster et c) possible coalescence de deux lentilles. Images prises hors axe de zone avec un tilt d'environ 15° , sur les échantillons implantés à $1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ et recuit à $465^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ (a et c) et à $500^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ (b)

III-3 Récapitulatif sur l'évolution des défauts étendus et discussion

La transformation des platelets vers les clusters de lentilles que nous venons d'observer dans nos conditions d'implantation est un phénomène complètement nouveau, qui à notre connaissance n'a jamais été observé auparavant dans le cas des implantations d'hydrogène aux plus faibles énergies avec des gammes de fluences conduisant à l'exfoliation du silicium comme dans notre cas. Pour donc comprendre ce comportement singulier des défauts étendus qui semble propre aux implantations à hautes énergies, il est judicieux de présenter un tableau récapitulatif de l'évolution des défauts et de leurs diamètres en fonction de la température, avant d'entrer dans les discussions. Le tableau IV-3 récapitule donc l'évolution de la nature des défauts et les diamètres moyens dans trois conditions de fluence et d'énergie menant au détachement des films autoportés.

Recuits Implantations	300°C – 30 min	400°C – 30 min	465°C – 30 min	500°C – 30 min
1MeV – 7×10^{16} H/cm ²	Platelets (29 ± 6) nm	/	PCLs (190 ± 60) nm	PCLs (80 ± 40) nm
1MeV – 2×10^{17} H/cm ²	Platelets (24 ± 6) nm	PCLs (30 ± 8) nm	PCLs (40 ± 10) nm	PCLs (50 ± 10) nm
2.5MeV – 2×10^{17} H/cm ² (non présentée)	PCLs (190 ± 60) nm	PCLs (380 ± 190) nm	PCLs (550 ± 160) nm	/

Tableau IV-3: évolution de la nature des défauts étendus et de leurs diamètres moyens en fonction de la température de recuit

Discussion sur l'origine de la transformation des platelets en PCLs:

Dans le cadre des implantations réalisées avec des faibles énergies (dans la gamme des keV), les seuls défauts étendus précurseurs de la fracture observés après implantation d'hydrogène dans des gammes de fluences conduisant à la fracture ou au cloquage ($> 3 \times 10^{16}$ H/cm²) du matériau sont des platelets, lesquels ont généralement un diamètre moyen inférieur à 30 nm [17 – 19]. Cependant, dans les systèmes de faibles fluences ne conduisant ni au cloquage ni à l'exfoliation du substrat, appelés systèmes « dilués », les études menées par Grisolia et al. [20] ont montrés que pour des températures de recuits supérieures à 500°C, les platelets se transforment en cavités sphériques et allongées. Les auteurs ont expliqué cette transformation comme étant une conséquence de l'exo-diffusion de l'hydrogène hors de la zone de défauts vers la surface et aussi une réorganisation des cavités moins sur-pressurisées.

Dans ses travaux de thèse, Braley [4] a montré que la quantité d'hydrogène migrant vers la surface pendant le recuit thermique dans le cas des implantations aux hautes énergies était négligeable devant la fluence totale implantée. En effet, des intégrales sous la courbe des profils d'hydrogène mesurés par SIMS avant et après recuit ont révélées une diminution d'environ 38% de la quantité totale d'hydrogène implantée, après un recuit correspondant à 80% du budget thermique de fracture (520°C – 40 min). D'un autre côté, Weldon et al. [21] ont montré que pendant les recuits thermiques menant à la fracture, environ 30% de l'hydrogène implanté se transformait en hydrogène gazeux pour alimenter les défauts de fracture. Ainsi, l'hydrogène « manquant » enregistré par Braley après recuit a été attribué à une transformation de l'hydrogène atomique en hydrogène gazeux, plutôt qu'à un phénomène d'exo-diffusion. Ceci suggère que contrairement aux observations faites par Grisolia, la transformation des platelets en PCLs dans nos conditions ne peut être une conséquence de l'exo-diffusion de l'hydrogène. Nous pensons que cette transformation est plutôt une conséquence de l'évolution des diamètres des défauts. En effet, dans le tableau IV-2 on peut observer que la formation des PCLs a lieu systématiquement quand le diamètre moyen des défauts atteint ou excède 30 nm.

Des systèmes de bulles regroupées sous forme de clusters similaires à ceux observés dans nos conditions ont été observés dans le cadre des implantations d'hélium dans le silicium, avec des

gammes de fluences allant de 5×10^{15} He/cm² à 1×10^{16} He/cm² [22, 23]. Fichtner et al. [23] par exemple, ont réalisé des implantations d'hélium dans le silicium à des énergies allant de 40 keV à 120 keV avec des fluences de 5×10^{15} He/cm² et 1×10^{16} He/cm². Ils ont alors observé la formation des platelets après des recuits aux faibles températures (300 – 370°C), tandis qu'à des températures plus élevées (400 – 700°C), une transformation des platelets en une grande cavité entourée de plus petites a eu lieu. Les auteurs y voient donc là la formation des platelets comme des structures initiales à partir desquelles d'autres arrangements de cavités peuvent avoir lieu. Il est important de souligner que la transformation des platelets en cavités dans le cas des implantations d'hélium est un phénomène corrélé à un processus de relaxation de la pression, qui se produit par une augmentation du volume via l'éjection des atomes de silicium en site interstitiel dans la matrice, ce qui conduit à la génération des boucles de dislocations [23 – 24] dans tous les types de plans de glissement {111}. Ce phénomène est connu sous le nom de « loop-punching ».

Dans nos conditions, les défauts observés après recuit à 300°C sont des platelets, tandis qu'à partir de 400°C les platelets se réorganisent en PCLs. Ainsi, par analogie aux implantations d'hélium, les platelets peuvent être vus dans notre cas comme des structures initiales à partir desquelles les PCLs se forment. Cependant, dans notre cas, la transformation des platelets d'hydrogène en PCLs ne génère pas de boucles de dislocations. Ceci est probablement dû au fait que les lentilles qui contiennent les clusters sont toujours en 2D comme les platelets, et pas en 3D comme les cavités observées dans le cas des implantations d'hélium. Ainsi, la transformation platelets – PCLs ne génère aucune déformation dans le plan perpendiculaire de la matrice.

Les trois fluences (6×10^{16} , 7×10^{16} et 2×10^{17} H/cm²) utilisées pour nos observations XTEM sont des fluences qui conduisent soit à la fracture, soit au cloquage du matériau, lorsqu'un recuit thermique approprié est appliqué. Ceci signifie que, les défauts étendus observés avec ces fluences, en l'occurrence les PCLs, qui ont été observés après recuits aux hautes températures (400 – 600°C), sont les défauts responsables de la fracture du matériau dans nos conditions d'implantation. La formation de ces défauts met en évidence un mécanisme d'évolution de défauts étendus vers la fracture très différent de celui classiquement observé dans le cas des implantations aux basses énergies. En effet, dans le cas des basses énergies, le développement des platelets entraîne directement la formation des microfissures, qui par la suite vont coalescer massivement sous l'effet de l'interaction de leurs champs de contraintes pour générer la fracture du matériau [3, 7]. Dans notre cas, l'évolution des platelets vers les PCLs met en lumière une étape supplémentaire comprise dans le mécanisme de la fracture après implantation à hautes énergies, non comprise dans celui observé à basses énergies.

IV Cinétiques de croissance des défauts étendus

Dans la partie précédente, nous avons montré que la nature et la distribution spatiale des défauts responsables de la fracture après implantations à hautes énergies étaient assez différentes de ce qui est communément observé dans le cas des implantations à faibles énergies. Nous allons à présent essayer de comprendre comment ces défauts sont alimentés en hydrogène. Pour ce faire, nous allons dans cette partie, évaluer l'énergie d'activation de croissance des défauts, au moyen des évaluations statistiques de leurs rayons moyens en fonction de la température. Notons que l'ensemble des évaluations statistiques des rayons moyens ont été faites avec des images XTEM, sur une population de 100

défauts. Il est aussi important de préciser que la mesure des rayons des défauts a été faite exclusivement sur les images prises en axe de zone. En effet, les images prises dans cette condition montrent la taille réelle des défauts, contrairement aux images prises hors axe de zone qui peuvent légèrement modifier leur taille.

IV-1 Evolution des rayons moyens avec la température

La figure IV-15 présente les évolutions statistiques des rayons moyens des défauts étendus évaluées dans trois conditions d'implantation différentes, en fonction de la température. Comme attendu, cette figure met en évidence une augmentation du rayon moyen avec la température. Les défauts étant thermiquement activés, leur énergie de croissance peut être extraite d'une relation décrivant la dépendance en température des rayons moyens, ce qui sera développée dans le paragraphe suivant.

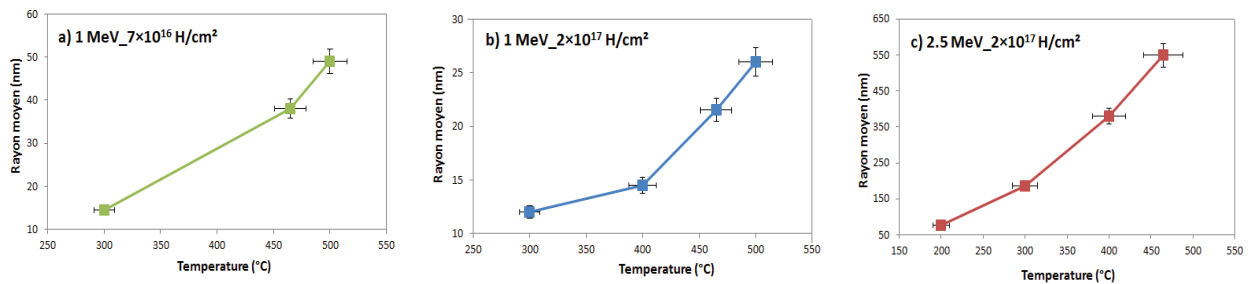


Figure IV-15: évolution des rayons moyens des défauts étendus en fonction de la température

IV-2 Energie d'activation de croissance des défauts étendus

Dans la littérature, deux phénomènes susceptibles d'expliquer la croissance des défauts étendus ont été identifiés: le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Des récentes études attribuent au mécanisme d'Ostwald le mécanisme principal responsable de la croissance jusqu'aux recuits équivalents à 80-90% du budget thermique de fracture, tandis que la coalescence ne serait prédominante qu'aux derniers instants de recuit juste avant la propagation de la fracture [3].

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène qui peut être limité soit par la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans la matrice, soit par la réaction de l'hydrogène à l'interface silicium/défauts étendus.

Dans le cas où le mécanisme limitant la croissance est la diffusion de l'hydrogène dans la matrice, l'équation de croissance des défauts est donnée par [25 – 28]:

$$T(R_{mean}^3 - R_0^3) = C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

Et dans le cas où le phénomène limitant est la réaction à l'interface, l'équation de croissance est donnée par [27, 29, 30]:

$$T(R_{mean}^2 - R_0^2) = C' \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

Avec E_a l'énergie d'activation de croissance des particules, R_{mean} le rayon moyen des particules, R_0 le rayon moyen initial juste après implantation, C et C' les constantes respectives de croissance dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion de l'hydrogène et par la réaction à l'interface, k est la constante de Boltzmann et T est la température de recuit. Pour plus de détails sur l'obtention des équations (1) et (2), se référer au chapitre I (§ III-6).

Les équations (1) et (2) suivent une loi d'Arrhénius, donc peuvent permettre de déterminer l'énergie d'activation de croissance des défauts, qui s'obtient en traçant les courbes de cinétique de croissance sous les formes suivantes:

$$\ln[T(R_{mean}^3 - R_0^3)] = f\left(\frac{1}{kT}\right) \quad \text{et} \quad \ln[T(R_{mean}^2 - R_0^2)] = f\left(\frac{1}{kT}\right)$$

Les pentes des droites correspondront ainsi à l'énergie d'activation de croissance.

Les figures IV-16, IV-17 et IV-18 présentent les énergies d'activation extraites dans les trois conditions d'implantation suivantes : $1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$, $1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ et $2.5\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ respectivement. Sur ces trois figures, on observe des valeurs d'énergies d'activations assez similaires, comprises entre $(0.4 \pm 0.2) \text{ eV}$ et $(0.6 \pm 0.2) \text{ eV}$, et ce quelle que soit l'équation de croissance utilisée. Ces résultats suggèrent donc une énergie d'activation de croissance indépendante des conditions d'implantation.

Si on considère que l'évolution thermique des défauts étendus est principalement gouvernée par le mûrissement d'Ostwald jusqu'aux recuits équivalents à 80-90% du budget thermique de fracture, alors, les valeurs de E_a que nous avons mesurées sont caractéristiques de l'échange des atomes d'hydrogène d'un défaut à un autre. Notons que ces énergies d'activation sont aussi caractéristiques du phénomène le plus lent limitant la croissance des défauts. Les valeurs obtenues (comprises entre 0.4 eV et 0.6 eV), sont très proches de la valeur de $(0.5 \pm 0.1) \text{ eV}$ attribuée dans la littérature à la barrière de diffusion de l'hydrogène libre dans une matrice de silicium parfait [31]. Ainsi, le principal phénomène limitant la croissance des défauts étendus dans nos conditions d'implantations semble être la diffusion de l'hydrogène non lié.

Par ailleurs, le fait d'obtenir une énergie d'activation de croissance indépendante des conditions d'implantations et similaire à l'énergie de diffusion de l'hydrogène libre dans un silicium parfait, suggère que l'endommagement global dû à l'implantation a un très faible impact sur la diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

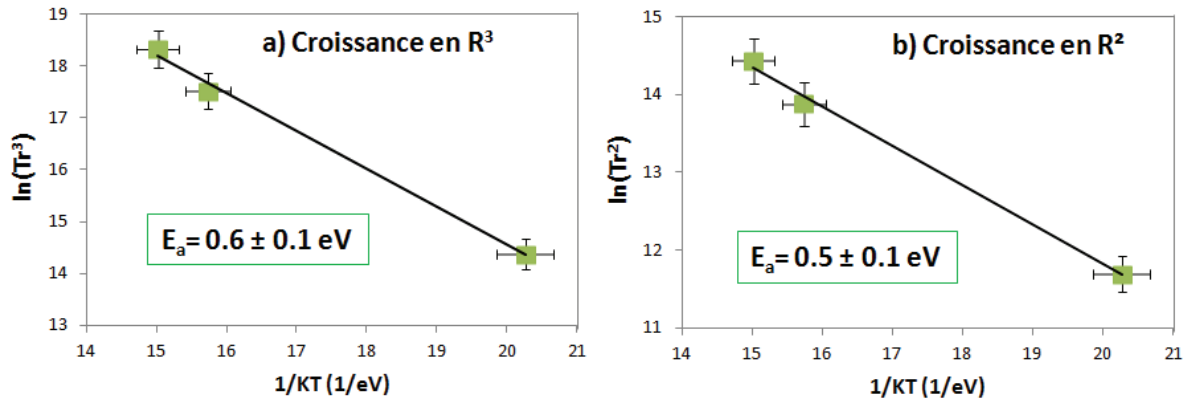


Figure IV-16: courbes de cinétiques de croissance après implantation à $1\text{MeV} - 7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$

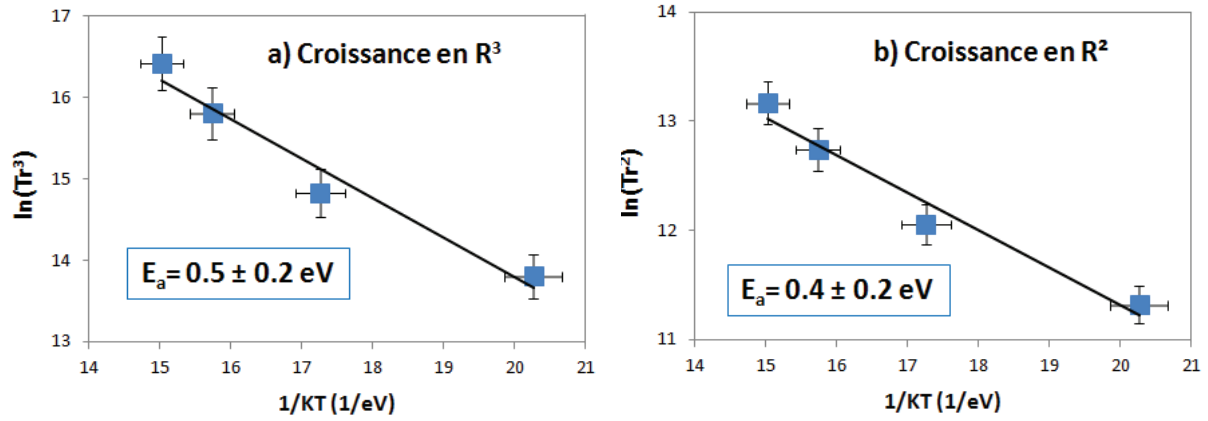


Figure IV-17: courbes de cinétiques de croissance après implantation à $1\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$

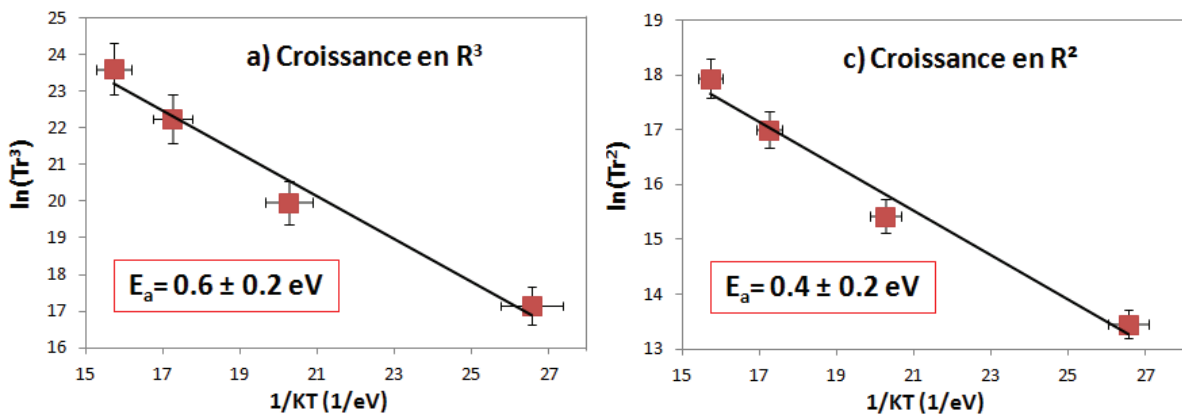


Figure IV-18: courbes de cinétiques de croissance après implantation à $2.5\text{MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$

V Position et propagation de la ligne de fracture

Nous avons montré que les défauts étendus responsables de la fracture dans nos conditions d'implantations étaient différents de ce qui est observé dans le cas des plus faibles énergies d'implantation. Nous avons aussi identifié que le principal phénomène limitant la croissance de ces défauts semble être la diffusion de l'hydrogène libre dans la matrice endommagée mais toujours cristalline. Dans cette partie, nous allons présenter l'état de la zone de défauts juste avant la propagation de la fracture. L'objectif est de mettre en évidence les mécanismes d'interaction impliqués dans la propagation des fissures.

Position de la ligne de fracture

La figure IV-19 présente la position de la ligne de fracture dans nos conditions d'implantations. On observe sur cette figure une ligne de fracture située à la limite supérieure de la zone de défauts, soit à un endroit très inattendu. En effet, dans la gamme des keV, dépendamment des conditions d'implantations (fluence et température d'implantation), la ligne de fracture se produit soit au milieu de la bande de défauts [9,32,33], soit un peu plus en profondeur vers le volume [9]. Notons que dans le cas de l'implantation à 2.5 MeV avec une fluence de 2×10^{17} H/cm², nous avons également observé une ligne de fracture située à la limite supérieure de la zone de défauts. Cette position de la ligne de fracture semble donc bien être commune aux implantations à hautes énergies.

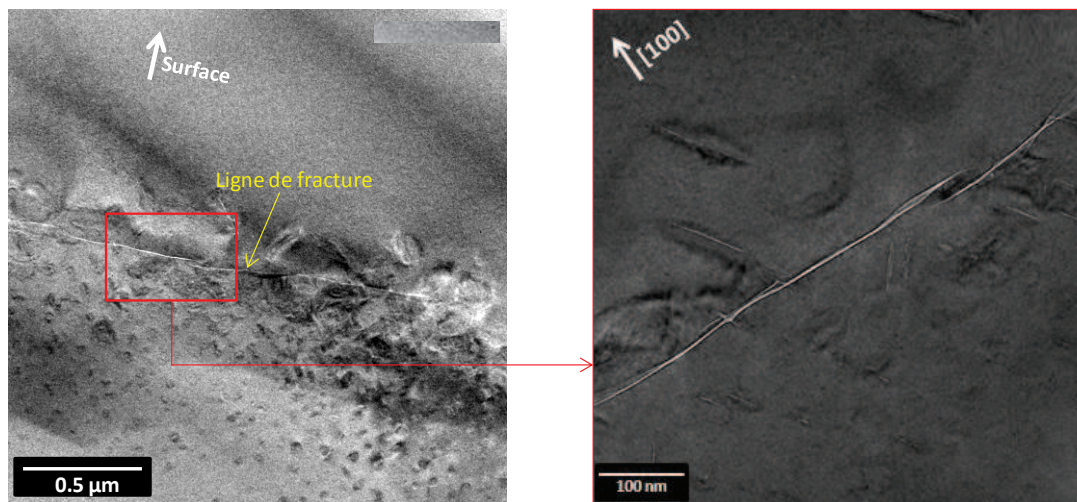


Figure IV-19: images XTEM de la position de la ligne de fracture dans un échantillon implanté à 1MeV avec une fluence de 7×10^{16} H/cm² et recuit à 550°C pendant 30 minutes

Dans la littérature, la profondeur à laquelle la fracture se propage reste sujette à discussion. Lee et al. [33] ont expliqué que la variation de la position de la ligne de fracture était liée à la température de l'échantillon pendant l'implantation. Les auteurs expliquent que la fracture se produirait au maximum du pic des défauts d'implantation R_d , et que la position de ce maximum varierait en fonction de la température d'implantation: elle serait plus proche du R_p pour une implantation à température ambiante, et plus proche de la surface pour une implantation à température de l'azote liquide.

Höchbauer et al. [9] ont observé une ligne de fracture de plus en plus profonde en augmentant la fluence d'implantation. Dans notre cas, nous observons une ligne de fracture qui se propage dans une zone où il y a eu le maximum de dégâts d'implantation, et où les défauts étendus sont plus denses et plus développés.

Phénomènes d'interaction liés à l'avancement de la ligne de fracture

Nous venons de voir à quel endroit la ligne de fracture se propage dans la zone de défauts dans nos conditions d'implantations. Dans cette partie nous allons essayer d'identifier quels sont les mécanismes d'interactions et de coalescence des fissures permettant de contrôler l'avancement de cette ligne de fracture. La figure IV-20 présente les différentes formes d'interactions observées.

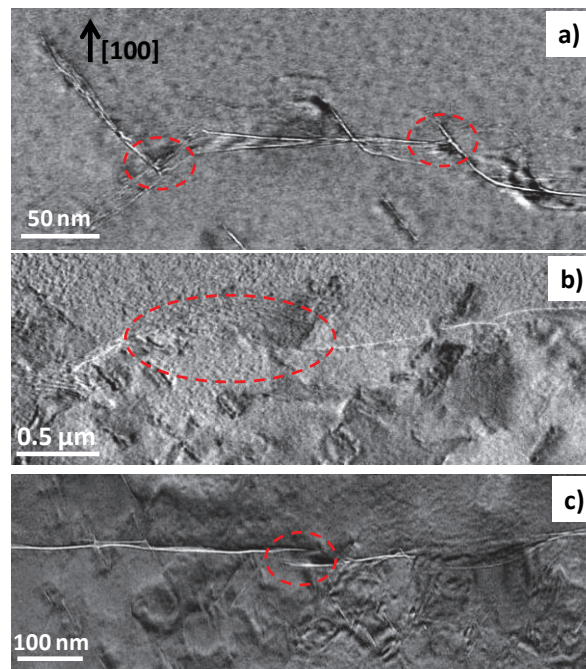


Figure IV-20: images XTEM mettant en évidence les différentes configurations d'interactions élastiques entre les pointes des fissures lors de l'avancement de la fracture: a) déviation de la ligne de fracture vers la surface à travers les défauts étendus orientés $\{111\}$, b) et c) interaction entre les pointes de microfissures lors d'une coalescence. Les images a et c sont issues des échantillons implantés à 1 MeV avec une fluence de 7×10^{16} H/cm² et recuit à 500°C et 550°C pendant 30 minutes respectivement. L'image c est issue d'un échantillon implanté à 2.5 MeV avec une fluence de 2×10^{17} H/cm² et recuit à 500°C pendant 30 minutes

Sur la figure IV-20.a, on observe des coalescences nombreuses entre les pointes de microfissures orientées $\{100\}$ et $\{111\}$. On observe également certaines pointes de microfissures $\{111\}$ qui semblent dévier vers la surface. Ces déviations sont probablement à l'origine de la casse des films en très petits morceaux observée dans des conditions d'implantations conduisant à une orientation majoritaire de défauts $\{111\}$ (cas des faibles fluences). Sur la figure IV-20.b, on observe une ligne de fracture qui ne semble pas être le fruit d'un mécanisme de coalescence de défauts étendus, mais qui semble plutôt passer à travers ces défauts étendus sans pour autant suivre leurs orientations. Le même phénomène est observé sur l'image IV-20.c. Par ailleurs, sur les figures IV-20.b et IV-20.c, on observe également une interaction élastique entre les fissures, i.e. une déviation de leurs pointes par recouvrement de leur champs de contraintes pendant leurs coalescences.

Ainsi, d'après les images de la figure IV-20, dans nos conditions d'implantation, les fissures ne semblent pas être l'unique fruit d'un mécanisme de coalescence entre les défauts étendus. La compréhension de ce comportement est décrite dans ce qui suit.

VI Modèle de croissance des défauts étendus jusqu'à la propagation de la fracture après implantation à hautes énergies

Dans les parties précédentes, des observations XTEM détaillées sur l'évolution de la nature des défauts étendus en fonction de la température ont été faites. Des investigations ont aussi été menées sur les mécanismes impliqués dans leur évolution vers la fracture. A partir de l'ensemble de ces informations, nous allons dans cette partie proposer un scénario de développement des défauts étendus jusqu'à la naissance et la propagation de la fracture dans nos conditions d'implantations. La figure IV-21 illustre les deux modèles d'évolutions possibles en fonction de la fluence d'hydrogène et de l'orientation des défauts.

Ainsi, au vu de l'ensemble des résultats obtenus par FTIR et par XTEM, nous proposons dans nos conditions d'implantations, les mécanismes de fracture suivant:

Pour commencer, après implantation, lorsque celle-ci a été réalisée à température modérée, l'hydrogène est majoritairement lié à des complexes multi-lacunaires partiellement saturés, et aussi à des complexes mono-lacunaires. Après recuit à de faibles températures ($\leq 300^\circ\text{C}$), les espèces métastables (complexes mono et multi-lacunaires) se dissocient et les défauts étendus de type platelets se forment. En augmentant la température de recuit, les platelets évoluent en taille, jusqu'à atteindre une taille critique (≥ 30 nm), où ils deviennent instables et se transforment en clusters planaires de petites lentilles, qui sont des défauts plus stables. La formation des clusters de petites lentilles entraîne une augmentation de l'énergie de surface totale du système, mais permet de réduire les contraintes locales autour des défauts. En d'autres termes, le déclenchement de la transformation des platelets en clusters de petites lentilles serait un compromis entre l'énergie de déformation locale autour des platelets et l'énergie de surface spécifique, qui elle est liée au diamètre des platelets. En augmentant davantage la température de recuit, les lentilles des clusters se transforment en une grosse lentille centrale entourée de plus petites. Les images XTEM ont montré un grossissement de la lentille centrale par mûrissement d'Ostwald. Notons également que le mécanisme de grossissement peut

commencer soit par le bord ou le centre du cluster. Nous pensons que la transformation des petites lentilles en une plus grosse s'accompagne probablement d'un phénomène de relaxation de pression ou de relâchement de contraintes du système, lequel génère dans le matériau une propagation de microfissures. Cette hypothèse est soutenue par le fait qu'en observant de plus près le chemin de la ligne de fracture dans nos conditions d'implantations (voir figure IV-20.a et IV-20.b), nous constatons que contrairement à ce qu'est observé dans le cas de plus faibles énergies [34], les microfissures ne semblent pas tous provenir d'un mécanisme de coalescence des défauts étendus. Nous observons aussi des microfissures passant à travers les défauts étendus sans pour autant suivre leurs orientations. Ainsi, la relaxation des contraintes due à la transformation des petites lentilles aurait probablement provoqué l'ouverture de nouvelles surfaces, ce qui favorise l'avancement latéral de la fracture, même dans le cas où les défauts ne sont pas orientés parallèlement à la surface du substrat (cas des faibles fluences).

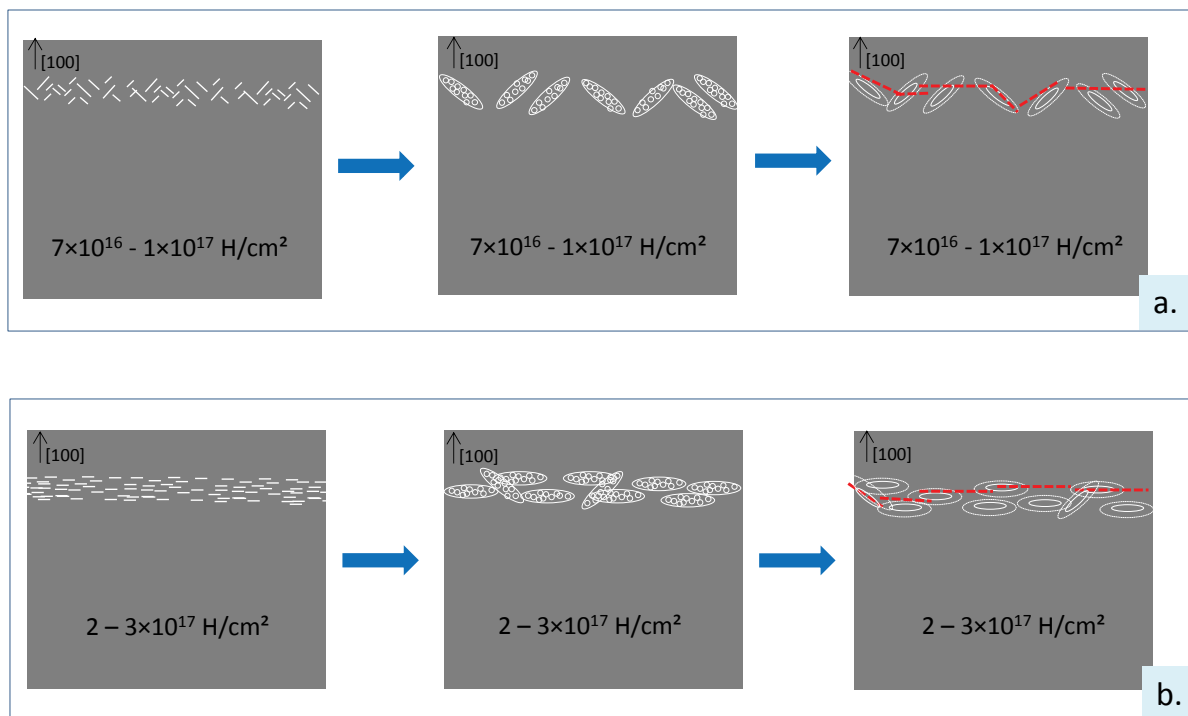


Figure IV-21: représentation schématique de l'évolution sous température des défauts étendus jusqu'à la fracture, après implantation à haute énergie dans une gamme de fluence allant de 7×10^{16} H/cm² à 3×10^{17} H/cm²

Conclusion du chapitre

Le procédé d'implantation d'hydrogène dans la gamme des MeV dans le silicium suivi d'un recuit conduit à deux phénomènes: le cloquage pour une gamme de fluence comprise entre 6×10^{16} et 7×10^{16} H/cm², et le détachement d'un film autoporté pour des fluences supérieures ou égales à 7×10^{16} H/cm². Dans ce chapitre, les caractérisations faites par spectroscopie infrarouge et par microscopie électronique à transmission nous ont permis d'identifier la nature des défauts étendus précurseurs de la fracture après implantation à haute énergie dans le silicium, et de comprendre comment ces défauts évoluent avec la température de recuit.

Dans un premier temps, les configurations de l'hydrogène dans le silicium post-implantations et post-recuits ont été identifiées par spectroscopie infrarouge. Lorsque l'implantation est réalisée à température modérée, le spectre mesuré est similaire à celui obtenu dans le cas des implantations à plus faibles énergies, i.e. avec une forte contribution des espèces multi-lacunaires. En revanche, lorsque l'implantation conduit à un échauffement important de l'échantillon, les spectres mesurés révèlent une dissociation complète des espèces multi-lacunaires. Sous recuit aux faibles températures ($< 400^\circ\text{C}$), les espèces multi-lacunaires observées post-implantation se dissocient, tandis que les pics associés aux espèces mono-lacunaires $\text{VH}_{3,4}$ s'intensifient. Après recuit à des températures plus élevées ($> 400^\circ\text{C}$), les pics liés à $\text{VH}_{3,4}$ s'intensifient davantage, de même que ceux associés aux surfaces internes.

La nature et la distribution spatiale des surfaces internes (les défauts précurseurs de la fracture) observées sur les spectres infrarouges ont aussi été imagées par microscopie électronique à transmission. Pour les faibles températures de recuits ($\leq 300^\circ\text{C}$), les défauts étendus de type platelets sont observés, tandis que pour les hautes températures de recuits ($\geq 400^\circ\text{C}$) les platelets se transforment en PCLs. L'évolution des platelets vers les PCLs ont ainsi permis de mettre en lumière une étape supplémentaire comprise dans le mécanisme de fracture après implantations à hautes énergies, non comprise dans celui observé à basses énergies. Par ailleurs, l'étude de la cinétique de croissance des défauts en fonction de la température a révélé une énergie d'activation de croissance très proche de l'énergie de diffusion de l'hydrogène libre dans une matrice de silicium parfait, mettant en évidence le phénomène de diffusion de l'hydrogène non lié comme étant le principal phénomène limitant la croissance des défauts étendus.

Enfin, l'observation de la zone de défauts dans des échantillons recuits à des températures critiques de fracture a montré une ligne de fracture parallèle à la surface du substrat, située à la limite supérieure de la zone de défauts, soit dans une zone où les défauts d'implantations de type lacunaires sont les plus nombreux.

A l'issue de cette étude, trois principales différences ont été mises en évidence entre les implantations à faible et à haute énergie. D'une part, à haute énergie, les défauts précurseurs de la fracture sont des clusters planaires composés de petites lentilles, au lieu des platelets. D'autre part, les implantations à haute énergie conduisent à la formation d'une ligne de fracture située dans la partie supérieure de la zone de défauts, tandis que dans la gamme des faibles énergies, cette ligne de fracture est située soit au milieu de la bande de défauts, soit un peu plus en profondeur. Enfin, l'avancée latérale de la ligne de fracture suite aux implantations à hautes énergies ne semble pas seulement être liée à un phénomène de coalescence des défauts étendus comme cela est généralement admis pour les implantations à

faibles énergies, mais aussi possiblement à un phénomène de relaxation de pression ou des contraintes des petites lentilles lors de leur transformation en une plus grosse lentille. Nous pensons donc que cette relaxation de contraintes ouvre de nouvelles surfaces, qui favorisent l'avancé latérale de la fracture, même dans les cas de fluences conduisant à une orientation majoritaire des défauts étendus $\{111\}$.

Références bibliographiques

- [1] B. Terreault, Hydrogen blistering of silicon: progress in fundamental understanding, *phys. stat. sol. (a)*
- [2] N. N. Gerasimenko, M. Rollé, Li-Jen Cheng, Y. H. Lee, J. C. Corelli and J. W. Corbett, Infrared absorption of silicon irradiated by protons, *phys. stat. sol. (b)* 90, 689 (1978)
- [3] S. Personnic, A. Tauzin, K. K. Bourdelle, F. Letertre, N. Kernevez, F. Laugier, N. Cherkashin, A. Claverie and R. Fortunier, Time Dependence Study Of Hydrogen-Induced Defects In Silicon During Thermal Anneals, CP866, Ion Implantation Technology, 65-68 (2006)
- [4] Carole Braley, Détachement des couches minces de silicium autoportées par implantation d'hydrogène à haute énergies pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, CEA-LETI et CNRS-CEMHTI (2013)
- [5] Alexandre Giguère and Bernard Terreault, Hydrogen blistering of silicon: Effect of implantation temperature, isotope dependence, and key role of dynamic annealing, *J. Appl. Phys.* 102, 106106 (2007)
- [6] M. K. Weldon, M. Collot, Y. J. Chabal, V. C. Venezia, A. Agarwal, T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, S. B. Christman, E. E. Chaban, Mechanism of silicon exfoliation induced by hydrogen/helium co-implantation, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3721 (1998)
- [7] Jean-Daniel Penot, Damien Massy, François Rieutord, Frederic Mazen, Shay Reboh, Florence Madeira, Luciana Capello, Didier Landru, and Oleg Kononchuk, Development of microcracks in hydrogen-implanted silicon substrates, *J. Appl. Phys.* 114, 123513 (2013)
- [8] Y.L. Chabal, M.K. Weldon, Y. Caudano, B.B. Stefanov, and K. Raghavachari, Spectroscopic studies of H-decorated interstitials and vacancies in thin-film silicon exfoliation, *Physica B* 273-274, 152 (1999)
- [9] T. Höchbauer, A. Misra, M. Nastasi, et J. W. Mayer, Physical mechanism behind the ion-cut in hydrogen implanted silicon, *J. Appl. Phys.* 92, 5, 2335 (2002)
- [10] J. H. Liang, C. H. Hu, and C. M. Lin, Silicon orientation effects on surface blistering characteristics due to hydrogen ion implantation, *Surface and Coatings Technology* **206**, 820, (2011)
- [11] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si, *J. Appl. Phys.* 76 (7), 852 (2000)
- [12] Z. F. Di, M. Q. Huang, Y. Q. Wang et M. Nastasi, Dynamic annealing versus thermal annealing effects on the formation of hydrogen-induced defects in silicon, *Appl. Phys. Lett.* 97, 194101 (2010)
- [13] H. Assaf et E. Ntsoenzok, Transfer of thin silicon layers by MeV hydrogen implantation, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 240, 183–187 (2005)
- [14] C. Braley, F. Mazen, A. M. Papon, A. M. Charvet, F. Rieutord, and E. Ntsoenzok, Fracture in (100)Si after high energy protons implantation, *Phys. Status Solidi C*, No 11, 2023 (2012)

- [15] P. S. Pokam Kuisseu, E. Ntsoenzok, T. Pingault, G. Regula, F. Mazen, A. Sauldubois, and C. Andreazza, Wafering of ultra-thin silicon substrates by MeV hydrogen implantation: effects of H fluence and implantation energy, *Phys. Stat. Sol. (c)*, DOI: 10.1002/pssc.201600054 (2016)
- [16] Hiroshi Watanabe, Masaru Suzuki, Hajime Inaoka, Nobuyasu Ito, Ostwald ripening in multiple-bubble nuclei, *J. Chem. Phys.* 141, 234703 (2014)
- [17] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si, *J. Appl. Phys.* 76 (7), 852 (2000)
- [18] T. Höchbauer, A. Misra, R. Verda, M. Nastasi, J. W. Mayer, Y. Zheng, S. S. Lau, Hydrogen-implanted induced silicon surface layer exfoliation, *Phil. Mag. B* 11, 1921 (2000)
- [19] B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Sousbie, B. Biasse, A.M. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, T. Barge, C. Maleville, and B. Ghyselen, The generic nature of the Smart-Cut® process for thin film transfer, *J. of Elect. Mat.*, 30 (2001)
- [20] J. Grisolia, F. Cristiano, G. B. Assayag, A. Claverie, Kinetic aspects of the growth of platelets and voids in H implanted Si, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 178, 160 (2001)
- [21] Weldon M. K., Marsico V. E., Chabal Y. J., Agarwal A., Eaglesham D. J., Sapjeta J., Brown W. L., Jacobson D. C., Caudano Y., Christman S. B., Chaban E. E., On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon, *J. Vac. Sci. Tech. B*, vol. 15, pp. 1065-1073, (1997)
- [22] N. Hueging, M. Luysberg, H. Trinkaus, K. Tillmann, K. Urban, Quantitative pressure and strain field analysis of helium precipitates in silicon, *J. Matt. Sci.* 41, 4454 (2006)
- [23] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, M. Behar, R.A. Yankov, A. Mücklich, W. Skorupa, The effects of the annealing temperature on the formation of helium-filled structures in silicon, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 148, 329 (1999)
- [24] Sylvie Godey, étude des cavités et des dislocations créées par l'implantation d'hélium à haute énergie dans le silicium: intérêt pour le piégeage d'impuretés métalliques, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, CNRS-CERI (1999)
- [25] B. Niethammer and R. L. Pego, On the initial-value problem in the Lifshitz-Slyozov-Wagner theory of Ostwald ripening, *SIAM J. Math. Anal.* 31, 467-485 (2000)
- [26] J. Svoboda, F.D. Fischer, Generalization of the Lifshitz-Slyozov-Wagner coarsening theory to non-dilute multi-component systems, *Acta Materialia*, 79, 304-314 (2014)
- [27] Benjamin Abécassis, Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or, Thèse de doctorat de l'école Polytechnique, CEA, (2006)
- [28] J. Grisolia, A. Claverie, G. B. Assayag, S. Godey, E. Ntsoenzok, F. Labhom, and V. Veen, Growth mechanism of cavities in MeV helium implanted silicon, *J. Appl. Phys.* 11, 91 (2002)
- [29] C. Bonafos, D. Mathiot and A. Claverie, Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon, *J. Appl. Phys.* 83, 3008 (1998)

- [30] J. Grisolia, F. Cristiano, B. De Mauduit, G. Ben Assayag, F. Letertre, B. Aspar, L. Di Cioccio, Kinetic aspects of the growth of hydrogen induced platelets in SiC, *J. Appl. Phys.* 87, 8415 (2000)
- [31] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A. M. Papon, A. Claverie, G. Benassayag, A. J. Auberton-Hervé, T. Barge, Basic mechanisms involved in the Smart-Cut[®] process, *Micr. Eng.* 36, 233 (1997)
- [32] H. Moriceau, F. Mazen , C. Braley, F. Rieutord, A. Tauzin, C. Deguet, Smart CutTM: Review on an attractive process for innovative substrate elaboration, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 277, 84–92 (2012)
- [33] J. K. Lee, M. Nastasi, N. David Theodore, A. Smalley, T. L. Alford, J. W. Mayer, M. Cai, and S. S. Lau, Effects of hydrogen implantation temperature on ion-cut of silicon, *J. Appl. Phys.* 96, 280(2004)
- [34] Reboh S., Barbot J. F., Beaufort M. F., Fichtner P. F. P., H-induced subcritical crack propagation and interaction phenomena in (001) Si using He-cracks templates, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96, 031907, (2010)

<u>Chapitre V: Essais de détachements du Germanium et du Carbure de Silicium</u>	143
I Etude du détachement de films minces autoportés du germanium	145
I-1 Résultats de détachements	145
I-2 Etat des surfaces nouvellement créées post-fracture	147
I-3 Caractérisation des défauts précurseurs de la fracture	147
I-3-a Analyse morphologique de la zone endommagée	148
I-3-b Plans d'habitats des défauts étendus	150
I-3-c Cinétique de croissance des défauts étendus sous recuit thermique	151
I-5 Récapitulatif sur l'état de fracture du germanium	153
II Etude du détachement du carbure de silicium	153
III Comparaison des conditions de détachement du Si, Ge et SiC	157
<i>Conclusion du chapitre</i>	159
<i>Références Bibliographiques</i>	160

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de l'implantation d'hydrogène à haute énergie pour le détachement de films minces autoportés de germanium (Ge) et de carbure de silicium (SiC).

Le choix du Ge est lié à sa forte utilisation pour la réalisation des cellules solaires 3^{ème} génération. En effet, grâce à ses propriétés de bon accord de maille pour la croissance des composés de type III-V tel que le GaAs, il est très utilisé comme cellule de base (bottom cell) pour la fabrication des cellules solaires multi-jonctions à très hauts rendements (30 – 40 %) [2]. Cependant, tout comme le silicium, son substrat massif est généralement fabriqué par la technique de scie à fil, lequel génère beaucoup de perte de matière première, avec à la fin un fort impact sur les coûts de production. Ainsi, la production de substrats de Ge par une technique de découpe sans perte de matière pourrait être très bénéfique d'un point de vue économique pour la fabrication des cellules solaires multi-jonctions.

En ce qui concerne le SiC, son choix pour notre étude se justifie par son fort intérêt dans le domaine de l'électronique de puissance. En effet, le SiC est un matériau semi-conducteur à grand gap (entre 2.3 et 3.3 eV) avec des propriétés électriques et physiques remarquables : environ 4 MV/cm de champ de claquage, environ 3.7 W/cm.K de conductivité thermique, et environ 2×10^7 cm/s de vitesse de saturation des porteurs. Ainsi, grâce à ces propriétés, il est un matériau très prisé pour les applications hautes tensions, hautes fréquences, hautes températures et fortes puissances [1]. Cependant, malgré cette forte attractivité, son développement technologique reste à nos jours encore limité, et ce principalement à cause du coût de production de son substrat massif très élevé. Le développement de nouvelles techniques moins coûteuses permettant la production de tels substrats serait donc d'un grand intérêt pour ses domaines d'application.

Nous avons donc voulu étudier la possibilité de détacher des substrats ultra-minces de SiC et de Ge par la technique d'implantation d'hydrogène à haute énergie. L'objectif ici est de voir si le procédé démontré pour le silicium peut être étendu à ces nouveaux matériaux et in fine commencer à évaluer son intérêt industriel en terme qualité – prix pour la production des substrats ultra-minces.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la fracture du germanium. Elle traitera entre autres les conditions de fluences permettant le détachement de films minces, la nature des défauts précurseurs de la fracture, leur orientation et l'énergie d'activation de croissance de ces défauts. Durant cette étude, le cas du silicium sera considéré comme référence pour identifier les spécificités du germanium. Dans la deuxième partie, nous présenterons les conditions de détachement du SiC. Enfin, dans la dernière partie, une synthèse des différents paramètres d'implantations et de recuits conduisant au détachement de substrats ultra-minces des trois matériaux étudiés (Si, Ge et SiC) sera présentée. Nous rappellerons quelques propriétés mécaniques de ces matériaux, afin de voir s'il est possible de les relier aux résultats de détachements obtenus.

Enfin, il convient de préciser que ce chapitre sera beaucoup plus exploratoire que les précédents sur l'étude du silicium, car à notre connaissance, aucune étude de détachement de SiC et de Ge dans nos conditions d'implantation n'a été reportée dans la littérature.

I Etude du détachement de films minces autoportés de germanium

Dans la littérature, les études menées sur la fracture du germanium par implantation d'hydrogène à basses énergies (50 – 200 keV) ont montré de nombreuses similitudes avec le cas du silicium, tant en termes de fluence nécessaire pour la fracture ($5 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$), qu'en termes de nature des défauts précurseurs de la fracture (les platelets) [3 – 6]. Toutefois, certaines différences ont aussi été observées, particulièrement au niveau de l'étendue de la zone de défauts, qui s'est révélée être au moins deux fois plus large dans le germanium que dans le silicium dans les mêmes conditions d'implantation [5]. En revanche, aucune étude n'a fait l'objet de la faisabilité de l'obtention de la fracture de ce matériau après implantation d'hydrogène à haute énergie. Dans cette partie, nous allons donc déterminer quelles sont les conditions d'implantation, surtout de fluences, permettant le détachement des films minces autoportés de germanium après implantation d'hydrogène à haute énergie. Nous caractériserons ensuite la morphologie de la zone de défauts induite par l'implantation et ferons aussi une étude de la cinétique de croissance des défauts de fracture présents dans cette zone de défauts.

Pour notre étude, nous avons travaillé avec des substrats de Ge orientés (100), ayant un dopage de type p avec une résistivité comprise entre 1 et 100 $\Omega \cdot \text{cm}$. Nous avons choisie l'orientation (100) pour une meilleure comparaison avec les études faites sur le Si(100) dans les précédents chapitres.

I-1 Résultats de détachements

Pour les essais de détachements, les implantations ont été réalisées à 1.5 MeV avec des fluences de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ et de $1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$. Rappelons que dans le cas du Si, ces fluences conduisent au détachement d'un film mince autoporté. La figure V-1 présente les profils théoriques d'hydrogène simulés par SRIM, lesquels montrent un Rp situé autour de 21.3 μm .

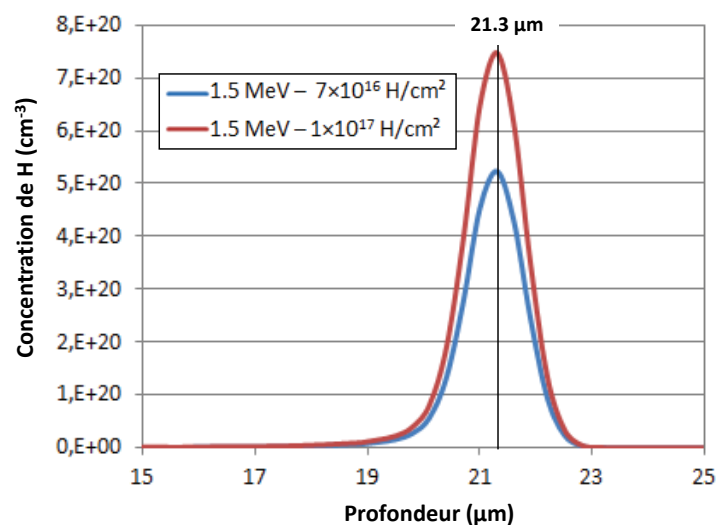


Figure V-1 : simulations SRIM des profils d'hydrogène pour des implantations à 1.5 MeV avec des fluences de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ (en bleu) et $1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ (en rouge) dans un substrat de Ge

Après implantations, les échantillons ont été recuits dans une gamme de température allant de 300°C à 600°C, avec des durées de 30 minutes à 5h. Notons ici que les recuits ont été limités à une température de 600°C à cause de la température de fusion très faible (900°C) du Ge. En effet, pour des températures de recuit supérieures à 600°C, nous avons obtenu en sortie du four des substrats complètement carbonisés.

La figure V-2 présente les résultats obtenus lors de nos essais de détachement :

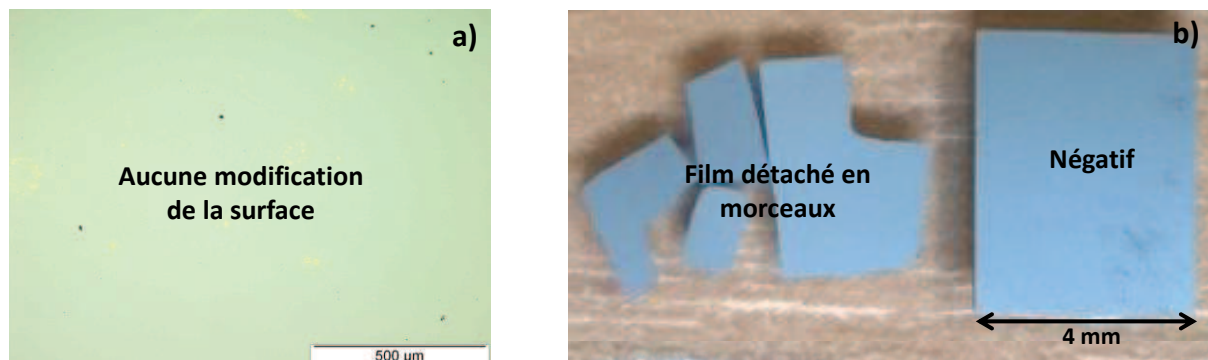


Figure V-2: a) observation au microscope optique de la surface d'un échantillon de Ge implanté à 1.5 MeV – 7×10^{16} H/cm² et recuit à 550°C pendant 5h ; b) détachement en morceaux d'un film mince de Ge, après une implantation à 1.5 MeV – 1×10^{17} H/cm², suivie d'un recuit de 500°C pendant 30 minutes. Les recuits ont été effectués dans un four tubulaire et à l'air ambiant

Comme le montre la figure V-2.a, les implantations réalisées avec la fluence de 7×10^{16} H/cm² n'ont abouti à aucune modification de la surface de l'échantillon dans la gamme de température de recuit testée, et ce même pour des temps de recuit aussi longs que 5h. En revanche, avec la fluence de 1×10^{17} H/cm² (voir figure V-2.b), un recuit de 500°C pendant 30 minutes a conduit au détachement d'un film mince. On note également sur la figure V-2.b que, tout comme dans le cas du Si(100) avec la même fluence de 1×10^{17} H/cm², le film de Ge s'est détaché en plusieurs morceaux.

Ainsi, au regard des résultats de la figure V-2, il semble qu'une fluence de 7×10^{16} H/cm² qui permet d'obtenir la fracture du Si se révèle insuffisante pour provoquer la fracture du Ge, tandis qu'une fluence plus élevée de 1×10^{17} H/cm² est suffisante pour conduire au détachement d'un film mince autoporté.

Une autre remarque importante avec la fluence de 1×10^{17} H/cm², est la température minimale de détachement du Ge, qui s'évalue autour de 450°C, soit beaucoup plus faible que dans le cas du Si où la fracture n'est obtenue qu'avec des températures supérieures ou égales à 550°C avec la même fluence. Cette observation rejoint celle faite dans la gamme des plus faibles énergies d'implantation et peut s'expliquer par la mobilité de l'hydrogène dans ces matériaux. En effet, l'énergie de diffusion de l'hydrogène non lié dans une matrice de Ge s'évalue autour de 0.38 eV [5], tandis que dans une matrice de Si une énergie d'environ 0.5 eV [7] est nécessaire pour faire diffuser de l'hydrogène. Ainsi,

l'alimentation des défauts responsables de la fracture par l'hydrogène dans le Ge serait moins coûteuse en énergie comparée au cas du Si, ce qui nécessiterait donc une plus faible température de recuit.

I-2 Etat des surfaces nouvellement créées post-fracture

Tout comme dans le cas du Si, après avoir détaché les films minces de Ge, nous nous sommes aussi intéressés à leur état de surface post-fracture. La figure V-3 présente les faciès de rupture des négatifs de Ge observés par MEB et par AFM après implantation à 1.5 MeV – 1×10^{17} H/cm². L'image obtenue par MEB (figure V-3.a) montre une surface très perturbée par des creux et des « bosses », tandis que celle obtenue par AFM (figure V-3.b) présente une morphologie de grains carrés semblables à ceux observés dans le cas du Si(100) (cf. chapitre III, § II-2). Ainsi, par analogie au cas du silicium, le mécanisme de fracture dans le Ge semble à priori impliquer aussi une participation à la fois des plans cristallins {100} et {111}.

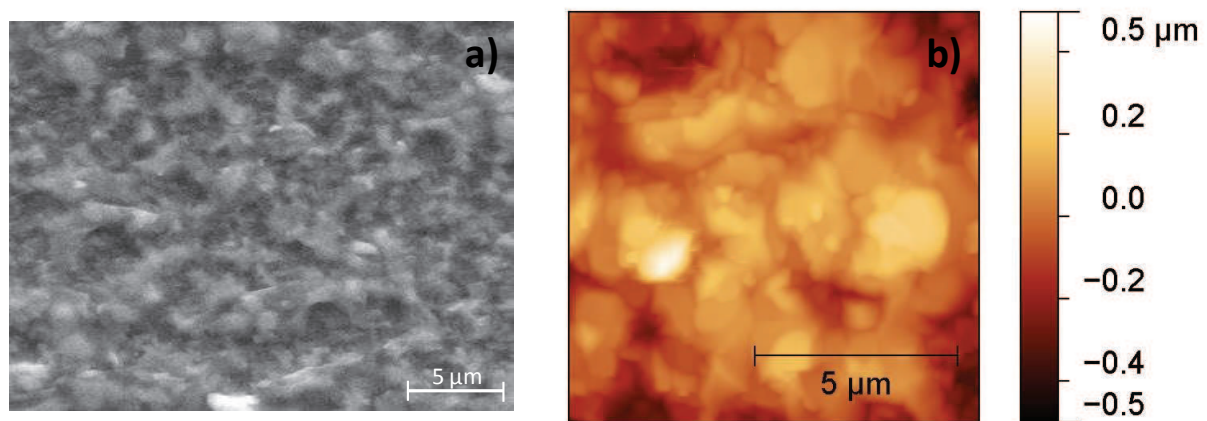


Figure V-3 : a) vue MEB et b) vue AFM (scan $10 \times 10 \mu\text{m}$) d'une surface post-fracture de Ge(100) implanté à 1.5 MeV avec une fluence de 1×10^{17} H/cm²

I-3 Caractérisation des défauts précurseurs de la fracture

Dans le but de comprendre les résultats de détachement et la morphologie des états de surface présentés dans les parties précédentes, nous allons dans cette partie faire une étude de la zone de défauts induite par l'implantation et son évolution avec le recuit, au moyen des images XTEM. Pour ces analyses, les échantillons observés ont été implantés dans les mêmes conditions que ceux utilisés pour les essais de détachements, i.e. avec une énergie de 1.5 MeV et les fluences de 7×10^{16} H/cm² et 1×10^{17} H/cm².

I-3-a Analyse morphologique de la zone endommagée

Les observations XTEM faites post-implantations (comme présenté sur la figure V-4) dans les lames minces de Ge n'ont révélées aucune bande contrastée de défauts, même dans le cas de l'implantation réalisée avec la fluence de 1×10^{17} H/cm² qui a conduit à la fracture du matériau. L'absence de bande de défauts visible par TEM ici peut s'expliquer par des tailles de défauts de très petites tailles (défauts exclusivement ponctuels ?).

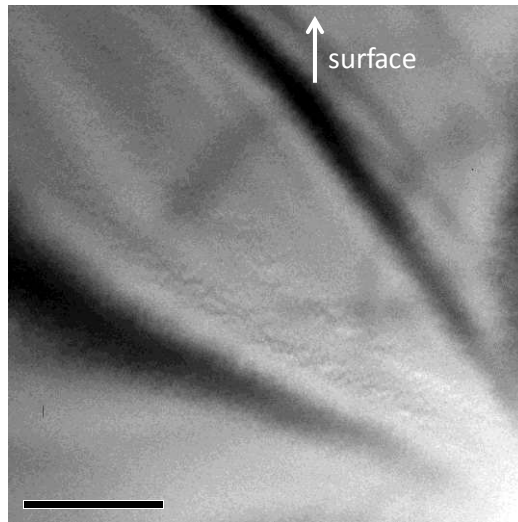


Figure V-4: observation XTEM en champ clair post-implantation d'un échantillon de Ge(100) implanté à 1.5 MeV – 1×10^{17} H/cm²

Les résultats des échantillons après recuit sont présentés sur les figures V-5 et V-6. Ces figures présentent respectivement les zones de défauts (ΔR_d) observées après recuit à 300°C et à 500°C pendant 30 minutes, dans les deux cas de fluences étudiées. Notons que les recuits ont été effectués dans un four tubulaire et à l'air ambiant.

Contrairement aux observations faites post-implantations, les images XTEM prises dans les échantillons recuits montrent une large bande de défauts. Dans le cas de l'implantation avec la fluence de 7×10^{16} H/cm², cette bande s'étend sur une zone plus ou moins bien délimitée, laquelle est large d'environ (2.3 ± 0.3) μm après un recuit à 300°C (voir figure V-5.a) et d'environ (2.4 ± 0.6) μm après un recuit à 500°C (voir figure V-6.a). Dans le cas de l'implantation à 1×10^{17} H/cm² en revanche, on observe une bande de défauts qui s'étend quasiment jusqu'à la surface pour les deux cas de recuits présentés (voir figures V-5.b et V-6.b).

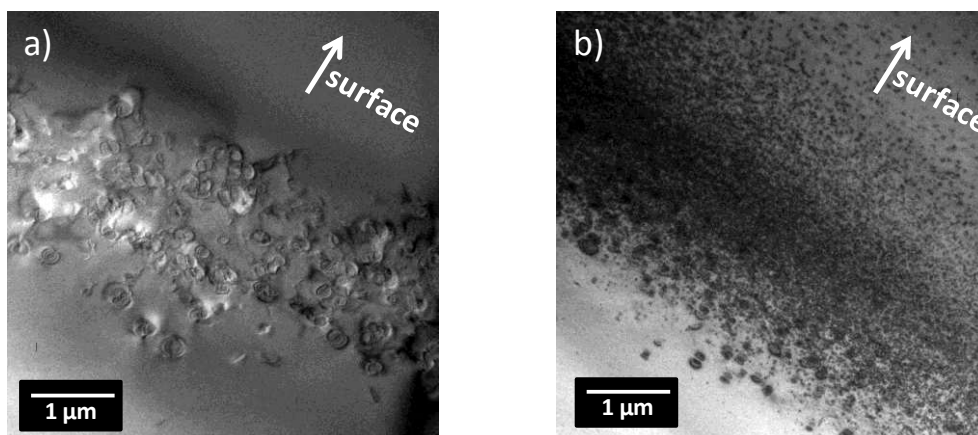


Figure V-5: observations XTEM de la zone de défauts après implantations à 1.5 MeV avec une fluence de a) 7×10^{16} H/cm² et b) 1×10^{17} H/cm², suivies d'un recuit à **300°C pendant 30 minutes**

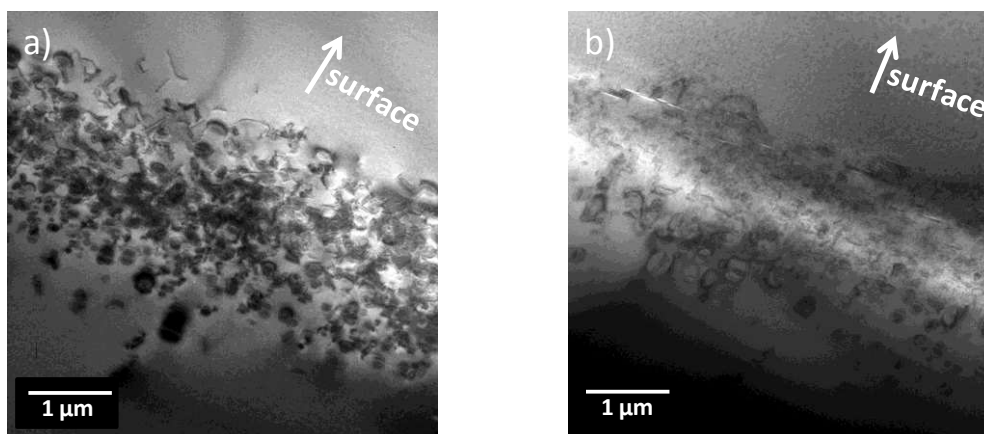


Figure V-6: observations XTEM de la zone de défauts après implantations à 1.5 MeV avec une fluence de a) 7×10^{16} H/cm² et b) 1×10^{17} H/cm², suivies d'un recuit à **500°C pendant 30 minutes**

L'étalement des défauts étendus jusqu'à la surface après implantation de l'hydrogène dans le Ge est un phénomène déjà observé auparavant dans la gamme des énergies de quelques dizaines de keV [3, 8]. Il semble à priori être un phénomène propre au Ge et n'a jamais été observé après implantation d'hydrogène dans le Si, quelle que soit la gamme d'énergie utilisée. Il nous est à ce jour encore difficile d'apporter une explication précise à ce comportement singulier de l'hydrogène dans le Ge, d'autant plus que le profil d'hydrogène simulé par SRIM présenté sur la figure V-1 plus haut ne montre aucun étalement de l'hydrogène vers la surface. Ce phénomène d'étalement des défauts jusqu'à la surface dans le Ge pourrait être dû à un phénomène de diffusion de l'hydrogène. En effet, au vu de la faible énergie de diffusion (0.38 eV) de l'hydrogène dans le Ge, on pourrait penser que l'hydrogène a diffusé vers la surface, et y a sans doute formé des complexes avec des défauts ponctuels présents à ces profondeurs. Mais la forte concentration de défauts ponctuels à ces profondeurs (i.e. vers la surface) reste difficilement compréhensible.

Une dernière remarque importante avec la fluence de 1×10^{17} H/cm² (voir figures V-5.b et V-6.b) est la présence d'une zone à plus forte densité de défauts étendus située dans les 2 derniers μm en profondeur, malgré l'étalement des défauts jusqu'à la surface. On observe également sur la figure V-6.b qu'après un recuit à 500°C, des nanofissures se forment essentiellement dans ces deux derniers micromètres. Ceci suggérerait que seuls les défauts situés dans les deux derniers micromètres de la ΔR_d participent au mécanisme de la propagation de la fracture. Il semble donc qu'après détachement, une bonne quantité de défauts reste présente dans le volume du film mince détaché. Ces défauts peuvent être un réel désavantage de notre technique de détachement de film mince de germanium. En effet, ils sont difficilement guérissables et peuvent significativement détériorer les performances électroniques du film. Des études de durées de vie devraient par conséquent être réalisées pour vérifier leur viabilité.

I-3-b Plans d'habitats des défauts étendus

Afin de comprendre l'origine du détachement en morceaux du film mince de Ge lors des essais de détachements, nous nous sommes intéressés à l'orientation des défauts étendus présents dans la ΔR_d . La figure V-7 présente les différentes familles de plans identifiées.

Dans le cas de l'implantation à 7×10^{16} H/cm² (voir figure V-7.a), les défauts sont majoritairement orientés suivant $\{111\}$, tandis que juste quelques-uns sont orientés de façon parallèle à la surface du substrat. Par analogie au cas du Si, la préférence d'orientation des défauts suivant $\{111\}$ ici pourrait s'expliquer par un faible niveau de déformation induit dans le Ge après implantation avec la fluence de 7×10^{16} H/cm², lequel générerait dans la matrice des contraintes compressives très faibles et incapables d'influencer l'orientation des défauts. Par conséquent, les défauts s'orientent donc préférentiellement suivant les plans de plus faibles énergie de surface, lesquels sont aussi des plans de type $\{111\}$ dans le Ge comme dans le Si. Mais bien évidemment ceci reste une analyse par analogie avec le cas du Si(100).

Dans le cas de la fluence de 1×10^{17} H/cm² (voir figure V-7.b), on observe à la fois des défauts orientés de façon parallèle et perpendiculaire à la surface du substrat, i.e. orientés suivant (100) et (001) respectivement. La présence des défauts orientés suivant (001) est assez spécifique au germanium et n'est généralement pas observé dans le cas du silicium. Toutefois, ce type d'orientation a aussi été observé dans les cas des implantations d'hydrogène dans le germanium à plus faibles énergies [5]. L'origine de la formation de tels défauts (perpendiculaires à la surface du substrat) reste toujours sans aucune explication plausible dans la littérature. Certains auteurs ont émis l'hypothèse selon laquelle ils se forment (i.e. les défauts $\{111\}$) lorsque les sites de nucléation préférentielle des défauts parallèles à la surface sont saturés [9].

Il est aussi important de préciser que lors des observations XTEM, les lames amincies ont été inclinées à différents angles (entre - 30° à + 30°) par rapport à l'axe $\langle 110 \rangle$ qui leur est perpendiculaire, et aucun défaut de type cavité ou cluster planaire de petites lentilles n'a été observé.

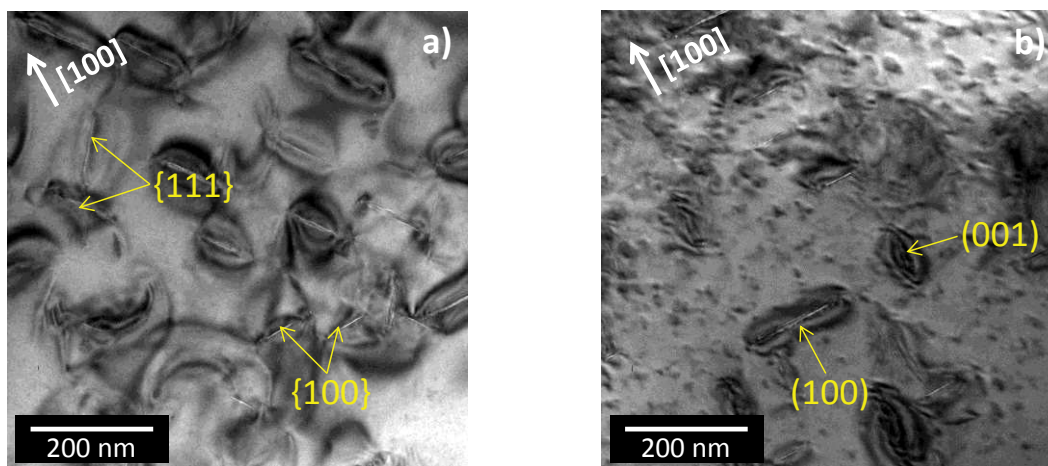


Figure V-7: images XTEM en champ clair des défauts étendus observés dans deux échantillons Ge implantés à 1.5 MeV avec une fluence de (a) 7×10^{16} H/cm² et (b) 1×10^{17} H/cm², et recuits à 500°C pendant 30 minutes dans un four tubulaire. Les images ont été prises au voisinage de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à la lame mince amincie en section transverse

I-3-c Cinétique de croissance des défauts étendus sous recuit thermique

Dans cette partie, nous allons au moyen de l'évaluation de l'énergie d'activation de croissance des défauts étendus (précurseurs de la fracture), essayer d'identifier les mécanismes impliqués dans la propagation de la fracture du germanium. Nous travaillerons exclusivement avec la fluence de 1×10^{17} H/cm², laquelle a conduit au détachement.

Pour notre étude, nous avons dans un premier temps fait des mesures statistiques des rayons moyens des défauts à différentes températures de recuit, sur des images XTEM et sur une population de 50 défauts. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-8, et comme prévu, un phénomène d'augmentation des rayons moyens avec la température est mis en évidence.

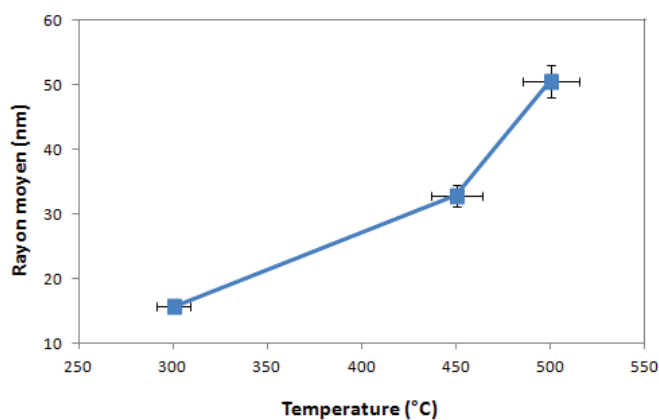


Figure V-8: évolution des rayons moyens des défauts étendus en fonction de la température après implantation du Ge à 1.5 MeV – 1×10^{17} H/cm². Pour chaque température, le temps de recuit a été de 30 minutes

La croissance des défauts étendus étant thermiquement activée, leur énergie d'activation a pu être évaluée suivant une loi d'Arrhenius au moyen de deux équations de croissances en R^3 et en R^2 (cf. chapitre IV, § IV). Les valeurs d'énergies d'activations extraites sont présentées sur la figure V-9.

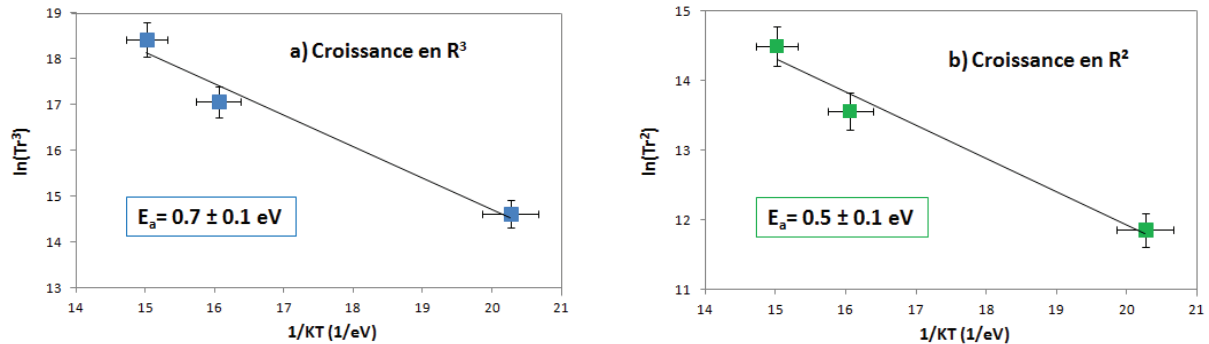


Figure V-9: courbes de cinétiques de croissance des défauts étendus obtenus avec des échantillons de Ge implantés à 1.5 MeV – 1×10^{17} H/cm²

Dans le cas d'une croissance en R^3 , l'énergie de croissance des défauts s'évalue autour de (0.7 ± 0.1) eV, tandis qu'elle vaut environ (0.5 ± 0.1) eV dans le cas d'une croissance en R^2 . Rappelons que l'équation de croissance des défauts en R^3 caractérise un phénomène de croissance limité par la diffusion de l'hydrogène non lié dans la matrice, tandis celle en R^2 décrit une croissance limitée par la réaction à l'interface matrice/défaut (cf. Chapitre I, § III-6 et chapitre IV, § IV).

Il est généralement admis dans la littérature que, l'évolution thermique des défauts étendus est principalement gouvernée par le mûrissement d'Ostwald jusqu'aux recuits équivalents à 80-90% du budget thermique de fracture. Ce mécanisme étant caractérisé par l'échange d'atomes d'hydrogène d'un défaut à un autre, il est évalué comme la somme de l'énergie de liaison d'un atome d'hydrogène à un défaut étendu plus l'énergie de migration nécessaire pour faire diffuser l'hydrogène libéré vers un autre défaut. Si on considère que les défauts étendus étudiés dans notre cas croissent principalement par mûrissement d'Ostwald, alors les énergies d'activations extraites de la figure V-9 reflètent donc les échanges d'atomes d'hydrogène dans la matrice de germanium. Or, dans la littérature, l'énergie de dissociation d'une liaison Ge-H est estimée à environ 1.13 eV [10] et l'énergie de migration de l'hydrogène non lié dans une matrice de Ge s'évalue autour de 0.38 eV [5]. Ces deux énergies ne concordant à aucune des énergies de croissance que nous avons mesurées. Il semble donc que le phénomène principal limitant la croissance des défauts étendus dans notre condition d'implantation ne soit pas lié à l'échange d'atomes d'hydrogène entre défauts.

Dans leur étude sur le comportement de l'hydrogène dans le germanium, Hourahine et al. [11] ont évalué au moyen des platelets orientés $\{111\}$, des énergies de liaison des complexes de type 2Ge-H et H_2 respectivement égales à 0.5 eV et 0.6 eV. Ces énergies de liaison similaires aux énergies de croissance que nous avons obtenues (voir figure V-9), laissent donc à croire que les principaux phénomènes limitant la croissance des défauts étendus dans notre condition d'implantation sont la dissociation des complexes 2Ge-H et la diffusion de l'hydrogène moléculaire dans la matrice. Des études supplémentaires sont cependant nécessaires pour confirmer cette hypothèse, car les études de Hourahine et al. ont été réalisées sur des platelets orientés $\{111\}$, tandis que nous avons travaillé avec des défauts orientés $\{100\}$.

I-4 Récapitulatif sur l'état de fracture du germanium

Les différentes caractérisations faites ci-dessus permettent ainsi de mettre en évidence certaines spécificités du Ge après implantation d'hydrogène à haute énergie comparé au cas du Si. Il ressort des essais de détachements que la fluence minimale de fracture du Ge est de l'ordre de 1×10^{17} H/cm², soit légèrement supérieure à la fluence minimale de fracture de 7×10^{16} H/cm² requise dans le Si. Le phénomène d'étalement de défauts étendus jusqu'à la surface observé dans le Ge après recuit peut expliquer la nécessité d'une fluence de fracture plus élevée dans ce matériau. En effet, cet étalement conduit à une baisse de la concentration d'hydrogène locale au R_p. Il en résulte donc une plus faible quantité d'hydrogène disponible autour du R_p pour l'alimentation de la ligne de la fracture.

Une autre spécificité du Ge se trouve au niveau de l'orientation des défauts précurseurs de la fracture après implantation avec une fluence de fracture (1×10^{17} H/cm²). En effet, des défauts à la fois orientés parallèlement et perpendiculairement à la surface du substrat ont été identifiés. Dans le cas du Si, le phénomène de casse du film pendant le processus de détachement a été attribué d'une part à la présence des défauts d'orientations non parallèles à la surface du substrat, lesquels favorisent la déviation de la ligne de fracture vers la surface, et d'autre part par l'effet raidisseur très faible de la couche de silicium située au-dessus de la zone endommagée. Dans le cas du Ge, et par analogie au cas du Si, il est probable que le détachement en morceaux du film soit aussi une conséquence de la présence des défauts orientés de façon perpendiculaires à la surface. Cela peut également être lié à l'épaisseur de la couche de Ge au-dessus de la zone de défauts (23 µm dans le cas étudié ici), laquelle ne serait pas assez rigide pour supporter la propagation de la fracture. Malheureusement, à cause du caractère radioactif du Ge pendant l'implantation, nous n'avons pas pu faire plusieurs implantations à différentes énergies pour une étude de l'effet raidisseur. En effet, l'implantation du germanium est très délicate car elle génère une activation de l'échantillon, lequel reste isolé pendant des semaines afin de revenir à une activité normale. Ceci nous a donc beaucoup limité au niveau de la variation des paramètres d'implantation.

II Etude du détachement de films minces de carbure de silicium

Nous allons dans cette partie présenter les résultats de détachement du dernier matériau exploré dans cette thèse, à savoir le SiC. L'étude de ce matériau ayant commencé à la fin de la thèse, les résultats présentés seront très préliminaires. Nous avons tenu à les présenter car ils mettent en évidence un début de compréhension du comportement de l'hydrogène dans différents matériaux.

Pour cette étude, nous avons travaillé avec des substrats de SiC – 6H, d'orientation (0001), ayant un dopage de type n avec une résistivité de 10^5 Ω.cm.

Pour les essais de détachements, les échantillons ont dans un premier temps été implantés à 1.5 MeV avec une fluence de 1×10^{17} H/cm². Cette condition d'implantation est en effet considérée comme une référence pour notre étude, car elle conduit au détachement d'un film mince dans le cas du Si et du Ge. Après implantation, les échantillons ont été recuits dans un four à moufle, à des températures allant de 700°C à 1300°C, sur une durée comprise entre 15 minutes et 10h. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-10.

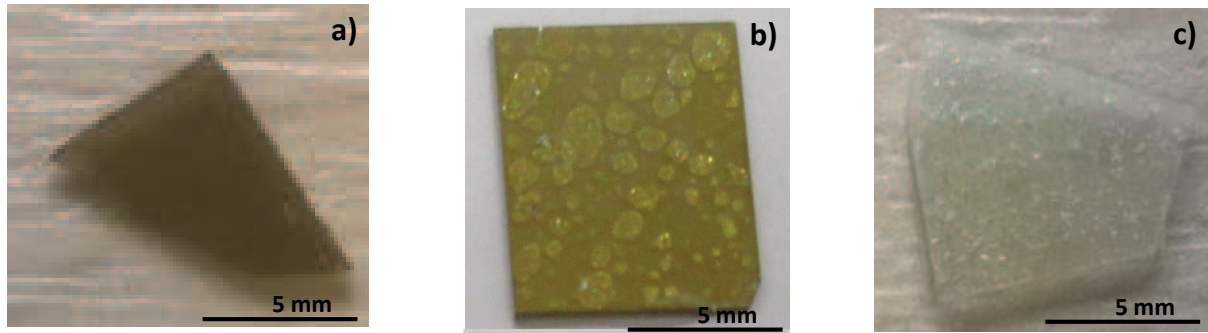


Figure V-10 : évolution des états de surface des échantillons de SiC implantés à $1.5 \text{ MeV} - 1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ et recuits à: a) 900°C pendant 1h, b) 1050°C pendant 10h et c) 1200°C pendant 2h. Tous les recuits ont été effectués dans un four à moufle et à l'air ambiant

Après un recuit à 900°C pendant 1h (figure V-10.a), aucune modification de type cloquage ni détachement n'est observé à la surface du substrat. En augmentant la température de recuit à 1050°C (voir figure V-10.b), on observe comme présenté sur la figure V-10.b, des cavités enterrées bien développées, tandis qu'aucun phénomène de type cloquage ni détachement n'a eu lieu à la surface du substrat. En augmentant davantage la température de recuit à 1200°C , des cloques et des exfoliations locales apparaissent sur la surface du substrat (voir figure V-10.c).

On constate donc qu'une fluence de $1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ qui conduit au détachement d'un film mince de Ge ou de Si, se révèle seulement suffisante pour générer des cloques et des exfoliations locales à la surface du substrat de SiC. Ces premiers résultats révèlent également la nécessité d'effectuer des recuits à de très hautes températures ($>1000^\circ\text{C}$) pour provoquer le développement des défauts étendus dans ce matériau.

Par ailleurs, on remarque aussi sur les images de la figure V-10 un changement de couleur du substrat de plus foncé à plus clair, à mesure que la température de recuit augmente. Ce comportement est dû à l'activité électronique des défauts d'hydrogène dans la bande interdite du SiC. En effet, comme présenté sur la figure V-11, les substrats de SiC que nous avons utilisés étaient initialement quasi-transparents, puis sont devenus opaques après implantation. Ce caractère opaque après implantation est dû aux défauts ponctuels, lesquels donnent lieu à des niveaux d'énergie dans la bande interdite ; des défauts qui influencent les propriétés optiques du matériau. G. Alfieri et al. [12] ont en particulier montré dans le SiC trois pièges à électrons propres aux implantations d'hydrogène, localisés respectivement à 0.69, 0.73 et 1.03 eV sous la bande de conduction. Ces centres seraient responsables de l'opacité du SiC après implantation, car ils absorbent la lumière dans le domaine du visible. Avec le traitement thermique, ces défauts vont s'annihiler avec la température, laissant seulement des bulles, i.e. des défauts étendus (voir figure V-10.b) avec des niveaux très profonds et lesquels n'absorbent pas la lumière du visible. Ceci explique donc pourquoi le SiC retrouve progressivement sa transparence au fur et à mesure qu'on augmente la température de recuit.

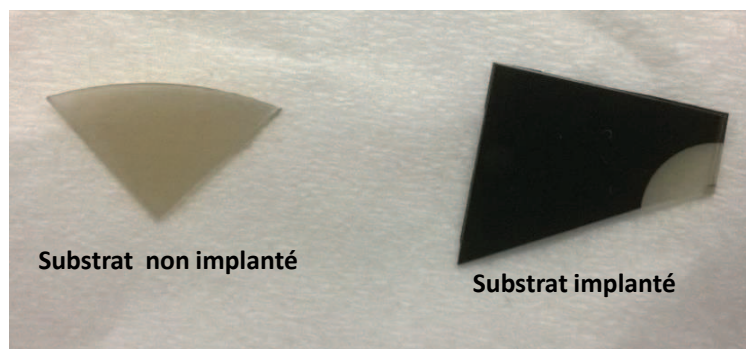


Figure V-11 : couleurs des substrats de SiC avant (à gauche) et après (à droite) implantation

Après les premiers essais de détachements dans notre condition d'implantation référence, nous avons réalisé d'autres implantations à une énergie plus élevée de 2 MeV (dans le but d'augmenter « l'effet raidisseur ») avec des fluences plus élevées de 2.5×10^{17} et 5×10^{17} H/cm². Les résultats de détachements obtenus sont présentés sur la figure V-12.

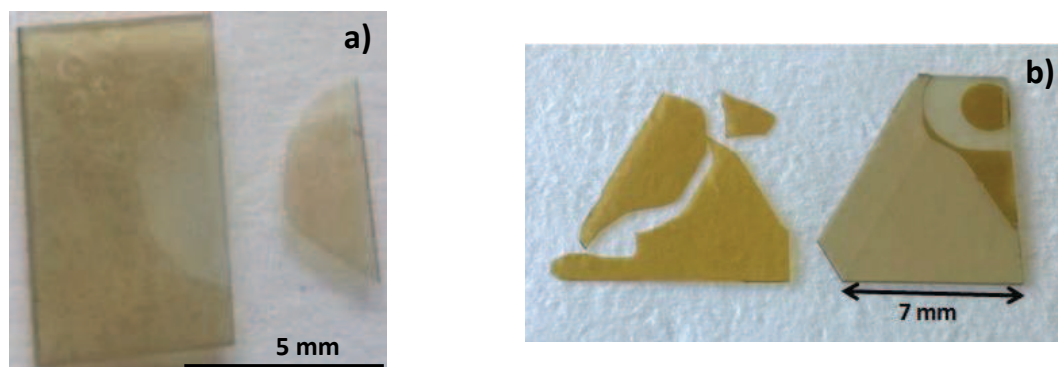


Figure V-12: résultats de détachements obtenus avec deux échantillons de SiC implantés à une énergie de 2 MeV avec une fluence de a) 2.5×10^{17} H/cm² et b) 5×10^{17} H/cm², tous deux recuits dans un four à moufle à 1300°C pendant a) 60 minutes et b) 15 minutes

Dans le cas de l'implantation à 2.5×10^{17} H/cm², on obtient après un recuit à 1300°C pendant 60 minutes un détachement partiel de la surface du substrat implanté (voir figure V-12.a), tandis que la fluence de 5×10^{17} H/cm² conduit à un détachement complet de la surface implantée après un recuit à 1300°C pendant 15 minutes (voir figure V-12.b).

L'observation au MEB de la tranche d'un substrat post-fracture implanté à 2 MeV – 5×10^{17} H/cm² révèle que le film détaché a une épaisseur d'environ 32.2 μm (figure V-13.b), soit légèrement inférieure aux 33.6 μm théoriques prévus par SRIM (figure V-13.a).

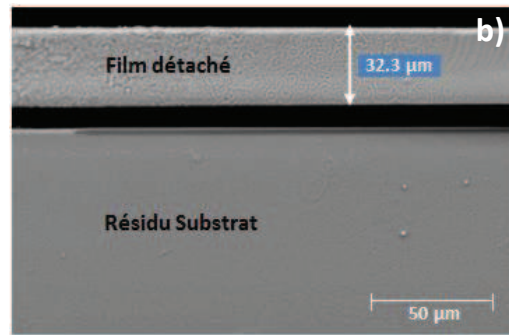
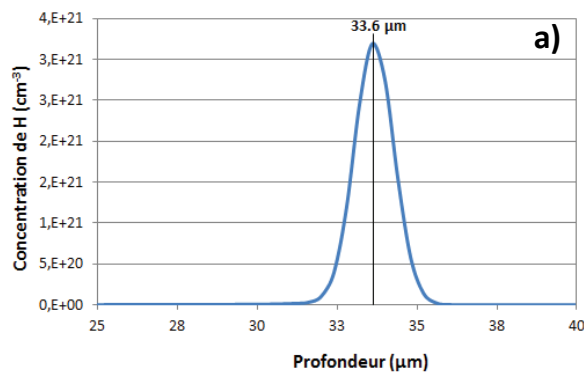


Figure V-13: a) profil théorique SRIM d'une implantation d'hydrogène à 2 MeV avec une fluence de 5×10^{17} H/cm² dans un échantillon de SiC, b) vue MEB en section transversale d'un échantillon de SiC post-fracture implanté à 2 MeV – 5×10^{17} H/cm² et recuit à 1300°C pendant 15 minutes

De façon générale, il apparaît clairement que les conditions de fluence et de température nécessaires pour le détachement de films minces autoportés par implantation d'hydrogène à haute énergie soient beaucoup plus élevées dans le SiC que dans le Si ou le Ge. La fluence nécessaire pour l'obtention du détachement complet s'élève à environ 5×10^{17} H/cm², soit 5 fois plus élevée que dans le cas du Si et du Ge, tandis que la température requise pour provoquer le détachement ou le cloquage s'évalue autour de 1200°C, soit un peu plus de 2 fois supérieure au cas du Si et du Ge. La compréhension de la nécessité des fortes fluences et températures de recuits pour générer la fracture du SiC sera abordée dans le paragraphe suivant.

III Synthèse des conditions de détachement du Si, Ge et SiC

Dans cette partie, nous allons présenter les principaux résultats de détachements obtenus avec les trois matériaux étudiés dans cette thèse. Nous présenterons entre autre les conditions de fluences et de températures requises pour le détachement, les plans d'orientations des défauts précurseurs de la fracture et les énergies de diffusion de l'hydrogène dans ces matériaux. Nous présenterons aussi leurs différents modules d'Young et l'énergie de liaison des atomes constituant leur matrice. Le but ici est de voir si le comportement de chaque matériau lors du processus de fracture peut être lié à ses propriétés intrinsèques (mécanique par exemple).

Le tableau V-1 présente les différents paramètres précités.

Nature du substrat	Si(100)	Ge(100)	6H-SiC (0001)
Fluence standard de fracture (H/cm ²)	1×10^{17}	1×10^{17}	5×10^{17}
Orientation des défauts étendus	{100} et {111}	{100} et {001}	/
Température minimale de fracture (°C)	550	450	1200
Energie de diffusion de l'hydrogène	0.5 eV [7]	0.38 eV [7]	3.5 eV [14]
Energies de liaison des atomes	Si-Si $\approx$ 3.4 eV [13]	Ge-Ge $\approx$ 2.8 eV [13]	Si-C $\approx$ 4.7 eV [13]
Module d'Young (Gpa)	130	102	450

Tableau V-1 : comparaison des différents paramètres d'implantations et de recuits, des plans d'orientations des défauts observés par XTEM, et de quelques propriétés intrinsèques des différents matériaux étudiés

Les données du tableau V-1 montrent que la fluence minimale standard nécessaire pour le détachement est similaire dans le cas du Si et du Ge, tandis qu'elle est 5 fois plus élevée dans le cas du SiC. Pareillement, la température de recuit nécessaire pour le détachement est beaucoup plus élevée dans le cas du SiC que dans les autres matériaux.

Le besoin d'implanter à une fluence d'hydrogène beaucoup plus élevée dans le SiC comparé au Si et au Ge peut s'expliquer en termes de dureté des matériaux (module d'Young) ou d'énergie de liaison des atomes hôtes des différents cristaux [15]. En effet, les défauts précurseurs de la fracture sont décrits comme des défauts plans de structures lenticulaires d'épaisseurs de quelques plans atomiques [16]. L'écartement des plans pour la formation de ces défauts est d'autant plus difficile que l'énergie de liaison entre les atomes des plans à déformer est forte, i.e. d'autant plus difficile que le matériau est rigide. Dans la littérature, l'énergie de la liaison Si-C a été évaluée à 4.7 eV, soit supérieure à celle des liaisons Si-Si (3.4 eV) et Ge-Ge (2.8 eV) [15]. Ainsi, la formation des platelets dans le SiC sera

logiquement bien plus difficile que dans les deux autres matériaux et nécessitera un plus fort niveau de déformation (ou de saturation). Le niveau de déformation induit par l'implantation étant d'autant plus élevé que la fluence d'implantation est grande, ceci peut expliquer pourquoi le SiC requiert une plus forte fluence pour la fracture.

En ce qui concerne la nécessité d'effectuer des recuits à des températures beaucoup plus élevées pour provoquer la fracture dans le SiC, cela peut s'expliquer en termes de barrière de diffusion de l'hydrogène dans la matrice du matériau en présence des pièges. En effet, dans la littérature, la croissance thermique des défauts précurseurs de la fracture (plus particulièrement les platelets) a été démontrée être principalement gouvernée par le mûrissement d'Ostwald, i.e. par l'échange d'atomes d'hydrogène d'un défaut à un autre [15]. L'énergie d'activation d'un tel mécanisme a été décrite comme la somme de l'énergie de liaison d'un atome d'hydrogène à un défaut étendu plus l'énergie de migration nécessaire pour faire diffuser l'hydrogène libéré vers un autre défaut. Ainsi, plus la somme de ces deux énergies sera grande, plus la température nécessaire pour activer la croissance des défauts sera élevée.

Dans le chapitre précédent nous avons montré au moyen de la spectroscopie infrarouge qu'après implantation de l'hydrogène dans le silicium, il est majoritairement lié à des défauts lacunaires (pour former des complexes de types V_nH_m et VH_n) et aux atomes Si de la matrice (pour former des liaisons Si-H). Nous avons également observé après différents recuits, que les défauts multi-lacunaires sont assez instables et se dissocient avec des températures faibles ($< 300^\circ\text{C}$), tandis que les défauts mono-lacunaires les plus stables se dissocient à partir de 500°C . Dans la littérature, l'énergie de migration de H dans le Si est estimée à 0.5 eV [7]. Ainsi, dans une matrice de silicium sursaturée en hydrogène, la dissociation des complexes lacunaires aux températures inférieures ou égales à 500°C , plus une énergie de diffusion de l'hydrogène non lié autour de 0.5 eV, facilitent le phénomène de migration de l'hydrogène vers les cavités, ce qui favorise donc une croissance de défauts jusqu'à la fracture du matériau avec des températures minimales de 550°C (dans nos conditions d'implantation). Quant au Ge, nous n'avons pas pu accéder aux configurations de l'hydrogène dans sa matrice. Néanmoins, de par sa structure de maille (diamant) similaire à celle du silicium, nous pensons que l'hydrogène doit probablement adopté les mêmes configurations dans sa matrice que dans celle du Si. Ainsi, avec une énergie de diffusion de l'hydrogène (0.38 eV [5]) plus faible que celle du Si, et des énergies de liaisons Ge-H plus faibles aussi, la fracture du Ge nécessite une température de fracture plus faible comparé au Si.

A l'inverse du Si et du Ge où les complexes hydrogénés formés après implantation sont facilement dissociables, ceux formés dans le SiC sont très stables et leur dissociation nécessite des températures très élevées. Parmi ces défauts, on retrouve des complexes C-H situés dans au voisinage d'une lacune de Si, lesquels sont stables jusqu'aux températures de 900°C . M.K. Linnarsson et al [14] ont montré que l'hydrogène devient mobile dans le SiC avec des températures supérieures à 700°C et avec une énergie de diffusion de 3.5 eV. Ainsi, la stabilité des complexes hydrogénés créés dans le SiC après implantation justifie la nécessité des recuits à des températures aussi élevées que 1200°C que nous avons appliqués pour pouvoir obtenir des détachements.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons exploré les conditions de fluences d'hydrogène nécessaires pour induire la fracture dans les substrats de Ge et de SiC implantés dans la gamme des MeV, que nous avons ensuite comparées avec le cas du Si. Nous avons mis en évidence une différence notable de comportement en fonction de la nature des substrats. En effet, la fluence minimale requise pour provoquer la fracture du Ge s'est révélée être similaire au cas du Si, soit de l'ordre de 1×10^{17} H/cm², tandis que dans le cas du SiC, elle s'avère être cinq fois plus élevée que dans le cas du Si et du Ge. Cette différence a été expliquée par l'énergie de liaison des atomes hôtes des différents cristaux, en particulier par la forte liaison entre les atomes de Si et C dans le SiC. Cette forte liaison rend difficile la formation des platelets dans ce matériau, par conséquent de fortes fluences d'hydrogène sont nécessaires pour pouvoir endommager le matériau. De plus, de façon générale, le SiC est bien connu pour sa résistance à l'irradiation.

Au niveau des températures minimales de fracture, nous avons observé qu'elle est d'autant plus élevée que la somme des énergies de liaison des configurations des surfaces internes et de diffusion de l'hydrogène non lié dans la matrice est élevée. Ainsi, avec le substrat de Ge, où la somme de ces énergies est la plus faible, la température minimale de fracture est la plus basse (autour 450°C), puis vient le Si où la température minimale de fracture est autour de 550°C et enfin le SiC où la température de fracture est d'environ 1200°C.

Concernant le détachement des films minces autoportés, nous avons observé pour les deux derniers matériaux étudiés (Ge et SiC), qu'ils se cassent en morceaux pendant l'étape de séparation. Dans le cas du Ge, des images XTEM prises dans la zone de défauts ont révélé la présence des défauts orientés à la fois de façon parallèle et perpendiculaire à la surface du substrat. Par analogie au cas du Si où les défauts {111} non parallèles à la surface du substrat ont été identifiés comme étant la cause de la casse du film pendant le processus de détachement, nous pensons que la présence des défauts orientés perpendiculairement à la surface dans le cas du Ge favorise la déviation de la fracture vers la surface, ce qui occasionne la casse du film. Dans le cas du SiC, des études sur l'orientation des défauts étendus sont encore nécessaires pour expliquer l'origine de la casse du film dans ce matériau.

Enfin, les études faites dans ce chapitre sur le Ge et le SiC restent préliminaires et beaucoup de questions restent encore sans réponses. Des études supplémentaires systématiques sont donc nécessaires pour améliorer notre compréhension des mécanismes d'exfoliation, de l'appréhender dans son ensemble, afin d'optimiser les paramètres d'un tel procédé de découpe de substrats ultra-minces.

Références Bibliographiques

- [1] A. K. Agarwal, R. R. Siergiej, S. Seshardri, M. H. White, P. G. McMullin, A. A. Burk, L. B. Rowland, C. D. Brandt, and R. H. Hopkins, A critical look at the performance advantages and limitations of 4H-SiC power UMOSFET structures, in IEDM Tech. Dig., p. 119 (1996)
- [2] S. W. Bedell, D. Shahrjerdi, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. A. Lauro, J. A. Ott, N. Sosa and D. Sadana, Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III–V Layers by Controlled Spalling to Enable Low Cost PV Technologies, IEEE Journal of Photovoltaics, 2, 141-147 (2012)
- [3] C. C. Chien, D. S. Chao and J. H. Lianga, Kinetics study of orientation-dependent surface blistering and exfoliation process in hydrogen implanted germanium, Surf. Interface Anal., 46, 1226–1230 (2014)
- [4] J. M. Zahler, A. Fontcuberta i Morral, M. J. Griggs, H. A. Atwater, and Y. J. Chabal, Role of hydrogen in hydrogen-induced layer exfoliation of germanium, Phys. Rev. B, 75, 035309 (2007)
- [5] F. Mazen, A. Tauzin, L. Sanchez, F. Chieux, C. Deguet, E. Augendre, T. Akatsu, C. Richtarch, and L. Clavelier, Fracture in Hydrogen-Implanted Germanium, AIP Conf. Proc. 1066, 217 (2008)
- [6] F. Letertre, C. Deguet, C. Richtarch, B. Faure, JM Hartmann, F. Chieu, A. Beaumont, J. Dechamp, C. Morales, F. Allibert, P. Perreau, S. Pocas, S. Personnic, C. Lagahe Blanchard, B. Ghyselen, YM Le Vaillant, Jalaguier, N. Kernevez, C. Mazurea, Germanium-On-Insulator (GeOI) structure realized by the Smart Cut™ technology, MRS proceedings 809, p. 153 (2004)
- [7] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A.M. Papon, Basic mechanisms involved in the Smart-Cut process, Microelec. Eng. 36, 233-240 (1997)
- [8] C.C. Chien, D.S. Chao, J.H. Liang, C.M. Lin, Investigation of Surface Blistering and Exfoliation in Germanium Induced by Hydrogen Molecular Ion Implantation, ECS Trans. 44, 759(2012)
- [9] F. Yang, X. Xiong Zhang, T. Chun Ye, S. Lin Zhuang, The surface blistering kinetics and the H-platelet evolution in H-implanted germanium, Physica B 407, 2943–2946 (2012)
- [10] J. R. Weber, A. Janotti, P. Rinke, and C. G. Van de Walle, Dangling-bond defects and hydrogen passivation in germanium, Appl. Phys. Lett. 91, 142101 (2007)
- [11] B. Hourahine, R. Jones, P. R. Briddon, Hydrogen molecules and platelets in germanium, Physica B 376–377 (2006) 105
- [12] G. Alfieri, E. V. Monakhov, B. G. Svensson, and A. Hallén, Defect energy levels in hydrogen implanted and electron-irradiated n -type 4H silicon carbide, J. Appl. Phys. 98, 113524 (2005)
- [13] Q.-Y. Tong, K. Gutjahr, S. Hopfe, U. Gösele and T.-H. Lee, Layer splitting process in hydrogen-implanted Si, Ge, SiC, and diamond substrates, Appl. Phys. Lett. 70, 1390 (1997)
- [14] M.K. Linnarsson, J.P. Doyle and B.G. Svensson, Diffusion of hydrogen in 6H silicon carbide, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 423 (1996)
- [15] Stephen W. Bedell and William A. Lanford, Investigation of surface blistering of hydrogen implanted crystals, J. Appl. Phys., Vol 90, N° 3, 1138 (2001)
- [16] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si, J. Appl. Phys. 76 (7), 852 (2000)

Conclusion générale

Ce travail de thèse a consisté à l'étude d'un procédé innovant de production de substrats ultra-minces ($10 - 70 \mu\text{m}$ d'épaisseur), basé sur l'implantation d'hydrogène à haute énergie ($1 - 2.5 \text{ MeV}$). Une telle implantation suivie d'un traitement thermique adéquat conduit au détachement d'un film mince autoporté dit « substrat ultra-mince ».

Le procédé proposé a particulièrement été utilisé pour le détachement de substrats ultra-minces de Si(100), abondamment utilisé tant dans l'industrie photovoltaïque qu'électronique, mais dont l'étude bibliographique est quasi inexistante, contrairement au cas du Si(111) qui est le plus étudié. En plus du Si(100), deux autres matériaux semi-conducteurs à savoir le Ge(100) et le 6H-SiC(0001) ont été également investigués.

Dans la première partie de notre étude, nous avons exploré différents paramètres d'implantation et de recuit pouvant permettre l'optimisation du procédé pendant le processus de détachement des films minces autoportés de Si(100). Le premier paramètre étudié a été la température de recuit, et les résultats obtenus ont été assez instructifs. Nous avons montré qu'avec une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$, initialement considérée comme fluence de cloquage, il était possible d'obtenir un détachement en augmentant la température de recuit. Le phénomène responsable de cette transition de régime a été attribué à la mise sous pression des microfissures, qui est favorisée par une température élevée (diffusion plus efficace de l'hydrogène) et/ou une rampe de montée en température rapide (mise sous pression simultanée des microfissures).

Dans la suite, afin d'augmenter la taille des films détachés, deux autres paramètres d'implantation, à savoir la fluence de l'hydrogène et l'énergie d'implantation ont été étudiées. En effet, la fluence d'hydrogène permet de jouer sur l'orientation des défauts responsables de la fracture, tandis que l'énergie d'implantation permet de faire varier la profondeur d'implantation, i.e. l'épaisseur du film à détacher, i.e. l'épaisseur de l'auto-raisseur.

Par des observations XTEM, nous avons montré qu'à énergie égale, l'augmentation de la fluence permet de changer l'orientation des défauts étendus, lesquels se mettent alors dans des plans parallèles à la surface du substrat, i.e. dans des plans à priori favorables à la propagation latérale de la fracture. Notons que cette étude a été faite dans les deux conditions d'implantation suivantes : $\{1.5 \text{ MeV} - 1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2\}$ et $\{1.5 \text{ MeV} - 2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2\}$. Ainsi, dans le cas de la fluence de $1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$, les défauts étaient majoritairement orientés suivant $\{111\}$, tandis que dans le cas de la fluence de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$, ils étaient majoritairement orientés suivant $\{100\}$. Cette orientation favorable des défauts a conduit à une amélioration significative de la surface des couches détachées. Nous sommes ainsi passés d'une surface de 0.5 cm^2 dans le cas d'une fluence de $1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$, à une surface de 1 cm^2 dans le cas d'une fluence de $2 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$.

En faisant varier l'énergie d'implantation, i.e. l'épaisseur de la couche de silicium au-dessus de la zone sursaturée en hydrogène, nous avons également constaté une amélioration considérable des surfaces des films détachés lorsque l'énergie d'implantation augmente. Les meilleurs détachements ont notamment été obtenus avec l'énergie de 2.5 MeV (l'énergie maximale utilisée), avec laquelle un substrat ultra-mince de $67.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et d'une surface d'environ 12 cm^2 a été produit. Cette surface est la plus importante que nous avons obtenue dans cette étude. Ainsi, plus l'épaisseur de la couche de silicium située au-dessus de la zone de défauts sera élevée, i.e. plus cette couche sera rigide,

plus elle aura un effet d'auto-raideur important, capable de contraindre la ligne de fracture à se propager à l'intérieur du matériau plutôt qu'à dévier vers la surface.

Pour évaluer la qualité des films de silicium détachés et leur compatibilité avec l'application PV, des prototypes de cellules solaires à homojonction, de type N/P/P⁺ similaires à une structure industrielle standard, ont été réalisés. Les meilleures performances ont été obtenues avec les cellules réalisées sur les films épais de 67.5 μm (épaisseur maximale détachée), qui ont montré un rendement de conversion de seulement 15,6% inférieur à celui obtenu avec une cellule réalisée sur un substrat référent. Ces résultats ont ainsi permis de montrer que le procédé de détachement par implantation d'hydrogène à haute énergie conserve très bien la qualité cristalline des films détachés.

Après avoir établi les paramètres gouvernants la réalisation des films de Si(100) détachés, le quatrième chapitre de cette thèse a été consacré à l'étude et à la compréhension des mécanismes impliqués dans la propagation de la fracture suite aux implantations. Pour ce faire, les défauts étendus responsables de la fracture ont été suivis à différents stades de recuit. Des résultats inattendus, mais plutôt originaux ont été observés. En effet, les images XTEM ont révélé dans une gamme de faible température de recuit ($\leq 300^\circ\text{C}$) des défauts de type platelets, lesquels se transforment en clusters planaires de petites lentilles (PCLs) pour des températures plus élevées ($> 300^\circ\text{C}$). L'observation des PCLs à des stades de recuits proches de la fracture montre ainsi de nouveaux types de défauts précurseurs de la fracture après implantation d'hydrogène à haute énergie. Ce type de défauts n'a jamais été observé dans le cas standard des implantations à basse énergie (gamme des keV) largement étudié. Après évaluation de l'énergie d'activation de ces défauts, qui s'est révélée similaire à l'énergie de diffusion de l'hydrogène libre dans un cristal de silicium parfait, nous avons conclu que le phénomène principal limitant le croissances des défauts est la diffusion de l'hydrogène non lié dans la matrice implantée.

Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous avons exploré les conditions de détachement de substrats ultra-minces de germanium (Ge) et de carbure de silicium (SiC). Les premiers résultats obtenus avec ces matériaux ont mis en évidence une première tendance importante de conditions de détachement (fluence et température de recuit) qui semblent à priori liées à la rigidité du matériau et à la stabilité des complexes hydrogénés formés après implantation. En effet, nous avons observé que plus le module d'Young du matériau est élevé, plus la fluence nécessaire pour obtenir le détachement est importante. Dans le cas du Si et du Ge, lesquels ont des modules d'Young du même ordre de grandeur, la fluence de détachement standard a aussi été du même ordre de grandeur ($1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$), tandis que dans le cas du SiC qui a un module d'Young de plus de trois fois supérieur à ceux du Si et du Ge, la fluence nécessaire pour le détachement a été 5 fois plus élevée ($5 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$). Au niveau de la température nécessaire pour la fracture, elle a été beaucoup plus élevée dans le cas du SiC que dans le cas du Si et du Ge. Ce résultat a été associé à la stabilité des complexes hydrogénés formés dans ces matériaux et à l'énergie de diffusion de l'hydrogène.

Les résultats de détachements obtenus avec le Si, le Ge et le SiC ont ainsi montré que le procédé d'implantation d'hydrogène à haute énergie est un procédé générique qui peut s'appliquer au détachement de substrats ultra-minces de différents types de matériaux cristallins.

Perspectives

L'ensemble des études présentées dans ce manuscrit participe à une meilleure compréhension du procédé de détachement de substrats ultra-minces par implantation d'hydrogène à haute énergie, à partir d'un substrat donneur. Il est l'un des premiers à offrir une base fondamentale des connaissances liées aux défauts et aux mécanismes impliqués dans le processus de propagation de la fracture dans le cas particulier du silicium.

Au départ de ce travail, la surface maximale des films de Si(100) détachés était de 0.5 cm². En jouant sur la fluence et l'énergie d'implantation, nous avons augmenté les surfaces détachées d'un facteur 24, i.e. nous sommes passés d'une surface de 0.5 cm² à une surface détachée de 12 cm². Toutefois, la très forte fluence d'hydrogène requise pour obtenir le détachement des grandes surfaces peut rendre le procédé très long et coûteux, particulièrement pour la technologie PV, dont le but aujourd'hui est la réduction des coûts de production. Le procédé pourrait être plus rentable industriellement avec des implanteurs très performants, capables de réaliser des implantations avec des forts courants (plusieurs dizaines de mA), ce qui permettrait de réaliser des implantations rapides même avec des fortes fluences.

En l'absence des implanteurs à forts courants, on pourrait aussi penser à des détachements par contraintes assistées. En effet, le détachement en plusieurs morceaux du film pendant l'étape de séparation est une conséquence de la faible rigidité de la couche de silicium située au-dessus de la zone fragilisée, laquelle est incapable d'empêcher la déviation vers la surface de la ligne de fracture. Ainsi, en apportant une contrainte supplémentaire à la surface du substrat, on peut éviter la déviation de la ligne de fracture. Il serait donc intéressant d'étudier la possibilité d'implantation à plus faible fluence, juste suffisante pour créer une zone fragilisée, puis de déposer à la surface du substrat implanté une couche contraignante supplémentaire avant l'étape de détachement. La couche contraignante viendrait alors renforcer la force mécanique du silicium au-dessus de la zone de défauts, ce qui pourrait forcer la ligne de fracture à se propager latéralement. On parlerait alors de « détachement par contraintes assistées ».

Si le procédé de détachement doit être optimisé davantage, il en est de même pour les procédés de fabrication des cellules. Dans cette étude nous avons utilisé une structure d'homojonction très simple pour valider notre approche de fabrication de substrats. Après détachement, les films minces ont été utilisés tels quels pour la fabrication des cellules, i.e. sans texturation, ni passivation préalable des surfaces. De tels traitements permettraient d'augmenter les rendements de conversion obtenus. Toujours dans le but d'augmenter les rendements de conversion, on pourrait fabriquer des cellules avec des structures plus avancées, comme des structures HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) dont les procédés de dépôts se font à basses températures et qui offrent de très bons rendements.

Parallèlement aux investigations des techniques d'optimisation de détachement, il serait aussi intéressant d'approfondir les études sur la croissance des défauts étendus, notamment sur les mécanismes impliqués dans la transformation des platelets en PCLs que nous avons observé et dont nous n'avons à ce jour pas encore apporté d'explications concrètes et claires. Nous pensons que cette transformation est un compromis entre les déformations locales autour des cavités et leur énergie de surface spécifique. En effet, nous pensons que même si la formation des PCLs demande une plus grande énergie spécifique de surface, elle permet néanmoins de réduire l'énergie locale de déformation autour des défauts, ce qui permet peut être au système de minimiser son énergie plus facilement. Pour vérifier cette hypothèse, des études quantitatives de mesures de ces paramètres sont nécessaires.

Enfin, les premières études exploratoires faites sur le détachement du germanium et du carbure de silicium nous ont permis de montrer que le procédé de détachement proposé dans cette étude peut s'étendre sur d'autres matériaux, élargissant ainsi son champ d'application. Toutefois, il reste encore beaucoup d'études à réaliser, notamment sur l'optimisation des détachements dans ces matériaux et les défauts responsables de la fracture. Il serait intéressant de refaire des études systématiques de ces matériaux comme dans le Si, pour identifier les combinaisons optimales permettant le détachement des films de grandes surfaces. Il serait aussi intéressant de globaliser le procédé sur d'autres types de matériaux d'intérêts comme le saphir, le GaN.

Annexe : Procédure de nettoyage des échantillons par RCA

Le nettoyage se fait en trois étapes principales :

- La première consiste à tremper les échantillons pendant 10 minutes dans un premier bain (SC1) contenant de l'acide chlorhydrique (HCL), de l'eau oxygénée (H_2O_2) et de l'eau dé-ionisée, le tout chauffé à 70°C. Les proportions de dosage sont ($[H_2O : HCl : H_2O_2] \rightarrow [6 : 1 : 1]$). Ce bain est suivi d'un rinçage à l'eau pendant 10 minutes.
- Un deuxième bain (SC2) est composé de l'acide fluorhydrique (HF) et de l'eau dé-ionisée, dans lequel on trempe les échantillons pendant 1 minute. Il est lui aussi suivi d'un rinçage à l'eau pendant 10 minutes. Les proportions de dosage sont ($[H_2O : HF] \rightarrow [9 : 1]$)
- Enfin, les échantillons sont immergés pendant 10 minutes dans un troisième bain (SC3) contenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4), de l'eau oxygénée et de l'eau dé-ionisée, la solution étant chauffée à 120°C. Les proportions de dosage sont ($[H_2SO_4 : H_2O_2] \rightarrow [9 : 1]$). Cette étape est suivie d'un rinçage à l'eau pendant 10 minutes, puis les échantillons sont de nouveau trempés dans le bain SC2 pendant 1 minute, puis rincés à l'eau. Cette dernière étape de rinçage à l'eau marque la fin du nettoyage.

Les solutions SC1 et SC3 permettent d'oxyder les résidus alcalins et des particules métalliques qui ont pu se déposer en surface des échantillons et la solution SC2 permet d'éliminer, par dissolution, l'oxyde superficiel formé lors des oxydations avec SC1 et SC3.

Pauline Sylvia POKAM KUISSEU

Détachement des substrats ultra-minces des matériaux semi-conducteurs par implantation d'hydrogène à hautes énergies pour les applications photovoltaïques et électroniques

Résumé :

Cette thèse a été motivée par l'étude d'un procédé innovant de production de substrats ultra-minces (d'épaisseur variant de 15 μm à 70 μm), basé sur l'implantation d'hydrogène à haute énergie, dans notre cas comprise entre 1MeV et 2.5MeV. Une telle implantation suivie d'un traitement thermique approprié, conduit au détachement d'un film mince autoporté, appelé « substrat ultra-mince ». L'intérêt de ce procédé de détachement est purement économique, car il ne génère presque aucune perte de matière première. Nous l'avons particulièrement utilisé pour produire des substrats ultra-minces de silicium (100), pour la production des cellules PV bas-coûts. Dans le but d'élargir les champs d'applications du procédé, le détachement de substrats ultra-minces de deux autres matériaux (le Ge et le SiC) très utilisés en électronique a aussi été étudié.

Ainsi, dans cette étude, les paramètres optimaux d'implantation (énergie et fluence) et de recuits conduisant au détachement de grandes surfaces de Si(100) ont tout d'abord été investigués. Ensuite, l'application technologique du procédé proposé a été validée par la réalisation des cellules solaires au moyen des substrats ultra-fins de Si détachés (50 μm et 70 μm d'épaisseur). Les performances PV obtenues ont été assez proches de celles obtenues avec une cellule référence réalisée sur un substrat standard. Par la suite, une étude détaillée faite par TEM et par FTIR sur les défauts étendus à différents stades de recuits a permis de mettre en lumière la nature et la distribution spatiale des défauts précurseurs de la fracture dans le Si après implantation à haute énergie. Enfin, des essais de détachements réalisés avec le Ge et le SiC, lesquels ont été comparés au cas du Si, ont permis d'en savoir plus sur les critères de détachement. En effet, plus le matériau sera rigide, i.e. plus il aura un module d'Young élevé, plus la fluence et la température de recuit nécessaires pour le détachement seront élevées.

Mots clés: Implantation ionique, hydrogène, exfoliation, matériaux semiconducteurs, photovoltaïque, silicium-couches minces, défauts étendus, microfissures, énergie d'activation

Detachment of ultra-thin substrates of semiconductor materials by high energy hydrogen implantation for photovoltaic and electronic applications

Summary :

The motivation of this thesis was the study of an innovative process for the production of ultra-thin substrates (with thicknesses between 15 μm and 70 μm), based on the high energy hydrogen implantation, in our case in the range of 1 MeV to 2.5 MeV. Such an implantation followed by an appropriate thermal annealing, lead to the delamination of a free-standing thin layer, that we call "ultra-thin substrate". The benefit of this delamination process is purely economic, since almost no raw material is lost. We have particularly used this process to produce ultra-thin (100) Si substrates, for the production of low-cost PV solar cells. In order to extend the process application fields, the delamination of ultra-thin substrates of two other materials (Ge and SiC) widely used in electronics has been also studied.

In our work, the optimal implantation parameters (energy and fluence) and thermal annealing, leading to the delamination of large areas of Si (100) were first investigated. Subsequently, in order to validate the technological application of our process, solar cells have been performed with ultra-thin silicon substrates delaminated, with thicknesses of 50 μm and 70 μm . Results of PV performances obtained were quite close to those obtained with a reference solar cell achieved on a standard substrate. After that, in order to highlight the nature and the spatial distribution of fracture precursor defects after high energy hydrogen implantation in silicon, which had not yet done so far the subject of specific studies, characterizations have been carried out at different annealing stages, by means of TEM and FTIR. Finally, delamination results obtained with Ge and SiC, which were compared to the case of Si, helped us to learn more about delamination criteria. Indeed, we observed that, as the material rigidity increase, i.e. as the Young modulus is higher, the fluence and temperature require for the delamination will be also high.

Keywords: Ion implantation, hydrogen, exfoliation, semiconductor materials, photovoltaics, extended defects, microcracks, activation energy



**CEMHTI: Conditions Extrêmes et Matériaux:
Haute Température et Irradiation
3A Rue de la Férollerie 45071 Orléans, France**

