

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

Université Mohamed Seddik Benyahia - Jijel -



Faculté des sciences et de la technologie  
Département d'électronique

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme  
de  
Master en Electronique

OPTION :

Microélectronique

## **Thème**

***Etude Comparative du Rendement de Pulvérisation  
dans des Matériaux Photovoltaïques***

Présenté par : **LAHOULA Assia**

Encadré par : **Dr. MERABET Souad**

Promotion : **Septembre 2021**

# REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, nous devons remercier ALLAH de nous avoir donné la santé, la force et la patience pour accomplir ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à mon Encadreur Dr. MERABET Souad. Enseignante à l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel, pour sa disponibilité, sa patience et son suivi constant de ce travail.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent aux membres de jury : Mr. Remmouche Riad et Mr. Ayad Fayçal, d'avoir bien voulu jurer ce travail.*

*Mes remerciements et gratitude à tous les enseignants du département D'ELECTRONIQUE.*

*Mes remerciements à toute ma famille, mes amis et tous mes collègues.*

*Enfin, je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui m'ont encouragé à mener à bon port ce travail.*

# DEDICACES

*À mon cher père, mon soutien, mon modèle et mon éternel appui*

*Au paradis de dieu sur terre, au pont qui m'emmène au paradis, lumière de ma vie :*

*" ma chère maman "*

*Aux battements de mon cœur : mes frères et sœurs*

*À tous mes amis*

*À tous mes collègues*

*À chaque personne qui m'a aidé de près ou de loin.*

# **Sommaire**

## Sommaire

Liste des abréviations.....	I
Listes des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Mécanismes de la pulvérisation</b>	
I.1-Introduction .....	3
I.2-Notion de couche mince .....	3
I.3-Formation d'une couche mince.....	3
I.4-Le choix du procédé de dépôt de couches mince .....	4
I.5-Pulvérisation cathodique .....	5
I.5.1-Principe de la méthode .....	5
I.5.2-Plasma froid.....	5
I.5.2-1-La longueur de Debye .....	6
I.5.2-2-La section efficace .....	6
I.5.2.3-Le libre parcours moyen.....	7
I.5.3-Mécanisme d'interaction.....	7
I.5.4-Processus physique de la pulvérisation .....	8
I.5.4.1-Le régime des collisions simples.....	9
I.5.4.2-Le régime des collisions linéaires .....	9
I.5.4.3-Le régime de pointes thermiques .....	9
I.5.5-Taux de pulvérisation .....	9
I.5.6-Energie des atomes pulvérisés.....	10
I.5.7-Différentes configurations de la pulvérisation cathodique.....	10
I.5.7.1-La configuration diode.....	10
A) Pulvérisation DC.....	10
B) Pulvérisation RF (radiofréquence).....	11
C) Pulvérisation à magnétron.....	12
I.5.7.2-La configuration triode.....	13
I.6-Pulvérisation cathodique réactive.....	14

---

I.7-Avantages.....	14
I.8-Inconvénients.....	15
I.9-Conclusion.....	15
Chapitre II : Mécanismes d'interactions ion-matière	
II.1-Introduction.....	16
II.2-Théorie de la méthode de Monte Carlo.....	16
II.3-Interaction ion-matière.....	17
II.3.1-Perte d'énergie nucléaire .....	18
II.3.2-Perte d'énergie électronique .....	20
II.3.3-Perte d'énergie totale .....	22
II.4-Mécanismes de collisions et énergies seuils correspondantes .....	22
II.5- Conclusion .....	23
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1-Introduction.....	24
III.2-Procédure.....	24
III.3-Présentation des résultats et discussions.....	27
III.3.1-Rendement de pulvérisation.....	27
III.3.1.1-Influence de l'énergie d'incidence.....	27
III.3.1.2-Superposition des courbes.....	29
III.3.2-Perte d'énergie.....	31
III.3.3-Pouvoirs d'arrêt électronique nucléaire.....	32
III.4-Influence de la structure du matériau.....	34
III.5-Conclusion.....	35
Conclusion générale.....	36
Les références bibliographiques.....	37

## **Liste des abréviations**

**DC** : Courant continu (Direct curent)

**RF** : Radio fréquence

**MCNP** : Les équations aux dérivées partiels dans le cadre de Monte-Carlo N-Particule transport

**TRIM** : Transport et parcours des ions dans la matière (Transport and Range of ions in Matter)

**SRIM** : Arrêt et parcours des ions dans la matière (Stopping and Range of Ions in Matter)

**CVD** : Dépôt Chimique en phase Vapeur

**LPCVD** : Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

**PECVD** : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

**Cat-CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur catalytique

**LSS** : Théorie Lindhard, Scharff et Schiott

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces .....	4
<b>Figure I.2:</b> Schéma de principe de la pulvérisation cathodique .....	5
<b>Figure I.3:</b> Schéma du processus physique de la pulvérisation .....	8
<b>Figure I.4:</b> Enceinte de pulvérisation diode DC .....	11
<b>Figure I.5:</b> Enceinte de pulvérisation diode RF .....	12
<b>Figure I.6:</b> Trajectoires électroniques .....	13
<b>Figure I.7 :</b> Principe du système triode .....	14

### Chapitre II

<b>Figure II.1 :</b> Les différentes interactions ion-matière.....	17
<b>Figure II.2 :</b> Schéma d'une collision élastique entre deux particules.....	18
<b>Figure II.3 :</b> Processus inélastiques.....	20
<b>Figure II.4 :</b> Grandeurs caractéristiques d'un matériau.....	22

### Chapitre III

<b>Figure III.1 :</b> Fichier exécutable "SRIM.exe" .....	24
<b>Figure III.2 :</b> Interface du programme TRIM.....	26
<b>Figure III.3 :</b> Résultats de la simulation .....	26
<b>Figure III.4:</b> Rendement de pulvérisation dans le (a) Si, (b) Ge, (c) GaAs, (d) CdTe et (e) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de l'angle et de l'énergie d'incidence .....	28
<b>Figure III.5:</b> Superposition des courbes obtenues du rendement de pulvérisation dans les différents matériaux pulvérisés en fonction de l'angle d'incidence à énergie : (a) 1KeV et (b) 5KeV.....	30
<b>Figure III.6:</b> Superposition des courbes obtenues de la perte d'énergie des ions par atome dans les différents matériaux pulvérisés en fonction de l'angle d'incidence à énergie (a) 1KeV et (b) 5KeV .....	31
<b>Figure III.7:</b> Superposition des courbes obtenues du pouvoir d'arrêt dans les différents matériaux considérés en fonction de l'énergie d'incidence à 1KeV (a)pouvoir d'arrêt électronique et (b) pouvoir d'arrêt nucléaire.....	32
<b>Figure III.8:</b> Superposition des courbes obtenues des pouvoirs d'arrêt en fonction de l'énergie d'incidence à 1 keV, avec le gaz incident « Néon » : (a) Pouvoir d'arrêt électronique et (b) Pouvoir d'arrêt nucléaire .....	34





## **Liste des tableaux**

### **Chapitre III**

**Tableau III.1:** Paramètres d'entrées et de sortie de TRIM..... 25

**Tableau III.2:** Caractéristiques des matériaux..... 33

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

La manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, est le sujet d'un nombre croissant de travaux de recherche grâce aux avancées technologiques concernant l'élaboration et la caractérisation des nano-matériaux [1]. Le développement considérable des nanotechnologies permet la réalisation des objets de très petites dimensions, qui possèdent des propriétés différentes de ses homologues massifs [1].

Différentes techniques de dépôt ont été utilisées pour la formation des couches minces, parmi lesquelles, il y a le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (Cat-CVD) et la pulvérisation ionique, etc..... [2-5] ; Les paramètres de dépôt contrôlent fortement les propriétés physiques des couches obtenues. Par conséquent, la simulation de l'étape de dépôt s'avère nécessaire pour définir le matériau avec les propriétés désirées.

Les méthodes de simulation des dépôts des films minces à l'échelle atomique complètent les approches théoriques et expérimentales traditionnelles. En effet, ces méthodes donnent leur meilleure contribution dans les cas où l'écart entre les mesures expérimentales et l'explication théorique est considérable. Particulièrement, la méthode de Monté Carlo permet l'exploration de l'évolution et des propriétés d'une large gamme de problèmes et de systèmes à la nano- et micro-échelle [6]. C'est un outil puissant pour modéliser le processus de dépôt, qui implique la croissance d'un film à la surface d'un substrat.

Le présent travail, s'inscrit donc dans le cadre de l'étude de la formation de couches minces de matériaux photovoltaïques par le logiciel de simulation TRIM dans SRIM (2013) [7], basé sur les notions de la méthode de Monté Carlo [6] ; Ayant pour but, la caractérisation des paramètres influant sur le processus de dépôt par pulvérisation ionique dans différents matériaux. Le mémoire est structuré de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, des généralités sur les couches minces et leurs fabrications seront présentés ; ainsi qu'une description plus au moins détaillée de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique, ses avantages et ses inconvénients.

Le deuxième chapitre sera consacré à la relation entre les formules de deux phénomènes d'interaction ion-matière avec la théorie de la méthode Monte Carlo. Dans le dernier chapitre, l'accent est mis sur les résultats obtenues. Nous présenterons l'évolution du rendement de pulvérisation de cinq matériaux photovoltaïques différents, et les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire. Finalement, nous terminons par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Mécanismes de pulvérisation**

### ***1.1. Introduction***

Actuellement les couches minces suscitent l'intérêt de plusieurs travaux ; elles trouvent leurs applications dans un large domaine industriel et technologique. Ainsi dans ce chapitre, nous allons donner un bref rappel sur la formation et le choix du procédé de dépôt d'une couche mince et décrire une des méthodes de dépôt utilisée.

### ***1.2. Notion de couche mince***

La motivation des recherches à étudier les potentialités des films minces vise à leurs applications dans le domaine photovoltaïque comme des matériaux de base pour la fabrication des cellules solaires. Ces études se présentent sous différents aspects, à savoir, l'aspect structural, l'aspect électrique et l'influence des différentes conditions de dépôt expérimentales.

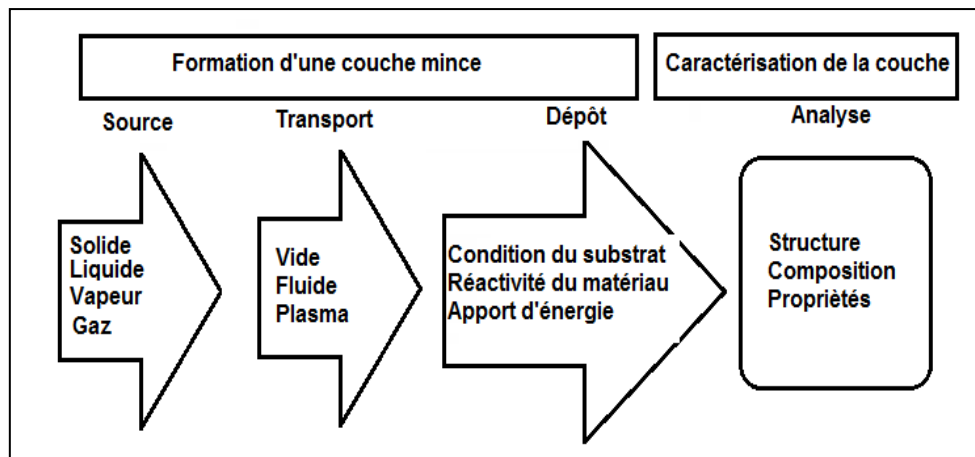
Une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est déposée [8]. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception ; à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple [9].

### ***1.3. Formation d'une couche mince***

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue généralement en trois étapes :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer ;
- Transport des espèces de la source vers le substrat ;
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure (I.1) illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces



**Figure I.1** : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [10].

#### ***1.4. Le choix du procédé de dépôt de couches minces***

En général, quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants :

- ✓ Le milieu environnant (gaz, liquide, ...).
- ✓ Les réactifs utilisés (nature, concentration, ...).
- ✓ Le substrat (nature, température, ...).

Par conséquent, le choix d'une technique de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels [10] :

- ✓ La nature du matériau à déposer.
- ✓ La vitesse de dépôt désirée.
- ✓ Les contraintes imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt.
- ✓ L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- ✓ La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.
- ✓ La reproductibilité et le coût de la réalisation.

Le développement des procédés de dépôt des couches minces est un challenge continu [11]. Actuellement, l'élaboration de ces films est maîtrisée par plusieurs techniques, parmi ces technique la pulvérisation cathodique.

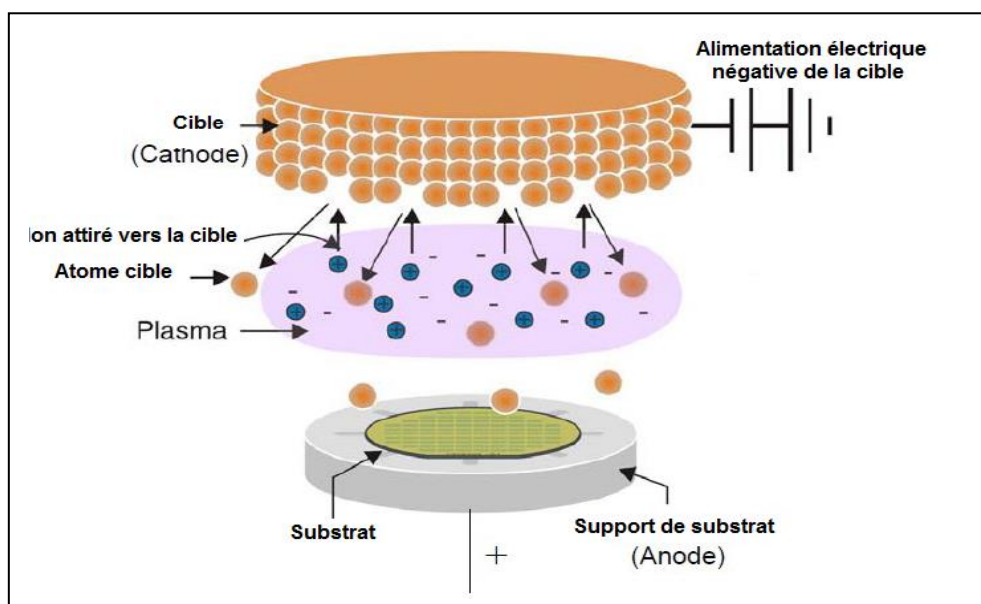


## 1.5. Pulvérisation cathodique

### 1.5.1. Principe de la méthode

La pulvérisation cathodique consiste à arracher les atomes d'une cible par bombardement avec des ions énergétiques sous pression réduite. Les atomes ainsi arrachés sont déposés sur le substrat placé en face de la cible. Un schéma de principe est représenté sur la figure I.2 où la cible est polarisée négativement (la cathode), l'anode est le porte substrat. Lors d'une pulvérisation purement physique (par opposition à la pulvérisation réactive), les ions et les atomes du gaz ne doivent pas réagir avec le film en croissance. Ceci limite donc les gaz potentiels aux gaz rares.

L'argon est très souvent utilisé car moins cher que le xénon et le krypton et il offre un rendement de pulvérisation supérieur à celui du néon. La différence de potentiel entre la cible et le substrat provoque l'ionisation de l'Argon (plasma froid), et accélère ces ions vers la cible. Cette dernière subit une série de collisions avec les ions accélérés, qui s'achèvera par une éjection de ses atomes [12]. Pour que la majorité de ces atomes se déposent sur le substrat, il faut que le substrat soit placé aussi près que possible de la cible, typiquement 5 à 10 cm. La cathode doit être refroidie car la dissipation d'énergie résultant de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci.



**Figure I.2 :** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [13].

### 1.5.2. Plasma froid

La pulvérisation cathodique est assistée par plasma. Le terme « plasma » a été introduit en physique en 1928 par le physicien Langmuir [14]. En effet, la décharge

électrique dans un gaz tel que l'argon produit un gaz ionisé ou plasma contenant des électrons, des ions, des particules neutres (atomes, molécules et radicaux) et des photons émis et absorbés.

L'ensemble est électriquement neutre. Ce plasma dit froid, est caractérisé par un faible taux d'ionisation (proportion de particules chargées par rapport à l'ensemble des particules du plasma est de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$ ). Le plasma est maintenu par la décharge électrique qui accélère les électrons à des énergies capables d'ioniser les atomes du gaz à travers des collisions atome électron.

Le transfert de puissance vers le plasma se fait principalement en faveur des électrons [15]. Du fait de leur inertie beaucoup plus faible, leur accélération entre deux collisions est beaucoup plus élevée, ce qui leur permet d'augmenter leur vitesse beaucoup plus rapidement que les ions. La température  $T$  d'une particule de masse  $M$  et de vitesse  $V$  est liée à son énergie cinétique  $E_C$  par l'équation suivante :

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} \cdot M \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot K_B \cdot T \quad (I.1)$$

Il s'en suit, que  $T_e \gg T_i \geq T_n$  (le milieu est hors équilibre thermodynamique).

Où  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_n$  sont les températures respectivement des électrons, des ions et des particules neutres et  $K_B$ , est la constante de Boltzmann.

Le plasma froid est caractérisé par quelques grandeurs, nous citons :

#### **1.5.2.1-La longueur de Debye $\lambda_D$**

La longueur de Debye  $\lambda_D$  est la distance au-dessous de laquelle le plasma peut ne pas être électriquement neutre, et au-dessus de laquelle la concentration volumique d'ions et d'électrons est statistiquement égale. Elle est définie par :

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 \cdot K_B \cdot T_e}{n_e \cdot e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.2)$$

Où :

$\epsilon_0$ , est la permittivité du vide,  $e$  est la charge de l'électron et  $n_e$  est la densité électronique.

La longueur de Debye  $\lambda_D$  est typiquement comprise entre 0,05 et 0,1mm [10].

#### **1.4.2.2- La Section efficace**

Considérons deux particules sphériques indéformables A et B de rayons respectifs  $r_A$  et  $r_B$ . La collision entre les particules A et B aura lieu si les centres de deux

particules se trouvent l'un par rapport à l'autre à une distance égale à  $r_A + r_B$ . La section efficace est alors :

$$\sigma_{AB} = \pi (r_A + r_B)^2 \quad (\text{I. 3})$$

#### **I.4.2.3- Le libre parcours moyen**

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions :

$$\ell = \frac{1}{\sigma_A \cdot n_A} \quad (\text{I. 4})$$

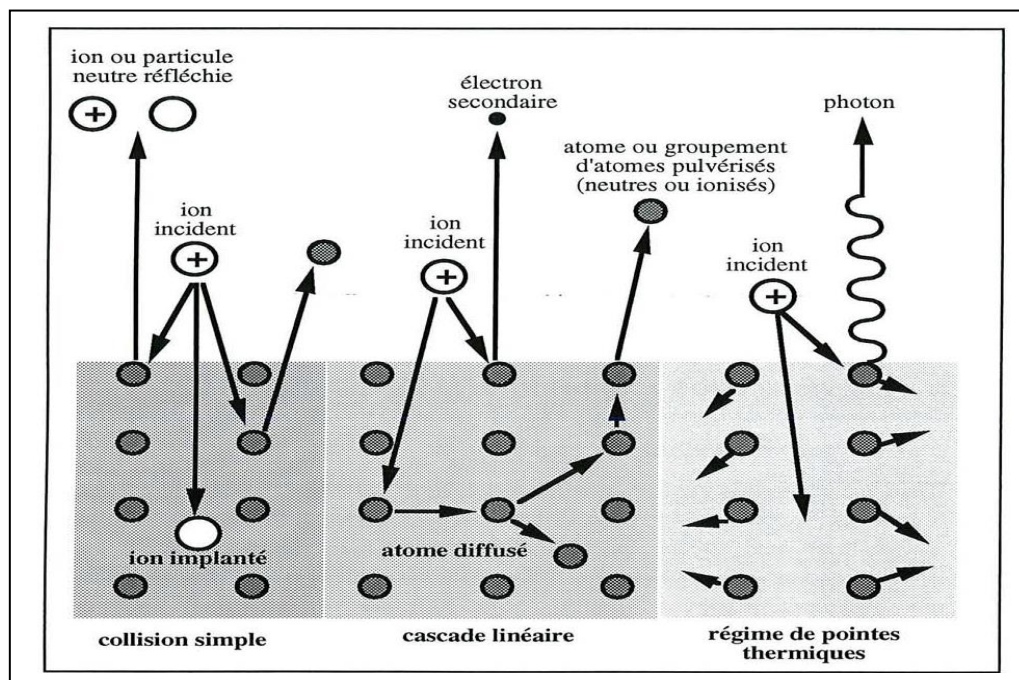
Où,  $\ell$  est le libre parcours moyen et  $\sigma_A$ , est la section efficace des particules A avec les particules du plasma et  $n_A$  leur densité.

Le libre parcours moyen augmente en diminuant la pression.

#### **I.5.3. Mécanisme d'interaction**

Lorsqu'un ion heurte la surface de la cible, plusieurs phénomènes peuvent se produire suivant son énergie :

- Pour des énergies faibles ( $< 10\text{eV}$ ), l'ion incident peut être réfléchi et probablement il repart neutre comme il peut causer l'éjection d'un électron de la cible. Ce phénomène est connu sous le nom d'émission d'électron secondaire. Ceci fournit le plasma en électrons énergétiques qui ionisent plus efficacement le gaz.
- Pour des énergies très importantes ( $> 10\text{keV}$ ), les particules incidentes sont plutôt implantées dans la cible (c'est le mécanisme d'implantation ionique).
- Pour des énergies entre  $10\text{eV}$  et  $10\text{keV}$  (voir figure I. 3), une partie de l'énergie des ions incidents est transférée à la cible sous forme de chaleur et provoque l'endommagement de la structure cristalline. L'autre partie de l'énergie provoque le délogement d'atomes et leur éjection en phase gazeuse (c'est la pulvérisation proprement dite). Trois phénomènes sont mis en jeu [10] : le régime de simple collision ; le régime de cascade linéaire de collisions et le régime de pointes thermiques.



**Figure I. 3** : Schéma du processus physique de la pulvérisation [10].

#### ***1.5.4. Processus physique de la pulvérisation***

La particule incidente, énergétique, pénètre dans le matériau et perd de l'énergie dans une série de collisions avec les atomes de la cible. Un atome éjecté de sa position initiale peut s'échapper du matériau s'il a suffisamment d'énergie pour compenser les pertes énergétiques qu'il subit lorsqu'il traverse la matière et s'il acquiert suite aux collisions une composante de vitesse dirigée vers l'extérieur du matériau [10].

De plus, il doit lui rester suffisamment d'énergie pour vaincre les forces de liaisons de surface (de 1 à quelques dizaines d'électron Volts) et être finalement éjecté de la surface, produisant l'effet de pulvérisation. On dit que l'énergie du projectile a atteint le seuil de pulvérisation si elle conduit à l'éjection des atomes de la surface. Les collisions entre les particules incidentes qui pénètrent dans le réseau et les atomes de la cible ont pour conséquence de déplacer des atomes de leur position dans le réseau. Ces atomes sont appelés « atomes de recul ». Si l'énergie de ces atomes de recul primaires est suffisante, ils vont créer à leur tour des atomes de recul secondaires, c'est la production de la cascade de collisions. Ainsi on peut décrire les trois types de régime de collision cités précédemment ;

#### **I.5.4.1. Le régime des collisions simples**

L'ion incident transfère de l'énergie aux atomes de la cible, lesquelles, après avoir subi un petit nombre de collisions ultérieures sont éjectés de la surface. Dans ce mode, peu de collisions se produisent et seuls les atomes heurtés en premier contribuent à la pulvérisation de manière significative (Figure I. 3). Ce régime s'applique pour les bombardements de faible énergie (1keV).

#### **I.5.4.2. Le régime des collisions linéaires**

Dans ce régime, les atomes de la cible reçoivent suffisamment d'énergie pour engendrer le recul d'autres atomes et donc un régime dit en cascades, mais de densité assez faible si bien que les collisions entre les atomes mobiles sont peu fréquentes [16].

Ce régime de collision est rencontré pour des projectiles dont l'énergie cinétique est de l'ordre du keV jusqu'à quelques centaines de keV, excepté pour les ions très lourds qui induisent une trop forte densité d'atomes en mouvement dans la cascade [17].

#### **I.5.4.3. Le régime de pointes thermiques**

Les collisions sont telles qu'elles mettent en mouvement une densité importante des particules à l'intérieur d'un certain volume de la cible (appelé le « spike ») et les collisions entre atomes en mouvement peuvent se produire. Ce régime est atteint pour des bombardements de cibles d'atomes lourds par des ions lourds et des énergies élevées (20-80 keV) [18].

### **I.5.5. Taux de pulvérisation**

Le nombre moyen d'atomes éjectés du matériau cible par ion incident est appelé rendement ou taux de pulvérisation. Il dépend des masses et des numéros atomiques de l'ion et des atomes de la cible, de l'énergie de liaison de ces derniers (celle du silicium est de l'ordre de 5eV) et il dépend aussi de l'énergie de l'ion incident [13].

Pour des ions dont l'énergie est comprise entre 100 eV et 1 keV, le rendement de pulvérisation  $y$ , en fonction de l'énergie des ions incidents  $E$ , est quasiment linéaire, et est défini par la relation suivante dans le cas d'une incidence normale [10] :

$$y(E) = \frac{4.m_i.m_c}{(m_i + m_c)} \times \frac{3\alpha}{4\pi} \times \frac{E}{E_0} \quad (I.5)$$

Où,  $m_i$  et  $m_c$  sont respectivement la masse de l'ion incident et celle des atomes de la surface cible,  $\alpha$  est un paramètre proportionnel au rapport des masses  $m_c / m_i$ , et  $E_0$  est l'énergie de liaison des atomes de surface de la cible.

Le rendement de pulvérisation est d'autant plus faible que l'énergie de liaison surfacique du matériau  $E_0$  est élevée.

### ***1.5.6. Énergie des atomes pulvérisés***

L'énergie avec laquelle un atome est éjecté de la cible est égale à l'énergie que lui transmet un ion incident moins l'énergie qui est lui nécessaire pour rompre la liaison avec le matériau massif. La distribution en énergie des atomes pulvérisés varie de quelques eV à quelques dizaines d'eV, ce qui est largement supérieur à l'énergie des particules évaporées thermiquement [15]. Cette énergie leur permet de se fixer fortement sur le substrat ou de diffuser en surface, ce qui entraîne une croissance de dépôt plus dense et plus adhérent qu'en évaporation.

### ***1.5.7. Différentes configurations de la pulvérisation cathodique***

Suivant la nature de la tension utilisée et la méthode appliquée pour entretenir la décharge, nous distinguons :

#### ***1.5.7.1. La configuration diode***

Pour cette configuration, la décharge électrique est maintenue entre les deux électrodes (la cible et le substrat).

##### **A) Pulvérisation DC**

La technique DC consiste en l'application d'une tension continue de l'ordre de 3 à 5 keV. Généralement cette technique est utilisée pour les dépôts des couches minces conductrices.

Au cours du dépôt, la cible est chargée positivement sous l'impact des ions positifs. Si cette cible est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent, le plasma s'éteint et le dépôt ne peut plus se produire. Ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation DC aux dépôts des conducteurs et des semi-conducteurs.

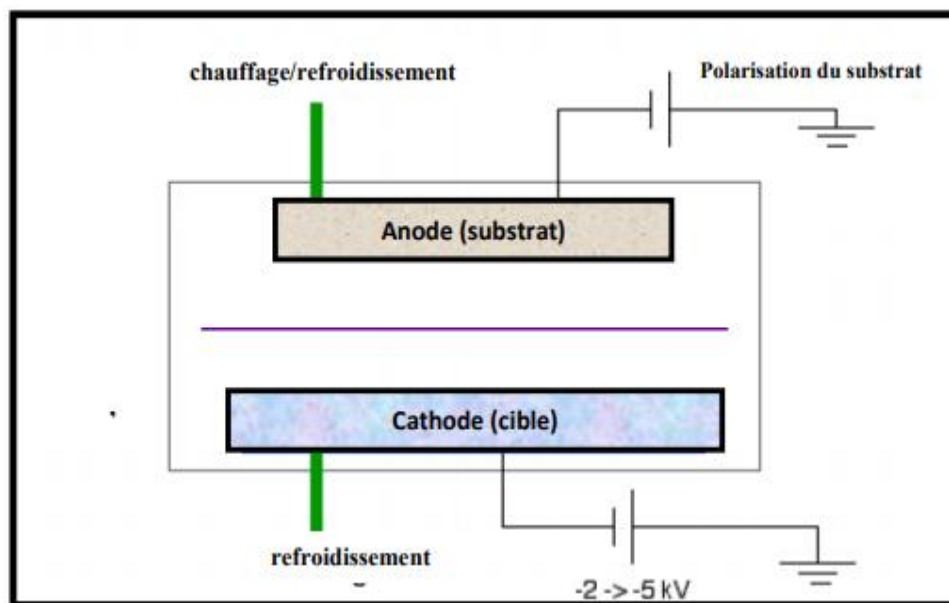


Figure I. 4 : Enceinte de pulvérisation diode DC [15].

### B) Pulvérisation RF (radio fréquence)

Pour cette technique, la décharge se fait par une tension alternative de fréquence 13.56 MHz [20]. Au cours de l'alternance négative, les ions sont attirés par la cible provoquant sa pulvérisation (situation similaire à la pulvérisation DC). Pendant l'alternance négative, ce sont les électrons qui vont être attirés par la cible, neutralisant ainsi la charge positive qui est apparue pendant l'alternance précédente. Cet effet rend la pulvérisation des matériaux isolants possible. Vu la grande mobilité des électrons par rapport à celle des ions, ils ne sentiront pas la fréquence. Ainsi, la cible se voit bombardée en permanence par les électrons qui vont la charger négativement.

Cette tension d'auto polarisation joue le rôle d'une tension accélératrice pour les ions pulvérisant la cible. En plus, le trajet des électrons pour cette méthode est plus long que dans le cas de la pulvérisation DC. Il en résulte un meilleur taux d'ionisation où il est possible de travailler à faible pression de gaz dans la chambre de dépôt (les pressions typiques sont de 5 mTorr à 15 mTorr) [21]. Contrairement à la pulvérisation en mode DC où la pression des gaz ne doit pas être inférieure à 0.1 Torr [22].

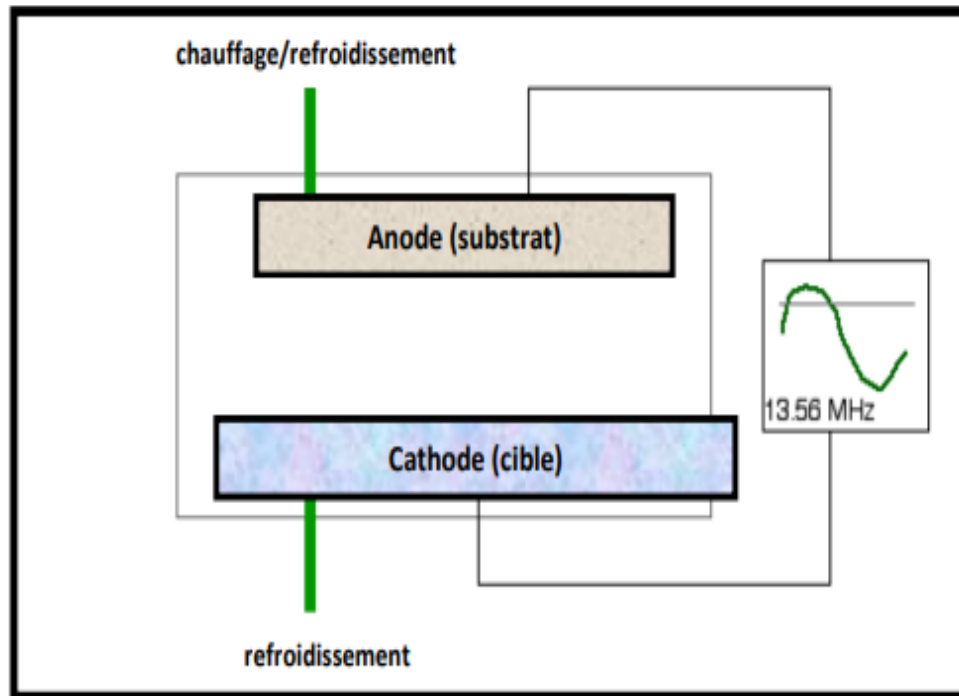


Figure I. 5 : Enceinte de pulvérisation diode RF [15].

### C) Pulvérisation à magnétron

Dans les deux cas de pulvérisation DC et RF, une grande partie des électrons secondaires émis par la cible ne causent pas l'ionisation des atomes d'argon. Ils finissent par être collectés par l'anode, en provoquant un échauffement du substrat non désiré. Par contre, la pulvérisation à magnétron consiste à utiliser un aimant permanent sous la cible, ce dernier permet d'obtenir un bon confinement du plasma. Le champ magnétique constitue un piège aux électrons, ces derniers se déplacent suivant une trajectoire cycloïdale dans une direction qui est à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique. Par conséquent, ils acquièrent une énergie plus grande et surtout ils parcourent des distances beaucoup plus grandes que dans la technique RF et donc les collisions ionisantes seront plus importantes.

Le plasma intense ainsi créé permet d'atteindre des vitesses de pulvérisation élevées à des pressions assez basses. La limite basse de la pression est repoussée à 0.1 mTorr, à cette pression, les particules pulvérisées conservent la plupart de leur énergie cinétique jusqu'au substrat. La qualité de la structure du film déposé et la vitesse de dépôt s'en trouvent alors améliorées.



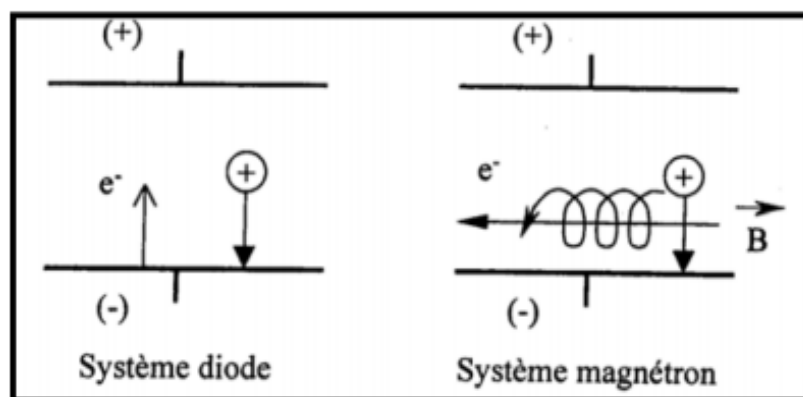


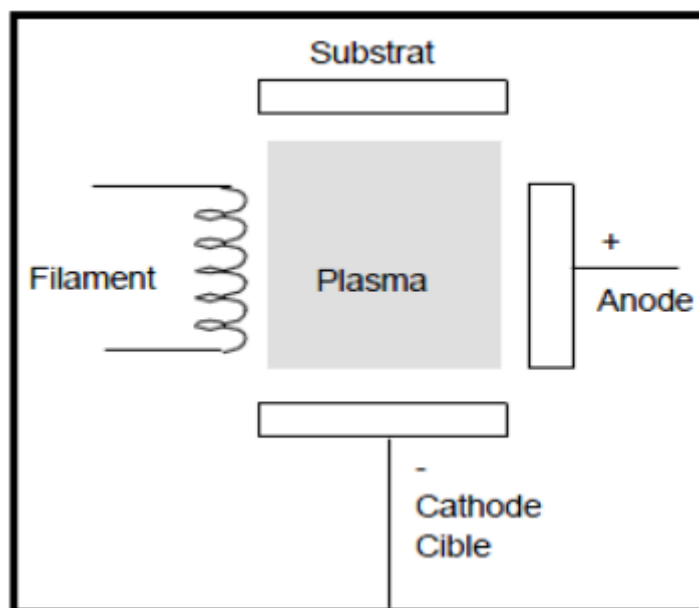
Figure I. 6 : Trajectoires électroniques [15].

### I.5.7.2. La configuration triode

Pour faciliter l'alimentation du plasma en électrons additionnels, un filament chaud est ajouté (voir figure I.7). L'application d'une polarisation négative au fil par rapport au plasma fait éjecter les électrons émis thermiquement par celui-ci. Cette tension doit être maintenue aussi faible que possible pour limiter la pulvérisation du filament (environ 50-100V). Un champ magnétique superposé au champ électrique permet d'allonger les trajectoires électroniques et d'augmenter ainsi leur probabilité d'ionisation par choc. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte [23].

L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine générant le champ magnétique, est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Le potentiel de la cible n'ayant aucune influence sur le maintien de la décharge, on pourra se contenter de tensions faibles (500 à 1500 volts ou moins), Cette technique permet de réduire la pression de travail (de l'ordre de mTorr) [21] et/ou la puissance d'alimentation du plasma par la cible.

L'inconvénient de cette technique est la réaction qui peut se produire entre l'émetteur thermoélectronique et le plasma. De ce fait, la pulvérisation magnétron reste la plus utilisée par comparaison à la pulvérisation triode.



**Figure I.7** : Principe du système triode [15].

### ***1.6. Pulvérisation cathodique réactive***

En pulvérisation cathodique, nous distinguons deux types de moyens de dépôt : la pulvérisation en atmosphère neutre et la pulvérisation en atmosphère réactive. Dans la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre. On injecte l'argon pur pour créer le plasma et on dépose ainsi le matériau provenant de la cible. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz réactif dans l'argon.

De cette façon, on peut synthétiser des couches minces dérivées du matériau en utilisant le gaz adapté, par exemple de l'oxygène  $O_2$  (pour les oxydes) ou de l'azote  $N_2$  (pour les nitrures) [24]. Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Le gaz réactif réagit avec les différentes surfaces présentes dans l'enceinte (cible, substrat, parois) et participe à la pulvérisation en modifiant les caractéristiques électriques de la décharge.

### ***1.7. Avantages***

Le dépôt par pulvérisation cathodique présente par rapport au dépôt par évaporation les avantages suivants [25] :

- ✓ Bonne uniformité d'épaisseur du matériau déposé sur les plaques en utilisant des cibles de surface importante ;

- ✓ Composition des alliages mieux contrôlée que par évaporation ;
- ✓ La surface des substrats peut être nettoyée sous vide avant dépôt.

### ***1.8. Inconvénients***

Les inconvénients liés à ce type de dépôt sont principalement :

- ✓ Vitesse de dépôt faible pour certains matériaux comme le SiO<sub>2</sub> ou le Si ;
- ✓ Certains matériaux comme les matériaux organiques ne supportent pas le bombardement ionique ;
- ✓ Le niveau de vide est moindre dans les équipements de dépôt par pulvérisation que ceux de dépôt par évaporation. La possibilité d'insertion d'impuretés dans les couches déposées est donc plus importante avec la méthode de pulvérisation.

### ***1.9. Conclusion***

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de la pulvérisation cathodique destinée aux dépôts des films minces, représentant le noyau de notre étude, d'une façon simple et objective en définissant la méthode, décrivant le processus et évoquant les avantages et les inconvénients.

## **Chapitre II**

### **Mécanismes d'interactions ion-matière**

## II.1. Introduction

Le bombardement d'une surface solide par des ions primaires s'accompagne d'une séquence d'interactions au cours desquelles les ions primaires transfèrent tout ou une partie de leur énergie. L'ion incident peut parcourir dans le solide une certaine distance, dissiper son énergie avant d'être finalement arrêté ou éjecté du solide [21]. Les propriétés de la surface (réactivité chimique, dureté, conductivité, émissivité, compacité, travail de sortie électronique), vont donc déterminer en grande partie la réponse du matériau aux sollicitations extérieures [26].

Pour optimiser les procédés de traitement, il est nécessaire de déterminer des modèles de fonctionnement permettant la maîtrise du procédé en milieu industriel. Ainsi, dans ce chapitre nous allons présenter, un bref aperçu sur la méthode de Monté Carlo, utilisée en physique des particules où des simulations probabilistes permettent d'estimer les trajectoires ioniques dans la matière et un rappel théorique concernant l'interaction de la matière et les particules chargées avec les relations fondamentales relatives.

## II.2. Théorie de la méthode de Monte Carlo

On désigne de manière générale, sous le nom de "méthode de Monté Carlo", les modes de résolution des problèmes faisant appel aux variables aléatoires trop complexes pour être résolus analytiquement. Le véritable développement des méthodes de Monté Carlo s'est effectué sous l'impulsion de John Von Neumann [27], lors de la seconde guerre mondiale en faisant des recherches sur la fabrication de la bombe atomique. Par la suite, ces méthodes ont été exploitées pour résoudre des équations aux dérivées partielles dans le cadre de la Monte-Carlo N-Particule transport (MCNP) [27].

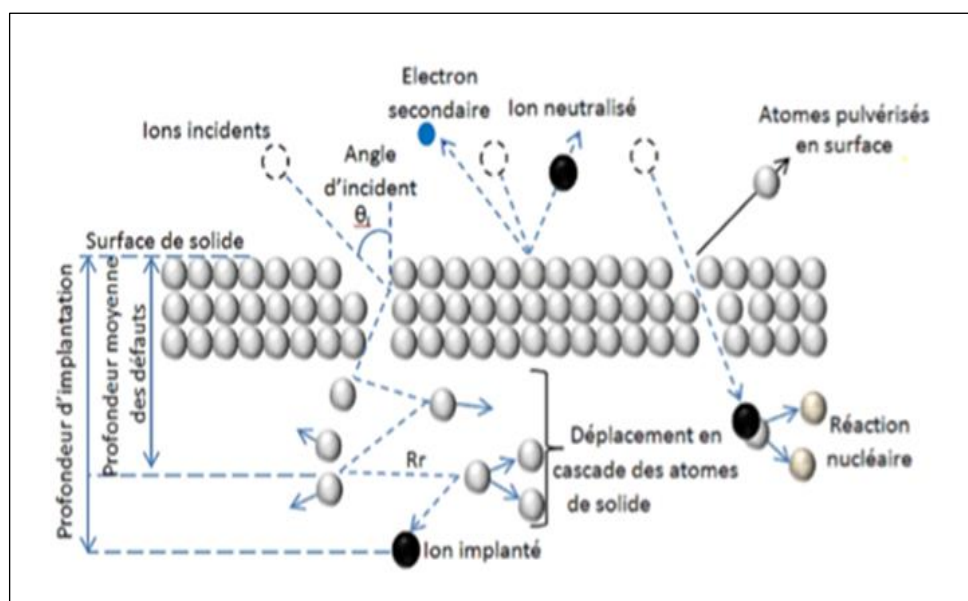
La méthode est applicable lorsque le processus global peut être décomposé en séquences de processus élémentaires, corrélés ou non, et décrits chacun par une ou plusieurs variables aléatoires de fonction de densité de probabilité connue. Elle consiste à simuler le processus par la génération successive de valeurs typiquement arbitraires pour les variables distribuées aléatoirement suivant leurs fonctions de densité de probabilité respectives [28].

Le bombardement d'une surface solide par des ions primaires s'accompagne de séquences d'interactions, deux types d'interactions sont mis en jeu entre les ions

énergétiques et les atomes de la cible. Ce processus physique est décrit efficacement, par le logiciel TRIM (Transport and Range of Ions in Mater) et SRIM (Stopping and Range of Ions in Mater) élaborés par le savant allemand James Ziegler [29], en se basant sur les notions fondamentales de la méthode de Monté Carlo.

### II.3. Interaction ion-matière

Dans la plupart des expériences d'interaction d'ion-surface tel que représenté sur la figure II.1, un modèle théorique basé sur le processus linéaire de cascade de collision [30] peut interpréter l'éjection de particules de la cible.



**Figure II.1 :** Les différentes interactions ion-matière.

Dans une certaine gamme d'énergie (de la centaine d'eV à quelques keV), le parcours des ions dans la matière est faible et ce sont les premières couches atomiques qui sont affectés et l'impact des ions peut provoquer l'émission de particules de différente nature. Principalement des atomes neutres (pulvérisation ionique), mais aussi des ions (émission d'ions secondaire), des photons (ion luminescence), des électrons secondaires.

Pour des énergies plus élevées (de quelques keV à quelques MeV), l'ion incident pénètre beaucoup plus profondément dans le solide. En résumé, on distingue généralement quatre phénomènes concernant les modifications de la cible bombardée :

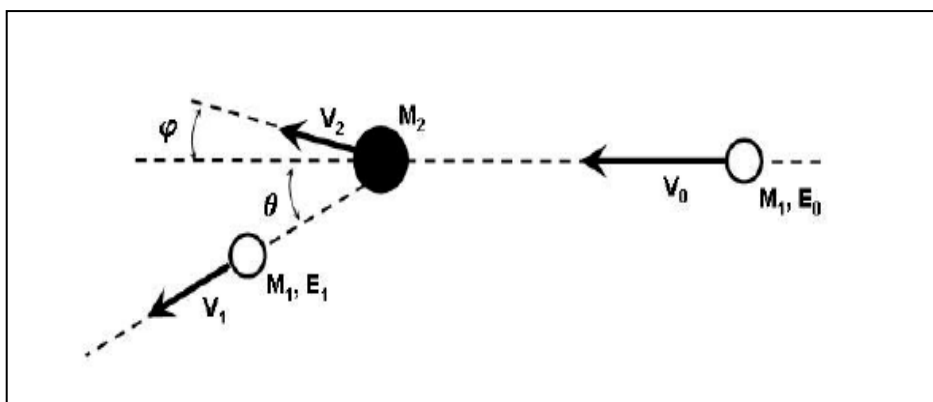
- La pulvérisation de particules de la surface ;
- L'implantation d'ions primaires ;

- Des modifications dans la structure de la matière ;
- Des effets chimiques tels que la rupture et la formation de liaison.

L'éjection de particules de la cible requiert une séquence de collisions pour changer la quantité de mouvement incidente, dirigée vers l'intérieur du matériau, vers la surface. Les deux types d'interactions ou collisions, qui sont mises en jeu entre les ions énergétiques et les atomes du solide et qui provoquent le ralentissement des ions sont : collisions élastiques (les pertes d'énergie nucléaire) et collisions inélastiques (les pertes d'énergie électronique). Signalons aussi que deux autres mécanismes peuvent exister (génération de photons et réaction nucléaire), lors des énergies plus élevées [19].

### II.3.1. Perte d'énergie nucléaire

La première interaction est la perte d'énergie nucléaire. Les ions et les atomes rentrent en collision et diffusent élastiquement. Il s'agit d'un transfert de la quantité de mouvement des ions incidents aux atomes contenus dans le matériau-cible. Les ions incidents sont donc ralentis au fil des collisions.



**Figure II.2** : Schéma d'une collision élastique entre deux particules [31].

Le freinage nucléaire est quantifié par le pouvoir d'arrêt nucléaire [31, 32].

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = -N \cdot S_n(E) \quad (\text{II.1})$$

Où,

$N$ , est la densité atomique et,  $S_n(E)$  la section efficace d'arrêt nucléaire pour l'énergie  $E$ .

C'est le principal mécanisme de perte d'énergie pour les ions à faible énergie. Pour évaluer  $S_n(E)$ , on part du potentiel d'interaction entre deux atomes  $Z_1$  et  $Z_2$  (séparés par la distance  $r$ ) qui peut être pris comme étant un potentiel de Coulomb écranté de type Thomas-Fermi :

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \cdot \varphi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{II.2})$$

Où,

$$\varphi, \text{ est la fonction d'écrantage: } \quad \varphi\left(\frac{r}{a}\right) = \frac{a}{2r} \quad (\text{II.3})$$

Et,  $a$  le rayon d'écrantage de Thomas-Fermi ( $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$ ).

Dans l'approximation d'un potentiel en  $1/r^2$ , on peut montrer que :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \frac{\pi^2 \cdot N \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot a \cdot M_1}{2 \cdot (M_1 + M_2)} \quad (\text{II.4})$$

On remarque, que la perte d'énergie nucléaire est indépendante de l'énergie. Lindhard, Scharff et Schiott (théorie LSS) ont exprimé le freinage nucléaire dans un système de coordonnées dites réduites, où l'énergie réduite  $\varepsilon$  et la longueur réduite  $\rho$  valent [31] :

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot E \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot a}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2} \quad (\text{II.5})$$

$$\rho = N \cdot M_2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (\text{II.6})$$

Où,

$M$ , la masse,  $Z$  le nombre atomique et  $e$  la charge de l'électron. Les indices 1 et 2 se rapportent à l'ion incident et l'atome cible respectivement. Dans ce formalisme, le « pouvoir d'arrêt nucléaire » s'écrit comme :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \frac{N \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot a \cdot M_1}{(M_1 + M_2)} \cdot \frac{d\varepsilon}{d\rho} \quad (\text{II.7})$$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n = S_n(E) \quad (\text{II.8})$$

Dans ce système de coordonnées, le pouvoir d'arrêt nucléaire est représenté par une relation unique :  $S_n(E)$ , indépendante de la particule incidente et de la cible.  $S_n(E)$ , dépend de la forme du potentiel  $V(r)$ . Un potentiel en  $1/r$  (Thomas-Fermi) conduit à une perte d'énergie nucléaire qui diminue à haute énergie, et donc qui est plus proche de la



réalité que celui en  $1/r^2$  (indépendant de l'énergie). Une forme approximative est donnée par les travaux de Kalbitzer et coll [33] :

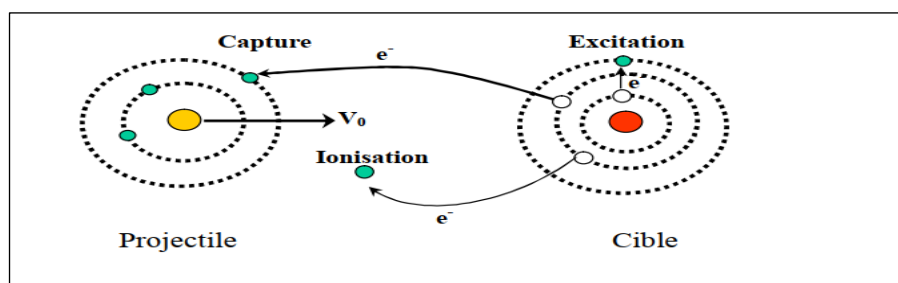
$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n = \frac{1,7 \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \log(\varepsilon + e)}{1 + 6,8 \cdot \varepsilon + 3,4 \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{II.9})$$

Quel que soit le couple projectile-atome cible cette relation est toujours semblable. C'est une fonction universelle de la perte d'énergie nucléaire.

### II.3.2. Perte d'énergie électronique

La deuxième interaction est la perte d'énergie électronique. Ce processus de ralentissement domine à haute vitesse. Les collisions inélastiques sont des collisions entre l'ion incident et les électrons de la cible.

La plupart des projectiles ne frappent pas de plein fouet les atomes du matériau, mais passent plutôt au voisinage de ceux-ci. Étant donné que les ions restent chargés tant qu'ils possèdent une certaine vitesse, il se produira une interaction électrostatique entre ceux-ci et le nuage électronique et les charges nucléaires des atomes. Les atomes de la cible sont excités ou ionisés (voir figure II.3). Ces phénomènes d'ionisation et d'excitation mènent à l'émission d'électrons secondaires ou de photons.



**Figure II.3 :** Processus inélastiques.

Ceci va également provoquer le ralentissement des ions incidents. Il est quantifié par le « pouvoir d'arrêt électronique » [34-37] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = -N \cdot S_e(E) \quad (\text{II.10})$$

Où,

$N$ , est la densité atomique et  $S_e(E)$  la section efficace d'arrêt électronique pour l'énergie  $E$ .

C'est ce mécanisme ion-électron qui est le plus important à plus haute énergie. La perte d'énergie électronique pour  $Z_2$  électrons devient :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 2.\pi.N \cdot \frac{Z_2.Z_1^2.e^4}{m_e.v^2} \cdot \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \quad (\text{II.11})$$

L'énergie maximale transférée aux électrons est :

$$T_{\max} \cong 2.m_e.v^2 \quad (\text{II.12})$$

Sachant que, le rapport de masses entre un ion et un électron :  $M/m_e \gg 1$ .

Il faut évaluer le transfert d'énergie minimale pour pouvoir avoir l'expression complète de la perte d'énergie électronique.  $T_{\min}$ , peut être considéré comme une énergie moyenne d'ionisation, qui tiendrait compte de la possibilité d'ioniser l'atome cible considéré.

La charge  $Z_1$ , varie le long de son parcours si le projectile est un ion lourd, celui-ci est ralenti lors de sa pénétration dans la matière, il tend à devenir neutre par capture électronique. Dans ce cas, il faut considérer sa charge effective notée  $Z_1^*$ , cette charge est estimée par la relation [31] :

$$Z_1^* = Z_1 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{130.\beta}{Z_1^{2/3}}\right)\right) \quad (\text{II.13})$$

$$\beta = \frac{v}{v_e} \quad (\text{II.14})$$

Où,  $v$  et  $v_e$  correspondent respectivement à la vitesse du projectile et la vitesse des électrons de Bohr.

La théorie « LSS » de Lindhard, Sharff et Shiott, présente une expression analytique de la perte d'énergie électronique [31] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{8.N.\pi.e^2.a_0.Z_1^{7/6}.Z_2.v}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}.v_e} \quad (\text{II.15})$$

Avec,  $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$  (rayon de Bohr).

### II.3.3. Perte d'énergie totale

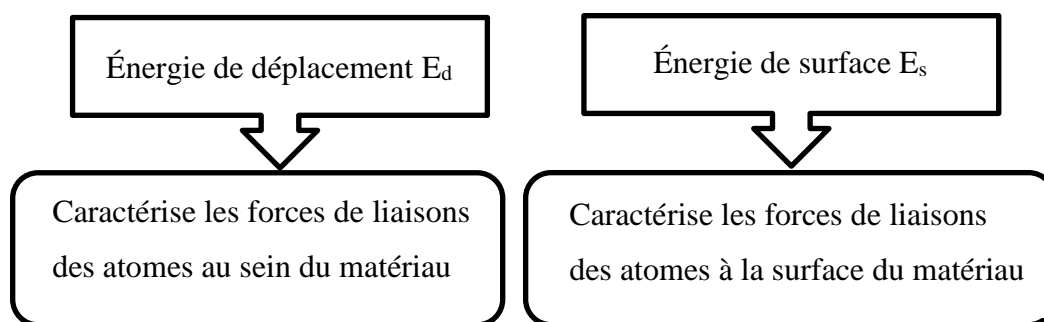
On considère les processus de perte d'énergie électronique et nucléaire comme indépendants et additifs. La perte d'énergie totale subie par l'ion est donc égale à l'addition des deux :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (\text{II.16})$$

Les deux mécanismes varient différemment avec l'énergie. La section efficace sera maximale pour des énergies de l'ordre du keV pour l'interaction nucléaire et pour des énergies de l'ordre du MeV pour l'interaction électronique. Souvent une des deux contributions peut être considérée comme négligeable.

### II.4. Mécanismes de collisions et énergies seuils correspondantes

Pour pouvoir par exemple pulvériser un atome, on doit lui procurer assez d'énergie pour vaincre toutes les forces de liaisons. En effet, un matériau dispose de deux grandeurs caractéristiques, tel que représenté sur la figure II.4. Suivant l'énergie de l'ion incident, on peut déterminer les mécanismes de collisions avec les énergies seuils correspondantes.



**Figure II.4 :** Grandeurs caractéristiques d'un matériau [8].

- Faibles énergies : ( $E \ll E_s$ ), l'ion incident se déplace sur la surface, il se fixe par chimisorption ou physisorption sans perturber les atomes.
- Pour des énergies : ( $E \geq E_d$ ), les atomes de surface sont déplacés.
- Pour des énergies : ( $E \gg E_d$ ), l'ion pénètre dans la cible.
- Lorsque l'énergie :  $E_p$  (énergie de pulvérisation)  $< E < E_i$  (énergie d'implantation), phénomène d'éjection des atomes de la surface.
- Lorsque l'énergie :  $E \geq E_i$ , pulvérisation de la surface par cascade de collision.

-Pour des énergies :  $E \gg E_i$ , implantation de l'ion incident dans la cible.

### ***II.5. Conclusion***

Dans ce chapitre, il a été question de donner les formules en relation avec les deux phénomènes d'interaction ions-matière. À savoir, le pouvoir d'arrêt électronique et le pouvoir d'arrêt nucléaire. Toutes ces formules sont en relation avec la théorie de Monte Carlo.

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussions**

### III.1. Introduction

Dans ce travail, on utilise le logiciel SRIM permettant de simuler les interactions ions-matière. Les différents phénomènes comme la perte d'énergie des ions, le pouvoir d'arrêt électronique, le pouvoir d'arrêt nucléaire et l'estimation du rendement de pulvérisation seront traités. On s'intéressera à leurs courbes de variation en fonction de l'angle et l'énergie d'incidence des ions sur la surface de différents composants semi-conducteurs et autre.

### III.2. Procédure

Après installation du logiciel sur l'ordinateur, le dossier SRIM nous permet d'accéder au fichier exécutable "SRIM.exe", en cliquant dessus une page apparaît tel que représenté sur la figure III.1 :



Figure III.1 : Fichier exécutable "SRIM.exe".

En cliquant sur La case « TRIM Calculation » (Transport and Range of Ions in Mater), on accède au logiciel de calcul (voir figure III.2) dans lequel, on doit introduire les données nécessaires : le gaz de pulvérisation, le nombre d'ions incidents, l'énergie et l'angle d'incidence, le matériau cible et faire un choix adéquat sur le type de calcul à faire (pulvérisation de surface).

L'interface du programme SRIM (Stopping and Range of Ions in Mater), possède plusieurs options. Les options de 1 à 10 permettent de choisir les paramètres d'entrée et de sortie regroupés dans le tableau III.1 :

	Options	
Paramètres d'entrées	1	Elle permet de choisir les phénomènes à étudier parmi : -L'endommagement de la cible et la distribution des ions ; -L'implantation ionique ; -La pulvérisation ; -L'énergie spécifique, l'angle, profondeur des ions.
	2	Les données d'ions incidents : ions, symbole, nombre atomique, masse atomique.
	3	Energie des ions incidents en keV.
	4	L'angle d'incidence des ions entre 0° et 90°.
	5	La nature du matériau cible.
	6	Le nom, le nombre atomique de la cible et l'énergie des liaisons des atomes.
	7	Nom de simulation : Ar+ (projectile), Si, Ge, GaAs, CdTe et CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> (cible).
	8	Le nombre d'ions qu'on peut introduire peut aller jusqu'à 9999999 ions et la valeur proposée par défaut est de 99999 ions.
Paramètres de sortie	9	Range.txt : tableau de la répartition finale des ions et des atomes cible de recul.  Backscat.txt : cinétique de tous les ions rétrodiffusés (énergie, emplacement et trajectoire).  Transmit.txt : cinétique de tous les ions transmis (énergie, localisation et trajectoire).  Sputter.txt : cinétique de tous les atomes de la cible par pulvérisation de la cible.  Collision.txt : tableau de toutes les collisions atomiques ions/cibles qui conduisent à endommager la cible.
	10	Enregistrer l'entrée et Exécution.

**Tableau III.1** : Paramètres d'entrée et de sortie de TRIM.

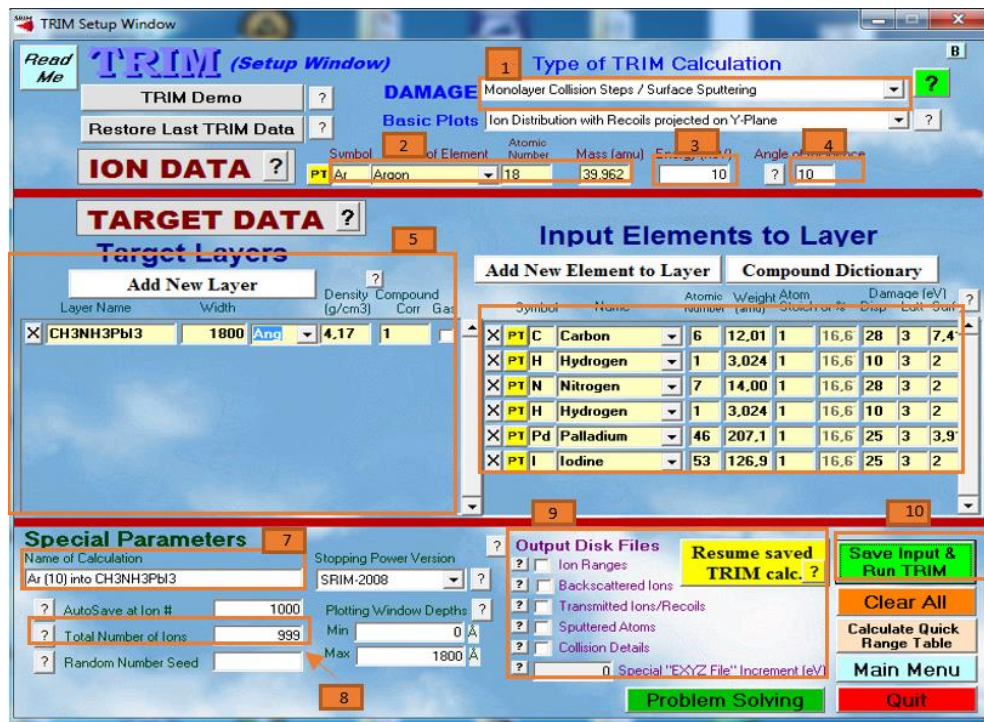


Figure III.2 : Interface du programme TRIM.

Une fois toutes les cases remplies, on lance le calcul en cliquant sur la case adéquate (Save Input and Rune TRIM) ; une page de calcul apparait tel que représenté sur la figure III. 3, où toutes les informations sont mentionnées :

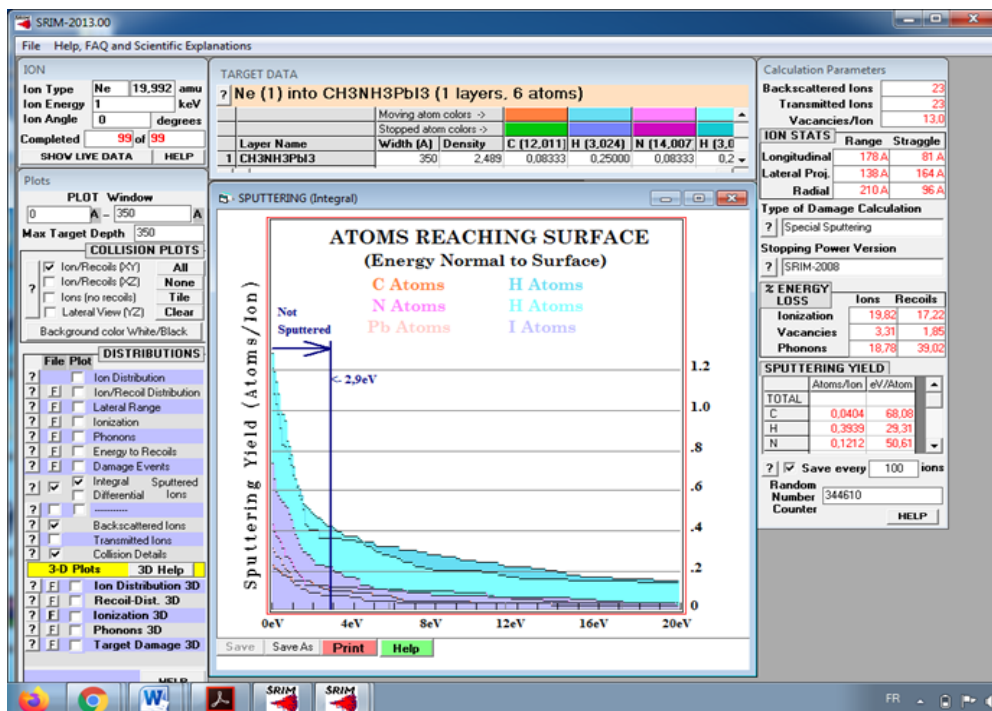


Figure III.3 : Résultats de la simulation.



### III.3. Présentation des Résultats et discussions

Dans ce travail, nous avons choisi les matériaux cibles suivants : le silicium (Si), germanium (Ge), tellure de Cadmium ( $CdTe$ ), l'arséniure de gallium ( $GaAs$ ), la pérovskite ( $CH_3NH_3PbI_3$ ). Le gaz formant le faisceau d'ions incident est l'argon, couramment utilisé dans les expériences de pulvérisation en raison de sa nature inerte et sa faible réactivité avec la cible pulvérisée. Lors de la simulation, on a utilisé 1000 particules d'ions incidents.

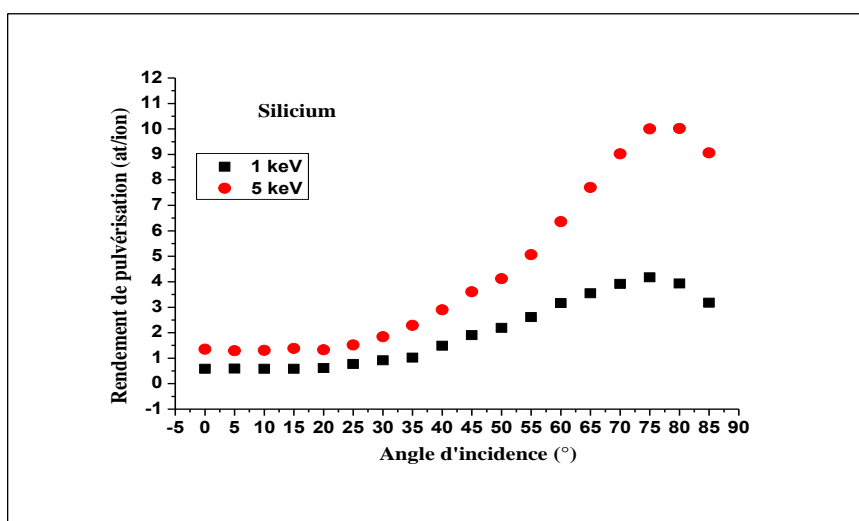
Rappelons, qu'on s'est intéressé au calcul du rendement de pulvérisation sous l'influence de deux paramètres, à savoir : l'angle d'incidence et l'énergie d'incidence.

La densité volumique des matériaux cibles trouvés dans la littérature :  $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$  (silicium : Si),  $\rho = 5.323 \text{ g/cm}^3$  (germanium : Ge),  $\rho = 5.32 \text{ g/cm}^3$  (l'Arséniure de gallium :  $GaAs$ ),  $\rho = 5.85 \text{ g/cm}^3$  (tellure de cadmium :  $CdTe$ ) et  $\rho = 4.17 \text{ g/cm}^3$  pour le matériau pérovskite  $CH_3NH_3PbI_3$ . Nous avons choisi une dimension de 180 nm comme épaisseur pour les différents matériaux à déterminer le rendement de pulvérisation, ce choix est justifié par l'utilisation de couches minces dans la réalisation des cellules solaires.

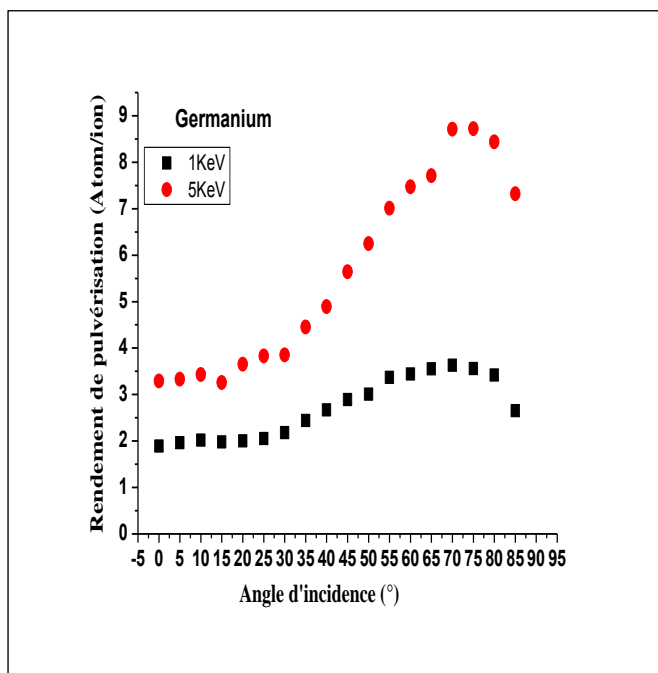
#### III.3.1. Rendement de pulvérisation

##### III.3.1.1. Influence de l'énergie d'incidence

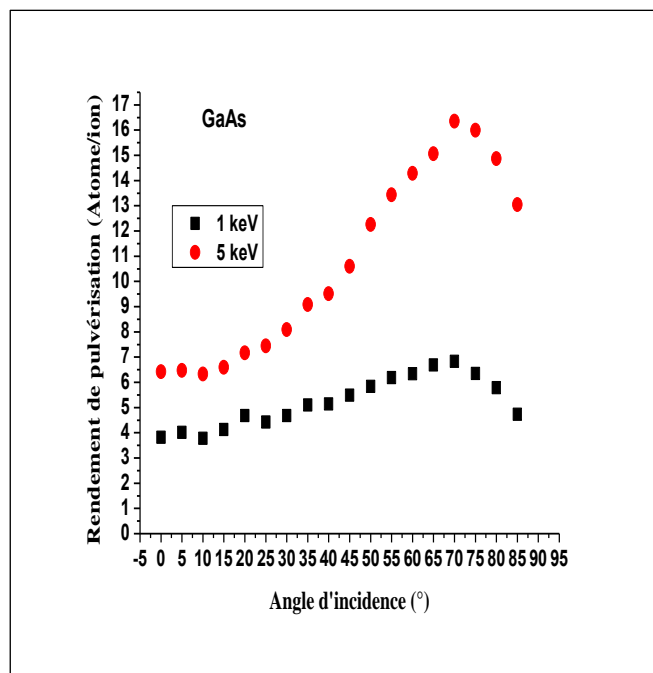
Dans notre travail, les deux valeurs utilisées pour l'énergie incidente sont 1 keV et 5 keV. Pour l'angle d'incidence un balayage de  $0^\circ$  à  $85^\circ$  a été effectué avec un pas de  $5^\circ$  ; Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :



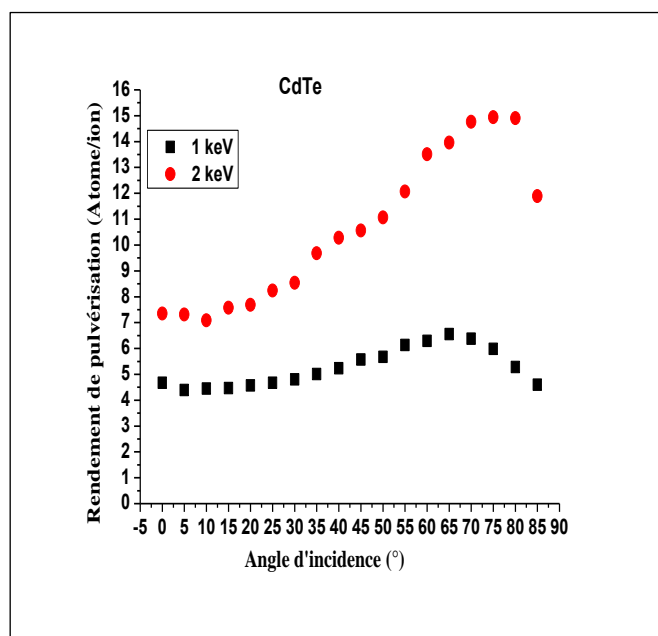
(a)



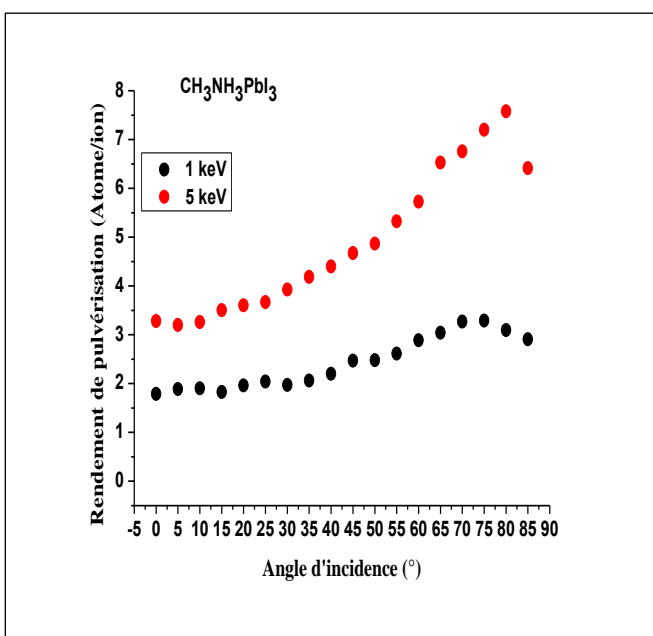
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III.4: Rendement de pulvérisation dans le : (a) Si, (b) Ge, (c) GaAs, (d) CdTe et (e) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> en fonction de l'angle et de l'énergie d'incidence.

✓  $E_i=1$  keV,

On remarque qu'en fonction de la variation de l'angle d'incidence, les valeurs les plus élevées du rendement de pulvérisation sont atteintes à un angle de  $75^\circ$  concernant le silicium et la pérovskite ; alors que pour le germanium et l'arséniure de gallium les valeurs maximales sont atteintes à  $70^\circ$ , et pour le tellure de cadmium à  $65^\circ$ ;

Quant à la valeur la plus basse, elle est obtenue à un angle de  $0^\circ$  concernant le silicium, le germanium et l'arséniure de gallium ; et à  $85^\circ$  pour le tellure de cadmium, et pour la pérovskite à  $15^\circ$ .

✓  $E_i=5$  keV,

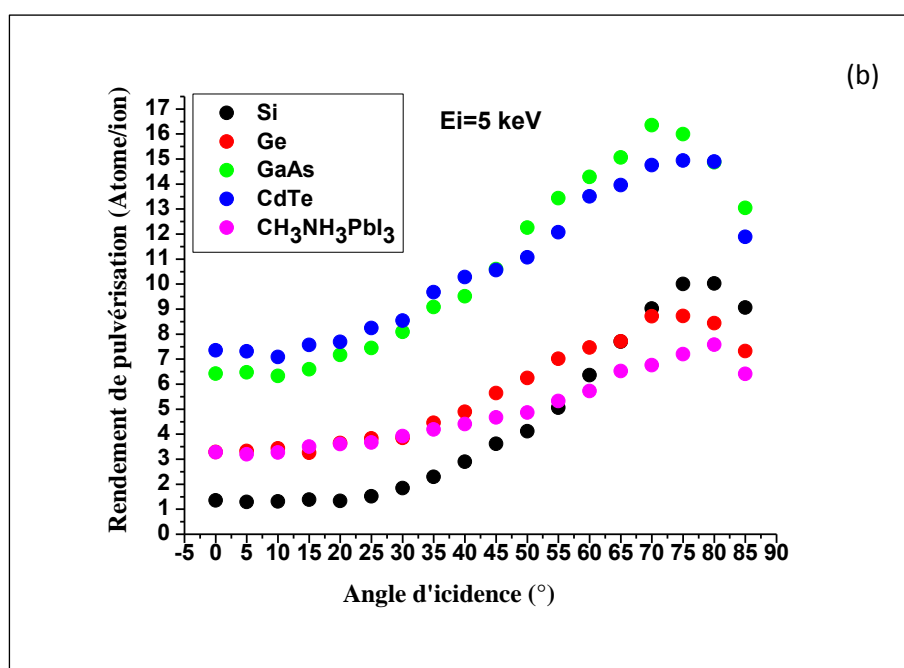
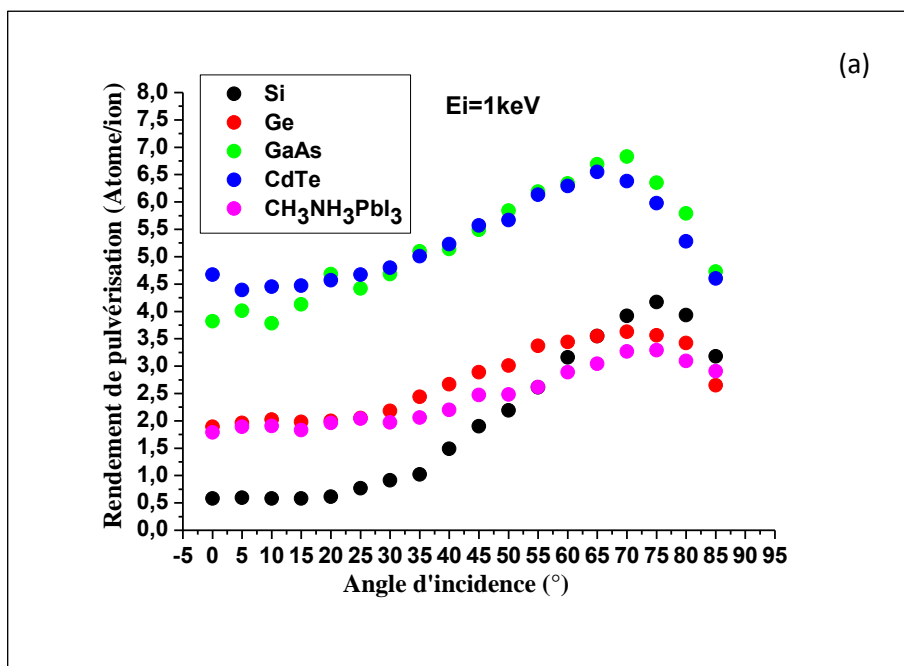
Les valeurs les plus élevées du rendement de pulvérisation sont atteintes à un angle de  $80^\circ$  concernant le silicium et la pérovskite, et à un angle de  $75^\circ$  pour le germanium et le tellure de cadmium, et pour l'arséniure de gallium à  $70^\circ$ ;

Les faibles valeurs sont obtenues à un angle de  $0^\circ$  pour le silicium et l'arséniure de gallium, et à un angle de  $15^\circ$  pour le tellure de cadmium et le germanium, et enfin à un angle de  $5^\circ$  pour la pérovskite.

**III.3.1.2. Superposition des courbes**

Le bombardement ionique à l'argon d'une cible provoque un décapage ionique au niveau de la surface. Le phénomène dépend de plusieurs paramètres, à savoir : l'énergie et l'angle d'incidence du faisceau d'ions, la nature des ions, la masse des ions et la masse du matériau constituant la cible, la structure et la composition chimique du matériau.

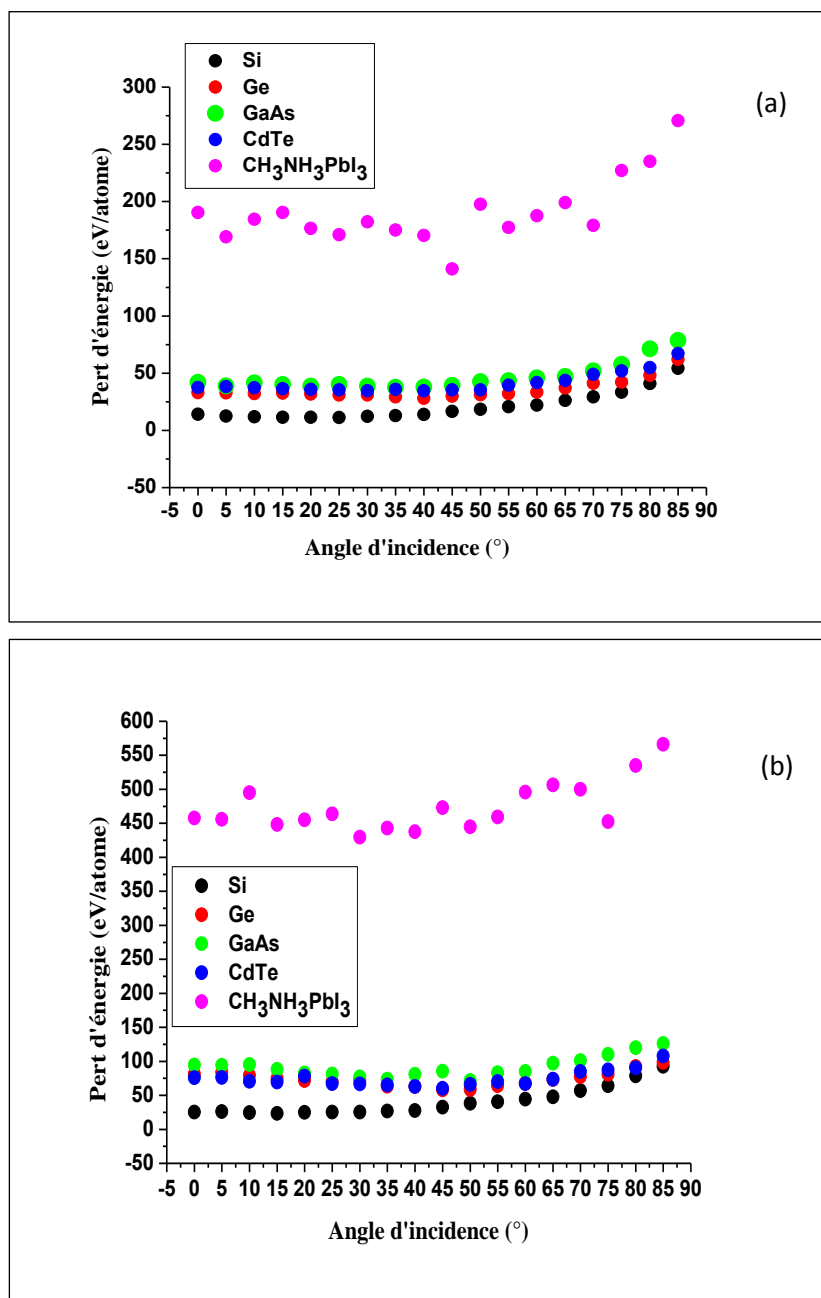
Ainsi, d'après les résultats représentés sur la figure III.5 a) et b), les valeurs obtenues du rendement de pulvérisation dépendent étroitement de la nature du matériau à pulvériser ; Un visible écart est observé dans les courbes des cinq matériaux en fonction de l'augmentation de l'angle d'incidence. On peut noter que, pour les matériaux composés tels que, le GaAs (l'arséniure de gallium) et le CdTe (le tellure de cadmium), leurs courbes sont très proches et évoluent de la même manière ; De même, pour le Ge (germanium) et le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (la pérovskite). Dans le silicium, les valeurs sont les plus faibles par rapport à ceux obtenues dans les autres matériaux aux basses valeurs de l'angle d'incidence et deviennent plus élevées par rapport à celles obtenues dans le germanium et la pérovskite à hautes valeurs de l'angle d'incidence. Ceci ne peut être expliqué, que par la constitution chimique et structurale des matériaux pulvérisés puisqu'ils ont été soumis aux mêmes conditions de pulvérisation.



**Figure III.5** : Superposition des courbes obtenues du rendement de pulvérisation dans les différents matériaux pulvérisés en fonction de l'angle d'incidence à énergie : (a) 1 keV et (b) 5 keV.

### III.3.2. Perte d'énergie

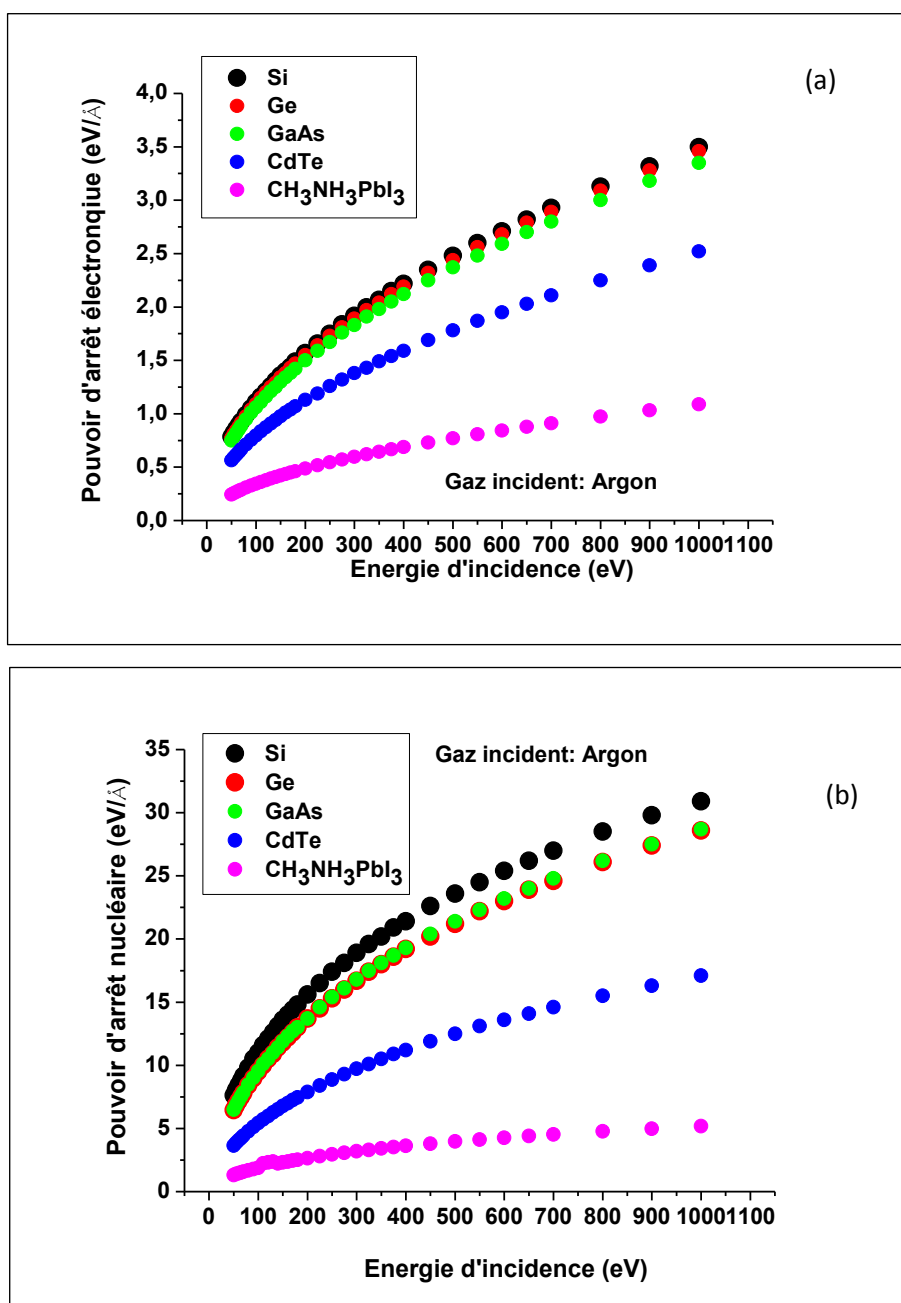
Dans les deux cas d'énergies d'incidence 1 keV ou 5 keV, on remarque d'après la superposition des courbes obtenues, représentées sur la figure III.6, que les valeurs importantes de la perte d'énergie sont observées dans la pérovskite ; Quant aux faibles valeurs, elles se trouvent dans le silicium et pratiquement la même perte d'énergie par atome est obtenue dans le reste des matériaux.



**Figure III.6 :** Superposition des courbes obtenues de la perte d'énergie des ions par atome dans les différents matériaux pulvérisés en fonction de l'angle d'incidence à énergie : (a) 1 keV et (b) 5 keV.

### III.3.3. Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire

La perte d'énergie, peut être divisé en deux parties : l'énergie transférée par les ions aux électrons de la cible (appelé pouvoir d'arrêt électronique ou la perte d'énergie inélastique) et l'énergie transférée par les ions aux noyaux de la cible (appelé pouvoir d'arrêt nucléaire ou perte d'énergie élastique). L'évolution des pouvoirs d'arrêt dans les matériaux considérés est présentée sur la figure III.7 :



**Figure III.7:** Superposition des courbes obtenues du pouvoir d'arrêt dans les différents matériaux considérés en fonction de l'énergie d'incidence à 1 keV : (a) Pouvoir d'arrêt électronique et (b) Pouvoir d'arrêt nucléaire.

D'après les résultats, on constate que le pouvoir d'arrêt nucléaire est toujours supérieur au pouvoir d'arrêt des électrons dans les différents matériaux considérés. Ceci peut être expliqué par le fait, que dans une certaine gamme d'énergie : de la centaine d'eV à quelques keV, le parcours des ions dans la matière est faible et ce sont les premières couches atomiques qui participent à la pulvérisation. L'impact des ions provoque principalement l'émission des atomes neutres (pulvérisation ionique). L'éjection requiert une séquence de collisions pour changer la quantité de mouvement incidente, dirigée vers l'intérieur du matériau, vers la surface. Mais n'empêche aussi que des ions (émission d'ions secondaire), des photons (luminescence), des électrons secondaires sont éjectés.

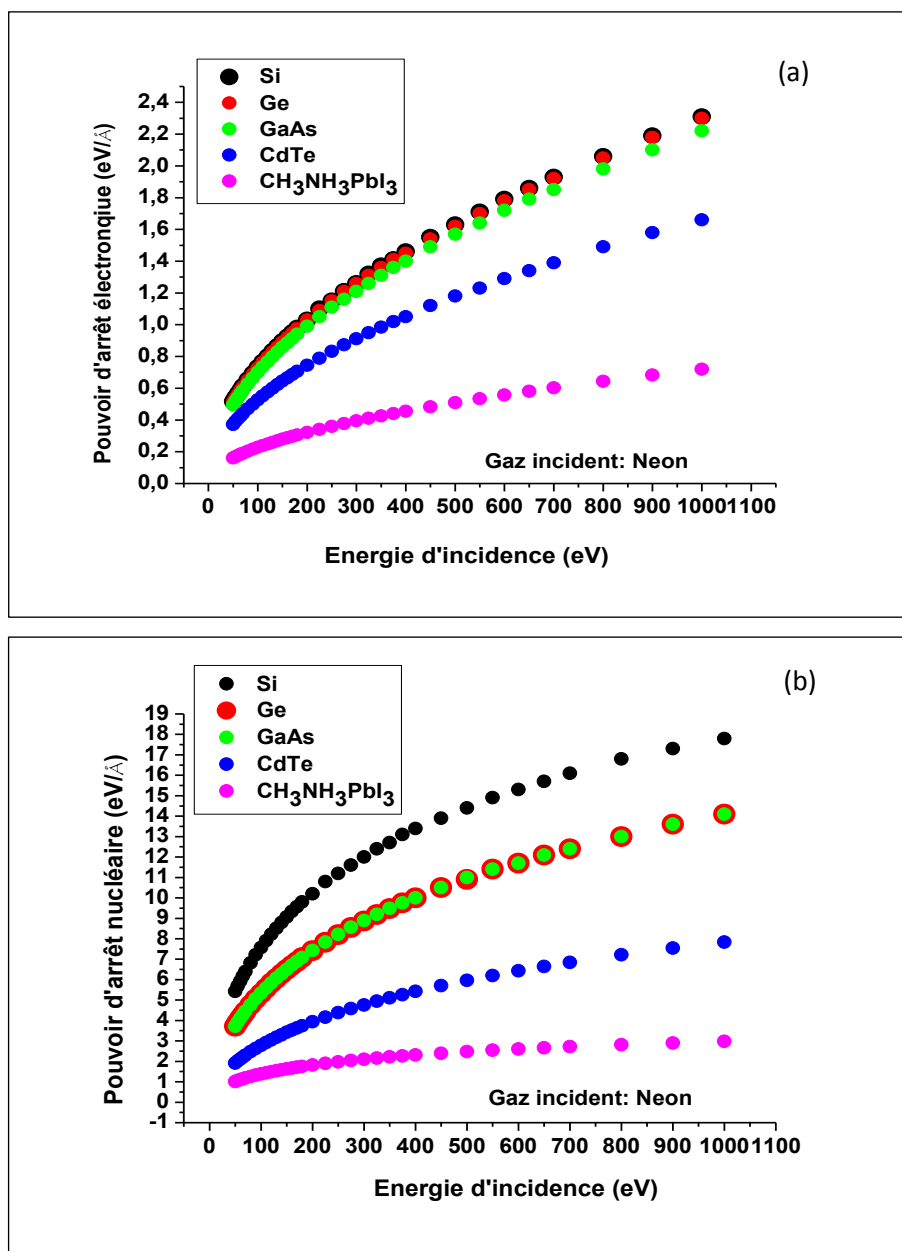
Pour des énergies plus élevées (de quelques keV à quelques MeV), l'ion incident pénètre beaucoup plus profondément dans le solide (quelques dixièmes de microns à 100 keV), il s'agit du phénomène d'implantation ionique qui est mis à profit pour implanter des dopants dans un matériau [21].

On peut aussi constater que, les valeurs obtenues des pouvoirs dépendent étroitement de la morphologie structurale du matériau à pulvériser ; Un visible écart est observé dans les courbes des cinq matériaux en fonction de l'évolution de l'énergie d'incidence. On peut noter que, pour les matériaux tels que, le Si (silicium), le GaAs (l'arséniure de galium) et le Ge (germanium) dans le cas du pouvoir d'arrêt électronique, les courbes sont pratiquement identiques ; mais un léger décalage de la courbe du silicium est observé dans le cas du pouvoir d'arrêt nucléaire. Dans le CdTe (le tellure de cadmium), ces courbes évoluent faiblement que les trois précédents ; Dans le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (la pérovskite), et en considérant les deux cas de pouvoirs d'arrêt, les valeurs sont les plus faibles par rapport à ceux obtenues dans les autres matériaux.

Pour confirmer les résultats obtenus, on a substitué le gaz constituant les ions de bombardement par le néon ; sur la figure III.8 l'évolution des pouvoirs d'arrêt en fonction de l'énergie incidente dans les matériaux précédents est représentée. Les mêmes observations ont été constatés et ceci ne peut être expliqué que par les caractéristiques des matériaux représentés sur le tableau III.2 :

	Structure	Densité volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Paramètre de maille (Å)
Si	Cristalline cubique	2.33	5.43
Ge	//	5.323	5.66
GaAs	//	5.32	5.6533
CdTe	//	5.85	6.4805
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	> 327°K: Cubique	4.17	5.66 [38]

**Tableau III.2 :** Caractéristiques des matériaux.



**Figure III.8:** Superposition des courbes obtenues des pouvoirs d'arrêt en fonction de l'énergie d'incidence à 1 keV, avec le gaz incident « Néon » : (a) Pouvoir d'arrêt électronique et (b) Pouvoir d'arrêt nucléaire.

### III.4. Influence de la structure du matériau

Bien que le processus physique de pulvérisation soit le même pour les matériaux, l'arrangement régulier des atomes dans une structure cristalline induit des effets qui n'ont pas lieu dans les structures désordonnées. Pour les cristaux, le rendement de pulvérisation dépend également du plan cristallin qui subit le bombardement ionique. Lorsque le bombardement s'effectue selon certaines directions cristallographiques privilégiées, la profondeur de pénétration dans le cristal est beaucoup plus importante que dans le cas amorphe par exemple.



L'alignement des atomes dans les cristaux procurent en effet de véritables « boulevards » pour les ions incidents ayant la même direction. Ne rencontrant que peu d'obstacles, la perte d'énergie de l'ion est beaucoup plus faible (le cas du silicium, voir la figure III.6). Il en résulte un rendement de pulvérisation plus faible car les collisions se produisent plus en profondeur, les atomes ont une probabilité plus faible d'être éjectés. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet de canalisation.

Au contraire, lorsque le bombardement s'effectue perpendiculairement aux plans de hautes densités atomiques, le rendement de pulvérisation est plus élevé.

Pour les matériaux biatomiques ou à plusieurs constituants (cas des : GaAs, CdTe et le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), rencontrant beaucoup d'obstacles, la perte d'énergie de l'ion est beaucoup plus élevée (le cas du  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , voir la figure III.6). Les différences de rendement de pulvérisation des différents constituants du matériau vont engendrer la formation d'une couche de surface dite : « couche altérée », de typiquement quelques nm d'épaisseur enrichie du constituant ayant le rendement de pulvérisation le plus faible (pulvérisation différentielle) [39]. Au fur et à mesure que la pulvérisation se poursuit, la concentration de surface du matériau composé avec le rendement le plus élevé va diminuer. Après un certain temps, un état d'équilibre va être atteint pour lequel la concentration des constituants peut être très différente que celle initiale [40].

### **III.5. Conclusion**

Dans ce chapitre, l'évolution de plusieurs paramètres tels que : le rendement de pulvérisation, la perte d'énergie, les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire ont été présentés en fonction de la variation de l'angle et de l'énergie d'incidence, obtenus à partir d'un logiciel de simulation dans plusieurs matériaux. De ces résultats, on peut conclure que la nature structurale du matériau à pulvériser, soit monoatomique, biatomique ou à plusieurs constituants influe considérablement sur le résultat à obtenir lors d'un processus physique de pulvérisation.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

Le travail présenté, nous a permis de nous familiariser avec un logiciel simulant l'interaction des ions avec la matière. Ce logiciel utilise la méthode de Monte Carlo qui est un puissant outil mathématique, permettant de répondre aux différentes questions relatives au volume d'interaction inaccessibles expérimentalement liés aux phénomènes aléatoires tel que, les trajectoires des ions et des électrons dans la matière.

D'après les résultats obtenus, le rendement de pulvérisation évolue proportionnellement avec l'angle d'incidence jusqu'à une certaine valeur, ensuite il diminue dans les différents matériaux considérés. La différence des valeurs obtenues dans ces matériaux, a confirmé l'étroite relation entre le processus de pulvérisation et la structure du matériau à pulvériser lorsqu'on procède à même énergie et même angle d'incidence.

De même pour le calcul des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, les mêmes observations ont été remarquées ; Ajouter à ceci, l'influence de la nature du faisceau d'ions ou les ions utilisés pour pulvériser le matériau, observé lors de la comparaison des résultats obtenus à partir d'ions argon et ceux obtenus à partir d'ions néon.

En perspective, il serait intéressant de comparer ces résultats de simulation à des résultats estimés à partir de modèles théoriques se trouvant dans la littérature. Comme il serait, aussi intéressant de calculer le rendement photovoltaïque dans des cellules solaires conçues à partir de ces mêmes matériaux et à même épaisseur.

## *Références bibliographiques*

### Références bibliographiques

- [1] A. Bouhadiche, « Modélisation de la formation des nanomatériaux semi-conducteurs par les méthodes de Monté Carlo », Thèse de doctorat LMD, Université de MSB Jijel (2015).
- [2] M. Oubenali, « Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites », Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de Toulouse (2011).
- [3] A. Desenfant, « Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de carbure de silicium (SiC) à partir de vinyltrichlorosilane (VTS) et de méthylsilane (MS) », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2018).
- [4] L. Aloui, « Dépôt chimique en phase vapeur d'Al, Cu ET Fe en vue d'élaboration de films composé de phase intermétallique », Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [5] N. Bouziane, « Caractérisation, Modélisation et Simulation des Phénomènes de transport dans les couches de silicium déposées par les techniques PECVD et HWCVD », Thèse de doctorat, Université Djilali el Liabes de Sidi-Bel-Abbès (2019).
- [6] G. Brenet, « Simulations multi-échelles de la cinétique dans les matériaux pour l'énergie : le Silicium solaire et les composés d'intercalation pour les batteries Lithium-ions », Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes (2016).
- [7] <http://www.srim.org>
- [8] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [9] S. Yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, (2014).
- [10] J. Tranchant, « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes cas du MoCr et de nano-canaux de carbone », Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2007)
- [11] A. Grunenwald, « Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier Ecole doctorale : Sciences chimiques ED 459, (2011).
- [12] R. Behrisch, «Sputtering by particle bombardment I» Spring Verlag Berlin Heidelberg (1981).

- [13] O. A. Hammadi, « Fundamentals of plasma sputtering », Project : [Nanophotonics and Nanodevices Fabricated by Magnetron Sputtering Technique](#), Université de Al-Iraqia, (2015) DOI: [10.13140/RG.2.1.3855.5605](#)
- [14] D. Comparat, A. Chotia, M. Viteau, T. Vogt et P. Pillet, « Aux frontières des plasmas », les plasmas ultra-froids, Article disponible sur le site <http://www.refletsdelaphysique.fr> ou <http://dx.doi.org/10.1051/refdp/2007038>
- [15] N. Benchiheb, « Diagnostic d'un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique », Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2015).
- [16] P. Sigmund, « Sputtering yield by Particle Bombardment I », R. Berich (Ed.)
- [17] A. R. Chorfi, « Contribution à l'étude de la pulvérisation du Molybdène par des ions de Xénon », Université de Mohamed Boudiaf Oran, (2009)
- [18] J. Tranchant, « Etude de Couches Minces Déposées par Pulvérisation Magnétron Post-Ionisée pour l'Ingénierie de Contraintes – Cas du MoCr et de Nano-Canaux de Carbone », Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2007).
- [19] R. Tuani, Dossier > Les Interactions Ions-Plasma Futura-Sciences, (2002)
- [20] C. Sayah et al., « Etude théorique du transport électronique par la simulation Monte Carlo dans le quaternaire InGaAsP<sub>0</sub> », Afrique Science 04 (2) (2008)
- [21] N. Bettou, « Application de la méthode de Monte Carlo à l'étude de l'interaction rayonnement-matière codes TRIM et Casino », Mémoire de Master, Université de Khemis Millana, (2016)
- [22] M. Benaïcha, « Étude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque », Thèse de magistère, Université Hadj Lakhdar Batna, (2007)
- [23] A. Chovet et P. Masson, « Cours de physique des semi-conducteurs », Ecole Polytechnique, Université de Marseille, (2005)
- [24] A. Attaf, M. L. Benkhedir, M. S. Aida, « Influence of substrate bombardment on sputtered a-Si:N thin film properties », Physica B: Condensed Matter, Volume 355, Issues 1–4, (2005), pp. 270-279
- [25] F. Khelfaoui, « Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si :H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat », Thèse de doctorat, université de constantine1, (2014).
- [26] R. Fortunier, « Propriétés physiques, mécaniques, et électroniques des matériaux solides », Ecole nationale supérieure des mines, Saint-Etienne, version 3.0 (2005)
- [27] D. N. Baker, « Satellite Anomalies due to Space Storms », in I.A. DAGLIS. ed.

- [28] J. Toulouse, « Introduction aux méthodes de Monte Carlo quantique », Université Pierre et Marie Curie Paris France (2015)
- [29] F. Zeigler, J.P. Beiersack, U. Littman, 1985, «The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York», version 2013
- [30] H. Hijazi, « Interaction ions-surfaces : étude de la pulvérisation du fluorure de lithium LiF par technique d'imagerie XY-TOF-SIMS », Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, (2011)
- [31] A. R. Chorfi, « Contribution à l'étude de la pulvérisation du Molybdène par des ions de Xénon », Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf Oran, (2009)
- [32] M.F. Bencherif, « Etude de l'interaction électron-matière par la méthode Monte Carlo application sur le GaAs type P », Thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine (2005)
- [33] S. Kalbitzer, H. Oetzman, H.Grahmann, A.Feuerstein, «Simple universal fit formula to experimental nuclear stopping power data», Z. Phys., A 278, (1976), 3,223, A
- [34] K. Suzuki, «Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering», Published in print edition (Japan), 2011
- [35] F. Salvat, J. M. Fernández-Varea, J. Sempau, « A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport», Workshop Proceedings Barcelona, Spain 4-7 July 2006.
- [36] P. Gailly, « Etude de l'évolution de l'état de surface de matériaux optiques sous bombardement ionique à faible énergie », Thèse de doctorat, Université de Liège (2011)
- [37] K. Suzuki, « Analysis of ion implantation for accurate process device simulation », Fujitsu Sci. And Tech. V46 (2010).
- [38] P. Dally, « cellules solaires à base de pérovskite : de la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité », Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, (2019).
- [39] S. Allag, S. Merabet, M. Boukezzata, «A Monte Carlo Model for simulating the nitrogen diffusion effect into B-LPCVD-Thin films». Sciences & Technologie A – N°35 (2012).
- [40] P. Gailly, « Etude de l'évolution de l'état de surface de matériaux optiques sous bombardement ionique à faible énergie », Thèse de doctorat, Université de Liège (2011).

# Comparative Study of Sputtering Yield in Photovoltaic Materials

**Presented by :**  
Miss. LAHOULA Assia

**The jury :**  
**President :** Mr. REMMOUCHE Riad  
**Examiner :** Mr. Ayad Fayçal  
**Supervisor :** Mme. MERABET Souad

## Abstract

In this work, the identification of parameters influencing the ionic sputter deposition process in several photovoltaic materials was investigated. The tool used in the study, is the SRIM simulation software. Based on the obtained results, the sputtering yield evolve proportionally with the angle and the energy of incidence up to a specific value, then it decreases. The difference in the obtained values in the materials under study confirmed the close relationship between the sputtering process and the structure of the material to be sputtering.

For the obtained electronic and nuclear shutdown powers, the same observations were seen; Add to this, the influence of the nature of the ion beam used to spray the material, observed when comparing obtained results from argon ions with those obtained from neon ions.

**Key words:** Sputtering yield, Incident angle, Stopping nuclear power, Stopping Electronic power.

## المخلص

في هذا العمل، جرى التحقيق في تحديد الإعدادات التي تؤثر على عملية الترسيب عن طريق الرش الأيوني في مواد ضوئية مختلفة. الأداة المستخدمة في الدراسة هي برنامج محاكاة SRIM. استنادا إلى النتائج التي تم الحصول عليها، يتغير المردود الرشي تناسبيا مع الزاوية وطاقة السقوط حتى قيمة معينة، ثم ينخفض. و الفرق في القيم التي تم الحصول عليها في المواد قيد الدراسة يؤكد العلاقة الوثيقة بين عملية الرش و هيكل المادة المراد رشها. وبالنسبة لحساب قدرة الايقاف الإلكترونية و قدرة الايقاف النووي، لوحظ نفس الملاحظات؛ إضافة الى ذلك، تأثير طبيعة شعاع الأيونات المستخدمة لرش المادة، عند مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من ايونات الارغون مع تلك التي تم الحصول عليها من ايونات النيون.

**الكلمات المفتاحية :** مردود الرش، زاوية السقوط، قدرة الايقاف النووي، قدرة الايقاف الإلكترونية.

## Résumé

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'identification des paramètres influant sur le processus de dépôt par pulvérisation ionique dans différents matériaux photovoltaïques. L'outil utilisé dans l'étude, est le logiciel de simulation SRIM ; D'après les résultats obtenus, le rendement de pulvérisation évolue proportionnellement avec l'angle et l'énergie d'incidence jusqu'à une certaine valeur, ensuite il diminue. La différence des valeurs obtenues dans les matériaux considérés, a confirmé l'étroite relation entre le processus de pulvérisation et la structure du matériau à pulvériser.

Lors du calcul des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, les mêmes observations ont été constatées ; Ajouter à ceci, l'influence de la nature du faisceau d'ions utilisé pour pulvériser le matériau, observé durant la comparaison des résultats obtenus à partir d'ions argon et ceux obtenus à partir d'ions néon.

**Mots clés :** Rendement de pulvérisation, Angle d'incidence, Pouvoir d'arrêt nucléaire, Pouvoir d'arrêt électronique.