



HAL
open science

Irradiation ionique et auto-organisation de la matière

Olivier Plantevin

► **To cite this version:**

Olivier Plantevin. Irradiation ionique et auto-organisation de la matière. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Sud, 2016. tel-01346448

HAL Id: tel-01346448

<https://hal.science/tel-01346448>

Submitted on 19 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

SPÉCIALITÉ : SCIENCES DES MATÉRIAUX

LABORATOIRE : CENTRE DE SCIENCES NUCLÉAIRES
ET DE SCIENCES DE LA MATIÈRE

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Présentée le 29 Juin 2016 par

Olivier Plantevin

Irradiation ionique et auto-organisation de la matière

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. David Babonneau	CR CNRS (Institut Pprime, Poitiers)
	M. Gérard Benassayag	DR CNRS (Cemes, Toulouse)
	M. Corrado Boragno	Associate Professor (Università di Genova, Italie)
Examineurs :	Mme Emmanuelle Deleporte	Professeur (ENS Cachan, LAC Orsay)
	Mme Pascale Foury-Leylekian	Professeur (Université Paris-Sud, Orsay)
	M. Pere Roca i Cabarrocas	DR CNRS (LPICM, Palaiseau)



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

Habilitation à Diriger des Recherches préparée au
Département de Physique d'Orsay
Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (UMR 8602), Bât. 104-108
Université Paris-Sud
91 405 Orsay CEDEX

Résumé

Les thématiques abordées dans ce mémoire concernent différentes utilisations de l'irradiation ionique pour la structuration et la fonctionnalisation des matériaux. Deux exemples sont plus particulièrement développés : nanostructuration des semi-conducteurs, en particulier du silicium, par auto-organisation de surface, et mise en ordre d'alliages magnétiques FePt, d'intérêt par exemple pour le stockage magnétique de l'information. Des perspectives sont dessinées autour de la spectrométrie optique et de l'irradiation ionique à travers des thématiques très actuelles concernant les matériaux pour l'énergie solaire photovoltaïque. Nous nous sommes intéressés aux cellules solaires à hétérojonction a-Si :H/c-Si et à la question de la passivation de surface du silicium cristallin que nous avons pu aborder sous l'angle de l'irradiation ionique. Nous introduisons délibérément des défauts à l'interface amorphe/cristal pour étudier la dégradation des propriétés électroniques des cellules. Nous avons pu mettre en évidence un effet intéressant des recuits à température modérée (250-400°C) qui permettent d'améliorer la passivation du c-Si et sa tenue en température. Une autre approche concerne l'ingénierie des défauts dans les perovskites hybrides avec un double objectif : une meilleure compréhension des mécanismes intrinsèques de luminescence, et donc des propriétés électroniques, ainsi qu'un possible effet de dopage électronique de ces matériaux. L'orientation qui se dessine donc pour mes futures activités de recherche concernera le rôle des défauts et leur apport en science des matériaux. Les outils privilégiés seront l'irradiation ionique et la spectrométrie de photoluminescence.

Mots-clefs : irradiation ionique, nanostructuration, semiconducteur, photoluminescence, couche mince magnétique.

ION IRRADIATION AND MATTER SELF-ORGANIZATION

Abstract

The topics addressed in this manuscript deal with different uses of ion irradiation techniques for structuring and functionalizing materials. Two examples are more specifically addressed : semiconductor nanostructuration through surface self-organization process, and ordering magnetic FePt alloys, of interest for instance in magnetic data storage. New research ways address modern problems related to materials for solar energy. These issues are explored with the help of optical spectrometry and ion irradiation. Firstly we studied silicon heterojunction solar cells and worked out the crystalline silicon surface passivation issue. Using ion irradiation, we introduce on purpose defects at the amorphous/crystal interface for studying the degradation of the electronic properties. We observed that moderate annealing after ion irradiation allows an improved robustness of the passivation up to 400°C. Another topic will concern defects engineering in hybrid perovskite materials with a double goal : a better understanding of the luminescence intrinsic mechanisms, intimately related to electronic processes, as well as a possible electronic doping effect through the control of point defects concentration. Therefore, my future research activities will concern the impact of defects on electronic properties and their contribution to materials science. The favored tools for that purpose will be ion irradiation and photoluminescence spectroscopy.

Keywords : ion irradiation, nanostructuration, semiconductor, photoluminescence, magnetic thin film.

Remerciements

Je tiens à remercier ici les rapporteurs de ce mémoire David Babonneau, Gérard Ben Assayag et Corrado Boragno, ainsi que les autres membres qui ont accepté de faire partie de mon jury HDR, Emmanuelle Deleporte, Pascale Foury et Pere Roca i Cabarrocas. Ce mémoire présente un cheminement personnel guidé par des choix mais aussi par la contrainte inhérente à une logique de "survie" scientifique, et la nécessité d'élargir mon horizon à travers de nouvelles thématiques. Je remercie donc aussi pour leur esprit d'ouverture Pere Roca i Cabarrocas et Emmanuelle Deleporte. Je remercie Alice Defresne qui a choisi de faire sa thèse en co-direction entre Pere Roca i Cabarrocas et moi-même, sur une thématique totalement exploratoire.

Je remercie tous ceux qui ont contribué à ma formation de chercheur à travers des expériences et des collaborations variées. Je pense à Bernard Barbara (Laboratoire Louis Néel, CNRS Grenoble), Béatrice Gillon et Arsen Gukasov (LLB, CEA Saclay), à Björn Fåk, Henry Glyde (Université du Delaware, USA) et Jacques Bossy (CRTBT, CNRS Grenoble), à François Rieutord (CEA Grenoble), à Till Hartmut Metzger (ESRF), Raúl Gago (ICMM Madrid), Stefan Facsko (HZ Dresden Rossendorf) et Gerardina Carbone (ESRF). Au CSNSM, je remercie Harry Bernas et Franck Fortuna pour m'avoir initié à l'irradiation ionique. Pour nos collaborations, je remercie Alexandra Mougin, Jacques Ferré (LPS Orsay), Robert Morel, Ariel Brenac, Peter Reiss et Yves Samson (CEA Grenoble), Hervé Cruguel et Robert Drese (CSNSM), Philippe Lecoeur (IEF Orsay), Géraldine Dantelle (PMC École Polytechnique), Andrea Giuliani (CSNSM) et Matias Velázquez (ICMCB Bordeaux).

À l'Université Paris-Sud, je remercie tous les collègues avec qui c'est (ou avec qui ce fût) un plaisir de travailler et de discuter, Emmanuelle Rio, Claire Laulhé, Arne Keller, Christophe Texier, Jean-Pierre Maillet, Robert Mégy, Brigitte Pansu, Nicolas Vernier, Bertrand Deloche, Étienne Augé, Fabrice Bert, David Le Bolloc'h, Odile Stéphan, Sylvain Petit (LLB, CEA Saclay), Laurent Audouin, Vanessa Chicharo. J'en oublie c'est sûr, et je m'en excuse par avance ! Au CSNSM, je remercie tous ceux qui rendent notre travail possible, en particulier toute l'équipe Semiramis. Je remercie mes collègues des groupes de Physique des Solides et de Physico-Chimie de l'Irradiation. Je remercie tout particulièrement mes collègues de l'équipe PS2 ou "Matière condensée et irradiation", Aurélie Gentils, Stéphanie Jublot-Leclerc, Franck Fortuna, Andrés Santander et Emmanouil Frantzeskakis, sans oublier tous les stagiaires et doctorants qui apportent un regard neuf et nous permettent de mieux apprendre.

Je remercie enfin mes camarades de Sud Éducation, avec lesquels je partage les valeurs d'émancipation, de pratiques démocratiques et de luttes sociales, pour construire une autre école et une autre société.

Table des matières

Résumé de mon parcours	9
0.1 Etude des excitations de l' ${}^4\text{He}$ liquide dans des milieux poreux par diffusion inélastique de neutrons	9
0.2 Étude de nanostructures auto-organisées obtenues par bombardement ionique à basse énergie	11
0.3 Activité de recherche au CSNSM	12
0.4 Projet de recherche, perspectives : Irradiation ionique de matériaux en couche mince pour le photovoltaïque	17
I Irradiation ionique et science des matériaux	19
1 L'irradiation ionique aujourd'hui	20
2 Interaction des ions énergétiques avec la matière	21
3 Défauts	23
3.1 Métaux	25
3.2 Cristaux ioniques	25
3.3 Semiconducteurs	25
II Auto-organisation de surface	27
4 Bombardement ionique des semiconducteurs	28
5 Auto-organisation du silicium	28
5.1 Motivation scientifique et principaux résultats	28
5.2 Publication : <i>R. Gago et al., Phys. Rev. B</i> 73 155414 (2006)	31
6 Etudes in-situ	41
6.1 Motivation scientifique et principaux résultats	41
6.2 Publication : <i>O. Plantevin et al., Appl. Phys. Lett.</i> 91 113105 (2007)	46
III Mise en ordre de couches minces magnétiques	50

7 Couches minces et nanoparticules FePt	51
7.1 Motivation scientifique et principaux résultats	51
7.2 Publication : <i>A. Mougin et al., J. Phys. D : Appl. Phys.</i> 43 365002 (2010)	60
IV Perspectives : Irradiation ionique et matériaux pour le photovoltaïque	68
8 Projet scientifique	69
8.1 Cellules solaires à hétérojonction Silicium	69
8.2 Perovskites hybrides organiques-inorganiques	85
9 Conclusion	93
V Enseignement	94
10 Du métier d’enseignant-chercheur	95
11 Activités d’enseignement	95
12 TP de laboratoire : Irradiation de cellules solaires	97
12.1 Sujet de TP	99
13 Annexe : Curriculum Vitae	104
Références	121

Résumé de mon parcours

Depuis mes premières expériences de chercheur il y a 20 ans en stage de DEA au laboratoire Louis Néel de magnétisme (Grenoble) et au cours de mon service militaire comme scientifique du contingent au laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay), mon parcours a été éclectique, tout en gardant comme fil directeur les interactions rayonnement-matière comme moyen d'étude ou de modification de structure et de propriétés de la matière. Je souhaite faire un tour d'horizon de ces différentes expériences professionnelles, à partir du doctorat, avant d'introduire les apports de l'irradiation ionique en science des matériaux (première partie) et de décrire plus précisément mes travaux concernant l'auto-organisation de surface (deuxième partie) et la modification des propriétés magnétiques (troisième partie) par irradiation ionique. Je terminerai par de nouvelles perspectives concernant l'irradiation ionique de matériaux d'intérêt pour le photovoltaïque : cellules solaires à hétérojonction silicium et perovskites hybrides organiques-inorganiques (quatrième partie).

0.1 Etude des excitations de ${}^4\text{He}$ liquide dans des milieux poreux par diffusion inélastique de neutrons

Je me suis intéressé durant mon travail de thèse (Université Joseph Fourier, Grenoble, 10/1999) aux propriétés dynamiques (excitations élémentaires) de l'hélium (${}^4\text{He}$) superfluide confiné à l'échelle du nanomètre dans des verres poreux de différentes structures (aérogel, Vycor, Geltech). Cette étude s'inscrit dans le cadre plus général de l'impact du désordre et du confinement sur un système de bosons en forte interaction pour lequel ${}^4\text{He}$ liquide constitue un système modèle. Nous avons utilisé, pour sonder directement les fluctuations de densité de l'hélium liquide, la diffusion inélastique des neutrons au Réacteur à Haut Flux (Institut Laue Langevin). Nous avons pu mettre en évidence un nouveau type d'excitations bidimensionnelles se propageant dans les premières couches de liquide à proximité des parois solides des verres poreux [Plantevin2001]. Nous avons aussi obtenu un résultat très remarquable concernant la dépendance en température des excitations de l'hélium dans les verres poreux, et que nous avons interprété comme un effet de localisation du condensat de Bose-Einstein par le désordre, s'opposant à l'établissement d'une cohérence macroscopique à l'échelle de l'échantillon (superfluidité) [Plantevin2002].

On peut observer par exemple sur la Fig. 1 que dans un milieu poreux (Geltech) la dépendance en température de l'intensité observée au niveau du minimum local de la courbe de dispersion, à $Q=1.95 \text{ \AA}^{-1}$, est inchangée par rapport à celle de ${}^4\text{He}$ en volume, non confiné. Cette excitation élémentaire, appelée roton, est intimement liée à la présence d'un condensat de Bose-Einstein, et à l'origine des propriétés superfluides [Glyde1994]. La mise en évidence d'une persistance de cette excitation à des températures supérieures à la température de transition superfluide ($T_c=0.725 \text{ K}$ dans le Geltech) met en évidence une séparation entre l'apparition de la superfluidité (propriété macroscopique à l'échelle de l'échantillon) et la condensation de Bose-Einstein (propriété locale, sondée ici par diffusion des neutrons). Ce résultat a conduit à d'autres études, à la fois expérimentales et théoriques, qui pour les plus récentes ont permis d'établir un diagramme de phase de ${}^4\text{He}$ liquide confiné dans des matrices poreuses comme

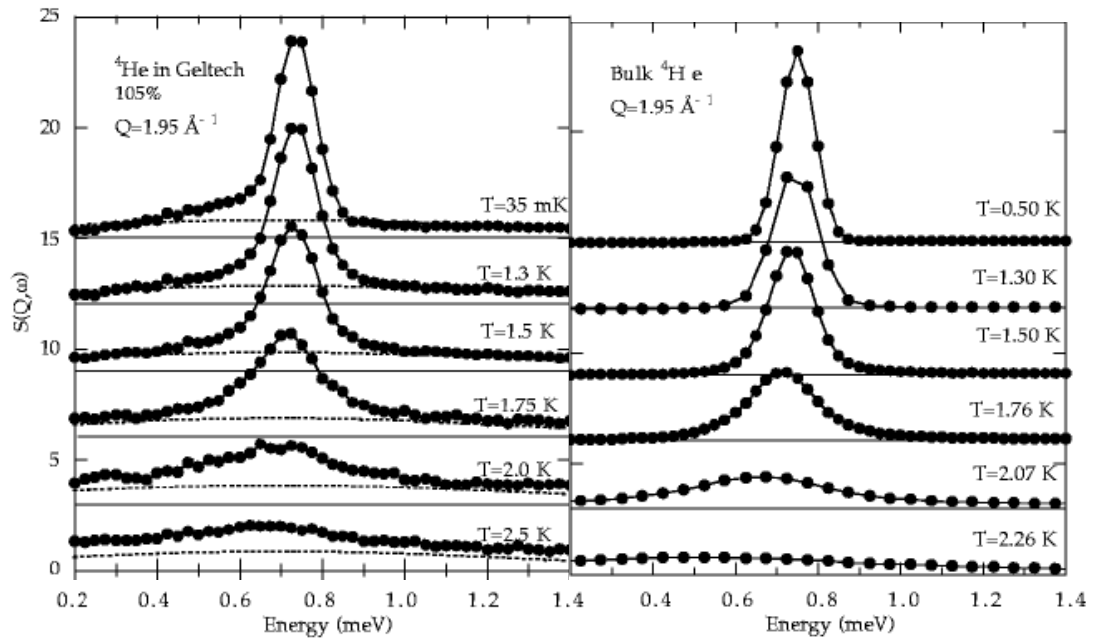


FIGURE 1 – Facteur de structure dynamique de l' ${}^4\text{He}$ liquide confiné dans un milieu poreux (Geltech) comparé à celui de l' ${}^4\text{He}$ liquide en volume. La mesure a été réalisée par diffusion inélastique des neutrons au vecteur d'onde du roton, correspondant au minimum local de la courbe de dispersion, $Q=1.95 \text{ \AA}^{-1}$. Tiré de [Plantevin2002].

on peut le voir sur la figure 2 [Albergamo2007, Diallo2014, Bossy2015]. De manière très intéressante, on voit se dessiner des analogies entre la condensation de Bose localisée que nous avons mise en évidence expérimentalement et la phase dite du pseudogap dans le cas de la supraconductivité des cuprates [Diallo2014] qui illustre bien la richesse de la physique des liquides quantiques.

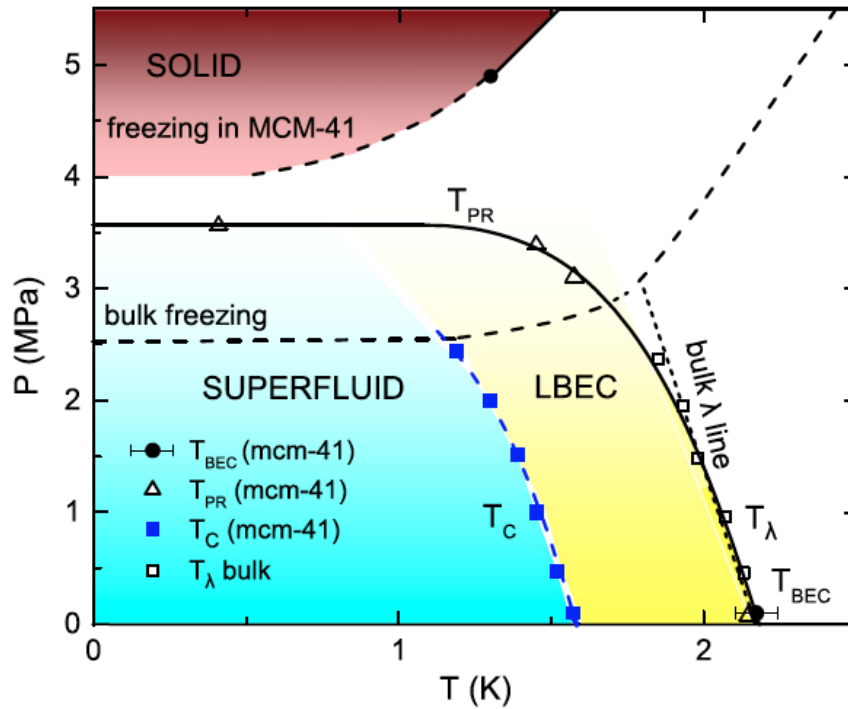


FIGURE 2 – Diagramme de phase de l'⁴He confiné dans une matrice poreuse MCM-41 qui montre (jaune) la zone dite de condensat de Bose localisé (LBEC) dans laquelle on observe les excitations élémentaires au niveau du roton, mais qui ne présente pas de superfluidité. Tiré de [Diallo2014].

0.2 Étude de nanostructures auto-organisées obtenues par bombardement ionique à basse énergie

En post-doctorat à l'ESRF, je me suis spécialisé dans les techniques de diffusion de RX pour l'étude des surfaces. En particulier, j'ai utilisé ces techniques pour des études in-situ de nanostructures obtenues par bombardement ionique de surfaces. J'ai continué cette activité pendant mes premières années au CSNSM jusqu'en 2009 à travers des collaborations avec l'équipe de la ligne de lumière ID01 (Till Hartmut Metzger et Gerardina Carbone).

Plus précisément, j'ai utilisé les techniques de diffusion des rayons X à incidence rasante pour étudier la nanostructuration de surface de semiconducteurs (Si, Ge et GaSb) sous bombardement ionique de basse énergie (1 keV). Les nanostructures sont créées par un phénomène d'auto-organisation résultant d'une compétition entre l'érosion ionique et la diffusion de surface, et conduisent à des figures périodiques comme on peut l'observer sur la figure 3 à titre d'exemple. Nous avons pu mettre en évidence dans cet exemple l'évolution dynamique de la surface qui montre tout d'abord l'apparition d'une rugosité périodique qui évolue via des mécanismes de coalescence vers une ondulation périodique uni-directionnelle, de vecteur d'onde parallèle au faisceau d'ions. Dans cette thématique, j'ai étudié la structuration de surface du silicium en fonction du bombardement ionique et de la température du substrat [Gago2006, GagoB2006]. J'ai développé aussi une chambre à ultra-vide, très compacte et portable, équipée d'un canon à ions, délivrant

des faisceaux d'ions de basse énergie (100-1000 eV) et de fort courant (typiquement 100-200 μA) pour des études in-situ (typiquement sur GaSb et Ge). La longueur de cohérence augmente pendant les premières minutes du procédé, puis se stabilise après un certain temps, dépendant de l'énergie du faisceau d'ions [Plantevin2007, Keller2009]. Je détaillerai les motivations scientifiques et les résultats de ces études dans la partie "Auto-organisation de surface". Les comportements que nous avons observé ont pu être confronté à des résultats de modélisation, plusieurs approches étant développées pour décrire au mieux les processus d'auto-organisation par faisceau d'ions.

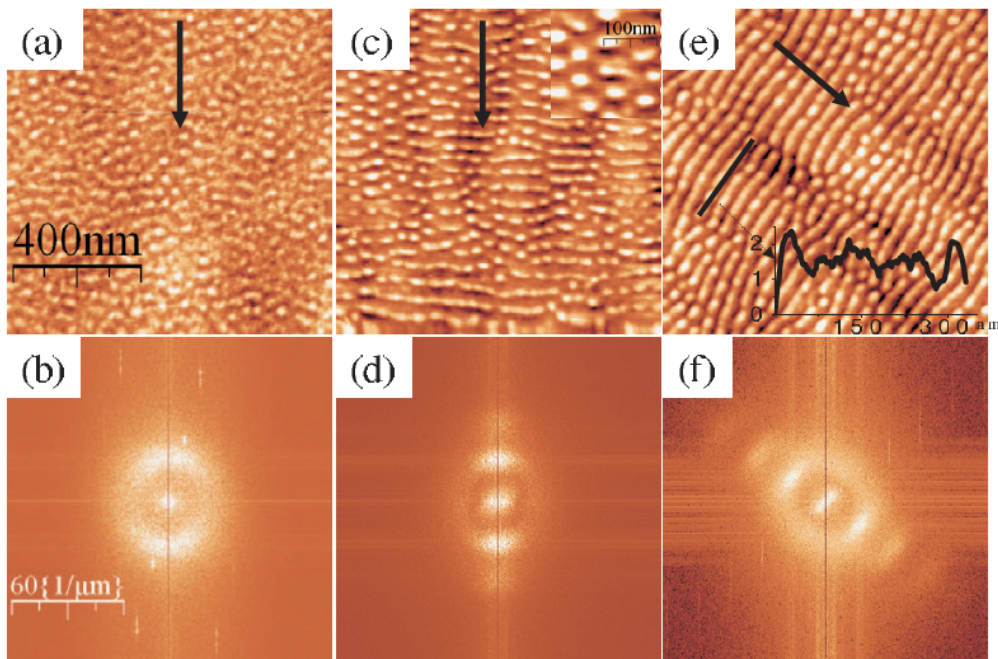


FIGURE 3 – Images AFM et FFT associées d'une surface de germanium monocristallin (001) structurée par un faisceau d'ions Xenon de 1 keV avec un angle d'incidence de 10° et différentes durées d'irradiation de 1200 s (a), 2400 s (c) et 7200 s (e) avec une densité de courant de $55 \mu A/cm^2$. Tiré de [Carbone2008].

0.3 Activité de recherche au CSNSM

Depuis mon arrivée au Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière à Orsay en 2004, mon activité de recherche porte sur l'irradiation ionique comme outil en science des matériaux. Je me suis particulièrement intéressé à l'irradiation ionique comme paramètre de contrôle des propriétés structurales, magnétiques ou optiques de matériaux, comme présenté ci-dessous.

À mon arrivée au CSNSM je me suis aussi occupé, avec Harry Bernas, Franck Fortuna et Sophie Collin, de l'achat d'un FIB double faisceau (SEM et FIB) par la Centrale de Technologie Universitaire MINERVE et destiné à être installé au CSNSM. Pour l'achat de cet outil partagé par la communauté universitaire, il était nécessaire de recenser les besoins et les différents types d'applications pour choisir l'équipement au mieux.

Le processus a duré un peu plus d'un an et nous avons reçu l'appareil début 2006. Nous avons ensuite été formé à son utilisation et nous sommes chargés de l'accueil des utilisateurs sur la machine. À partir de 2009, c'est mon collègue Franck Fortuna qui s'est chargé de faire évoluer la machine vers de nouvelles fonctionnalités et qui a assuré entièrement l'accueil des utilisateurs, plus récemment avec la participation de Laurent Delbecq.

0.3.1 **Contrôle de l'anisotropie magnétique de couches minces par irradiation ionique**

Dans le contexte du projet ANR CAMAIEU (Contrôler l'Anisotropie Magnétique d'Agrégats Identiques, 2005-2008), nous avons utilisé la technique d'irradiation ionique avec des ions helium de basse énergie (30 keV) à basse température ($T=300^{\circ}\text{C}$) afin de mettre en ordre des films minces de FePt (transition de la phase désordonnée cfc à la phase tétragonale chimiquement ordonnée). Sans l'irradiation ionique la transition de mise en ordre se produit à des températures supérieures à 600°C . Nous avons pu mettre en évidence par la méthode d'irradiation ionique l'extrême sensibilité de l'anisotropie magnétique à l'ordre local. En effet, l'irradiation de ces films à faible fluence ($2 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$) permet de faire tourner la direction de l'aimantation initialement dans le plan de l'échantillon vers la direction perpendiculaire à sa surface. On obtient de manière spectaculaire des cycles d'hystérésis carrés avec une aimantation rémanente de 100% [Mougin2010]. Cette étude sera présentée dans la troisième partie, "Mise en ordre de couches minces magnétiques".

0.3.2 **Contrôle d'une déformation cristallographique permanente par irradiation avec des ions légers**

Une autre étude sur un matériau oxyde de structure perovskite (SrTiO_3), en collaboration avec Philippe Lecoeur (Institut d'Electronique Fondamentale, Orsay), nous a permis de montrer que l'irradiation par des ions légers entraîne une déformation importante et unidirectionnelle d'une zone proche de la surface (de l'ordre de la centaine de nm) sans amorphiser le matériau [AutierLaurent2010]. Comme on peut le voir sur la figure 4, nous avons pu observer par diffraction de rayons X des oscillations caractéristiques d'un profil de déformation. Nous avons pu modéliser ce profil de déformation, en utilisant le profil de perte d'énergie des ions délivré par simulation SRIM[SRIM1985]. Dans ce cas, l'échantillon, irradié par des ions He^+ de 30 keV à une fluence de $10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ montre une déformation maximum de 5% à une profondeur d'environ 150 nm. Il est remarquable d'observer qu'à plus basse énergie, le profil de perte d'énergie étant moins large, on atteint des déformations plus importantes, par exemple de 6.5% à 10 keV pour une même fluence de $10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ comme on peut le voir sur la figure 5. Cette méthode a été utilisée récemment de manière très intéressante pour contrôler la déformation du paramètre de maille hors-plan d'un film mince de 20 nm de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) [Guo2015]. Les résultats de diffraction des rayons X sont montrés sur la figure 6 et indiquent une déformation uniaxiale inférieure au % pour des irradiations He^+ à une énergie de 4 keV et des fluences comprises $8 \times 10^{14} \text{ ions}/\text{cm}^2$ et $21 \times 10^{14} \text{ ions}/\text{cm}^2$. Cette étude montre qu'une déformation du paramètre de maille inférieure à 1% peut décaler la transition métal-isolant et la température de Curie pour l'apparition du magnétisme de plus de

100°C. L'irradiation Helium de tels films minces d'oxydes ouvre de nouvelles possibilités en terme de contrôle des propriétés fonctionnelles de cette famille de matériaux.

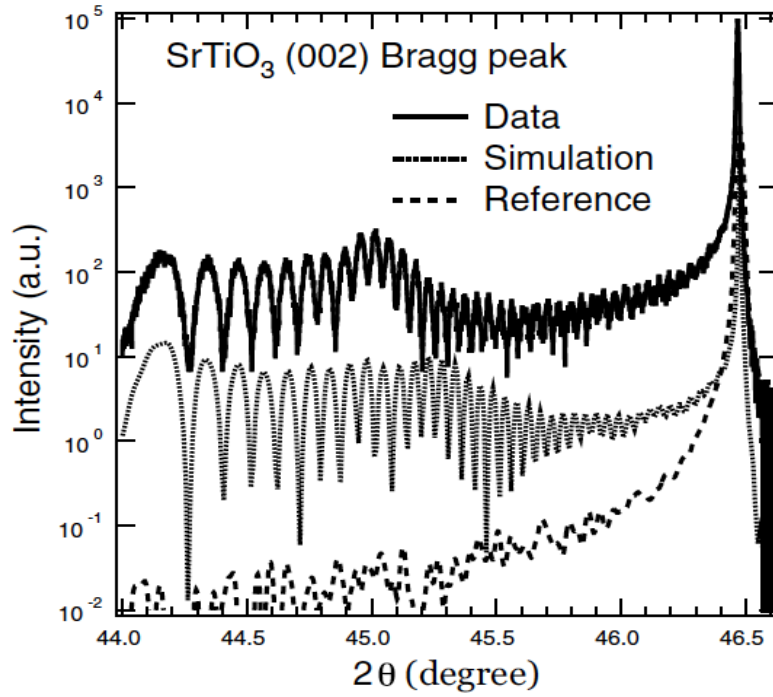


FIGURE 4 – Spectre de diffraction des RX et modélisation associée d'un échantillon de $SrTiO_3$ irradié par $10^{16} He^+ / cm^2$ à une énergie de 30 keV. Un spectre d'un échantillon de référence est montré pour comparaison. Tiré de [AutierLaurent2010].

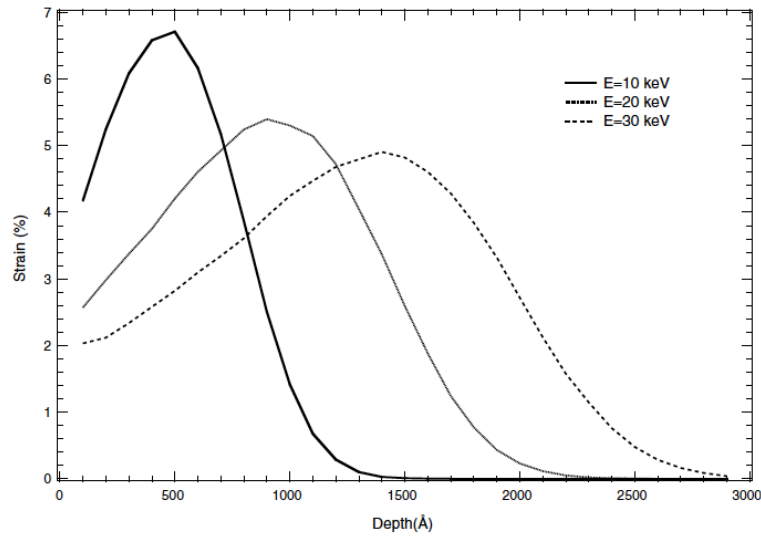


FIGURE 5 – Profils de déformation perpendiculaires obtenus par simulation des mesures de diffraction des RX par $SrTiO_3$ irradié à différentes énergies et une même fluence de $10^{16} He^+/cm^2$. Tiré de [AutierLaurent2010].

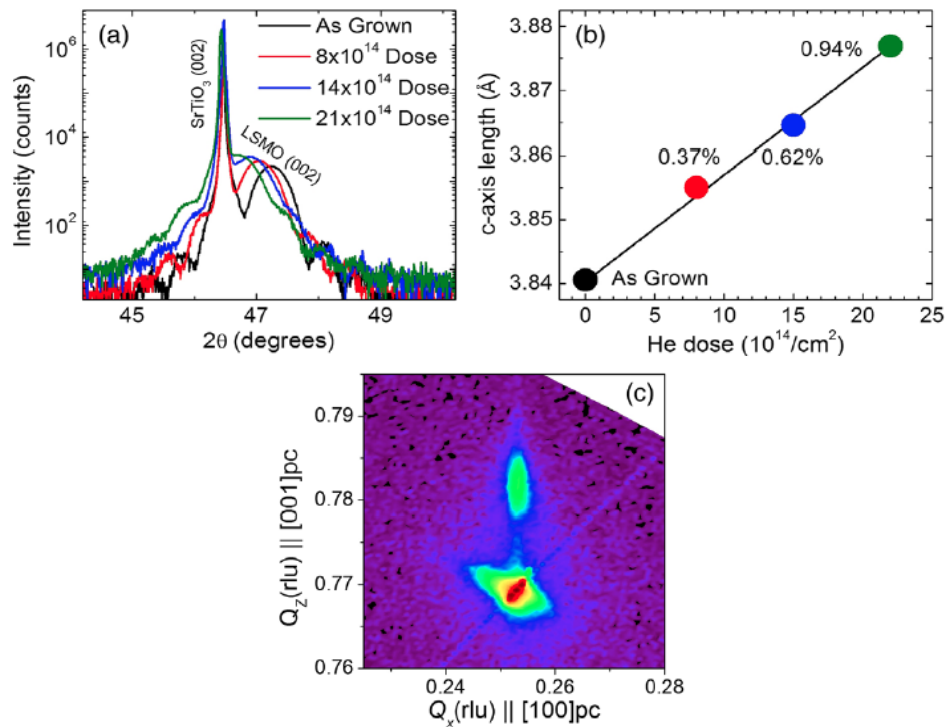


FIGURE 6 – Spectres de diffraction des RX par des films minces de LSMO sur substrat de $SrTiO_3$ irradiés avec des ions He^+ de 4 keV à différentes fluences (a). La déformation uniaxiale est représentée en fonction de la fluence d'irradiation (b). Une cartographie de l'intensité diffractée autour du pic de Bragg (103) indique que la déformation est uniaxiale (pas de déformation planaire). Tiré de [Guo2015].

0.3.3 Spectrométrie optique et bolomètres scintillants

Depuis 2008 j'ai pris en charge l'installation et la mise en service d'une salle dédiée à la spectrométrie optique à basse température pour l'étude de la matière condensée (spectromètre + laser Argon cédés par la société Corning et complété au fur et à mesure par un cryostat + laser UV + lampe Xe) comme représenté schématiquement sur la figure 7. Cette expérience est dédiée aux études des propriétés de photoluminescence de semiconducteurs ou d'isolants. Je me suis intéressé en particulier à l'étude de cristaux scintillants de sélénure de zinc (ZnSe) utilisés au laboratoire pour des expériences de détection bolométrique (recherche de la désintégration double-béta sans émission de neutrino, coll. Andrea Giuliani) et j'ai été associé au projet ANR LUMINEU (2012-2016) qui porte sur l'utilisation de cristaux de molybdate de zinc (ZnMoO₄) pour la détection. Concernant les cristaux de ZnSe (voir figure 8), j'ai identifié le mécanisme principal de luminescence comme provenant des recombinaisons donneur-accepteur, où ces niveaux d'énergie trouvent leur origine dans la présence de défauts ponctuels (interstitiels et lacunes de Zn). Nous avons pu identifier les conditions pour lesquelles un cristal ZnSe montre une bonne efficacité d'émission lumineuse [Beeman2013]. Cette activité de caractérisation des mécanismes de luminescence dans les cristaux scintillants continue via une collaboration avec Matias Velázquez (ICMCB, Bordeaux). Nous avons notamment étudiés des cristaux pour l'optique dopés avec des ions de terre rare, élaborés par une méthode originale à l'ICMCB [Belhoucif2014, Veber2016]. Je suis associé au projet CLYMENE déposé à l'ANR pour la troisième fois cette année par M. Velázquez et qui porte sur la synthèse et l'étude de cristaux de *LiMoO₄* pour la réalisation de détecteurs bolométriques scintillants.

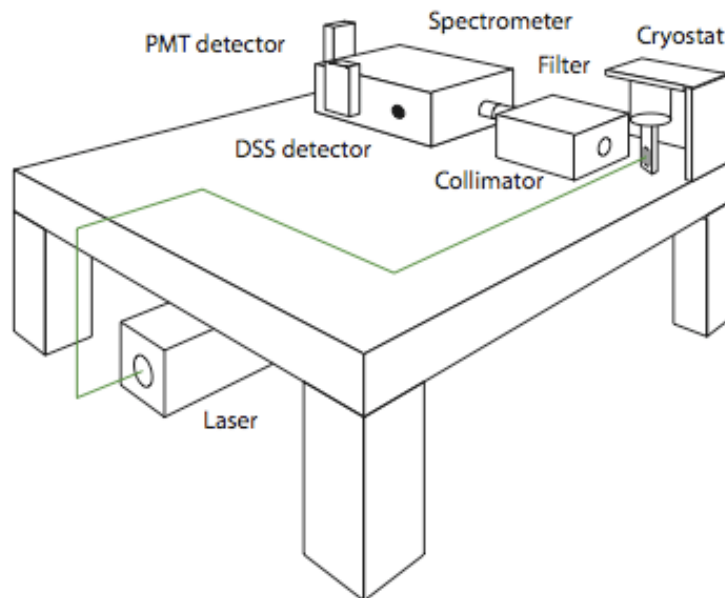


FIGURE 7 – Représentation schématique de l'expérience de photoluminescence développée au CSNSM comprenant un laser argon, un cryostat optique, une optique de collection et un spectromètre Triax320, Horiba Jobin-Yvon, équipé d'un photomultiplicateur (300 nm- 800 nm) et d'une photodiode InGaAs (800 nm-1600 nm).



FIGURE 8 – Luminescence d'un cristal de ZnSe excitée par un laser argon (488 nm).

0.3.4 Implantation d'ions de terre rare et spectrométrie optique

Dans le meme ordre d'idée, j'ai étudié la possibilité d'introduire par implantation un ion luminescent (europium) dans un matériau utilisé pour l'optique non-linéaire ($KTiOPO_4$) (collaboration Géraldine Dantelle, laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique). Nous avons observé une émission dans le vert (550 nm) due à la présence de défauts d'irradiation. Des recuits à haute température ne permettent pas d'oxyder l'ion europium sous la forme Eu^{3+} , par contre nous avons pu observer une forte émission inattendue dans l'infra-rouge (800-1100 nm) que l'on peut attribuer à une décomposition de surface du matériau, rendant optiquement actifs des ions Ti^{3+} [Plantevin2014].

0.4 **Projet de recherche, perspectives : Irradiation ionique de matériaux en couche mince pour le photovoltaïque**

Plus récemment, mon intérêt s'est porté sur des matériaux d'intérêt pour le photovoltaïque et la spectroscopie optique est devenue un outil central de ma recherche. Un de mes objectifs pour les prochaines années est de développer le panel de techniques à ma disposition. Je souhaite avoir la possibilité de déterminer les spectres d'excitation, d'émission ainsi que les durées de vie associés aux processus dans différents domaines temporels (déclins rapides ns et déclins lents μs). Un tel outil serait très utile dans la perspective de développer de nouvelles utilisations de l'irradiation ionique, en particulier en lien avec les matériaux d'intérêt pour le photovoltaïque. La spectroscopie de photoluminescence nous a permis d'aborder la thématique des défauts dans les couches minces à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) sur silicium cristallin pour des applications photovoltaïques. Ce projet de recherche, en partenariat avec le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (co-direction de thèse d'Alice

Defresne depuis octobre 2013), nous a conduit à déposer un brevet sur une méthode originale de traitement par irradiation et recuit qui améliore la passivation du silicium cristallin et sa tenue en température. Il consiste dans un premier temps à utiliser l'irradiation ionique pour introduire de façon contrôlée des défauts ponctuels proche de l'interface amorphe/cristal. Dans un deuxième temps, des recuits à température modérée (200°C-400°C) permettent d'améliorer la durée de vie des paires électrons-trous dans une gamme de température où elle se dégrade fortement sans l'apport de l'irradiation. Dans la partie "Perspectives", on détaillera des résultats de ce projet de recherche ainsi qu'une nouvelle thématique concernant l'apport des faisceaux d'ions pour modifier les propriétés optiques des pérovskites hybrides organiques-inorganiques (collaboration Emmanuelle Deleporte, Laboratoire Aimé Cotton, Orsay et Antonio Tejada et Vincent Jacques, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay).

Première partie

Irradiation ionique et science des matériaux

Sommaire

1	L'irradiation ionique aujourd'hui	20
2	Interaction des ions énergétiques avec la matière	21
3	Défauts	23
3.1	Métaux	25
3.2	Cristaux ioniques	25
3.3	Semiconducteurs	25

1 L'irradiation ionique aujourd'hui

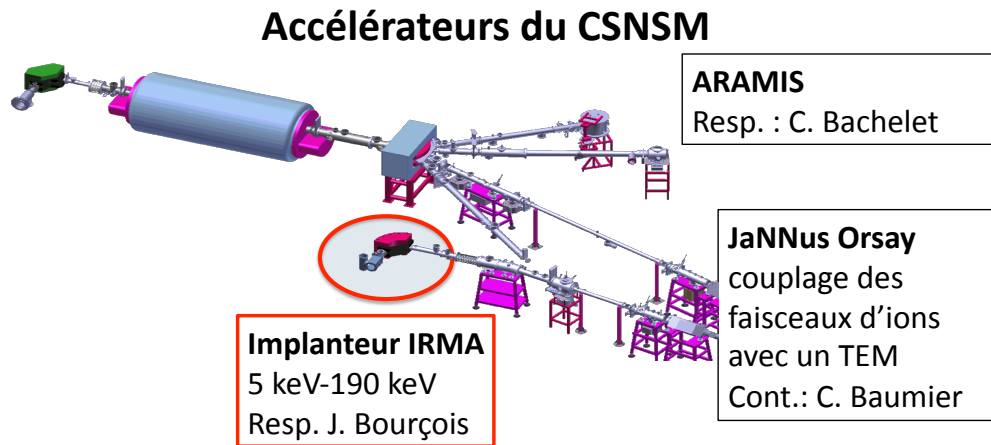


FIGURE 9 – Plateforme Semiramis au CSNSM, Orsay.

L'irradiation et l'implantation ioniques sont des techniques de modification des matériaux relativement anciennes dont l'âge d'or se situe dans les années 70-80, avec l'émergence des technologies liées aux semiconducteurs. En France, l'essentiel des thématiques de recherche concerne maintenant les matériaux pour le nucléaire, au CEA Saclay, au CEMHTI à Orléans, à l'IPN Lyon et aussi au CSNSM. Au CSNSM, je suis maintenant le seul à baser ma recherche sur l'irradiation ionique dans une perspective de modification des propriétés des matériaux, sans relation avec les matériaux pour le nucléaire. Mes collègues de l'équipe, Aurélie Gentils et Stéphanie Jublot-Leclerc, utilisent l'irradiation pour former des cavités ou des précipités d'oxydes dans des aciers et l'équipe PCI (Physico-Chimie de l'Irradiation) s'intéresse essentiellement à l'irradiation des céramiques d'intérêt pour le nucléaire. Nous utilisons au laboratoire la plateforme Semiramis qui offre aussi des possibilités en terme de caractérisation par faisceaux d'ions. La plateforme schématisée sur la figure 9 comporte un implanteur ionique IRMA, un accélérateur van de Graaff Aramis, les faisceaux d'ions provenant de ces deux machines pouvant être dirigés dans un microscope électronique à transmission (JaNNus Jumelage d'accélérateurs pour les nanosciences, le nucléaire et la simulation), ouvert à la communauté des chercheurs.

Je souhaite illustrer dans ce mémoire comment il est possible de contribuer de manière originale à différents problèmes concernant la synthèse ou la modification de matériaux en utilisant l'irradiation ionique. L'irradiation ionique apparaît en effet comme un outil permettant de modifier de façon contrôlée des propriétés électriques, magnétiques, optiques des matériaux. L'irradiation ionique étant un processus hors-équilibre, il peut

permettre de contrôler les diagrammes de phase ou de franchir des barrières de potentiel pour amener le système dans un état voulu. Une synthèse stimulante des possibilités qu'offre l'irradiation ionique se trouve dans le livre édité par Harry Bernas : *Materials science with ion beams*, Topics Appl. Physics **116**, Springer-Verlag (2010). On trouvera la plupart des applications de l'irradiation ionique dans les proceedings des conférences bi-annuelles Ion Beam Modification of Materials (IBMM) et Radiation Effects in Insulators (REI, organisée à Versailles en 2017 par des collègues du CSNSM et du CEA). On trouvera aussi une revue intéressante, côté indien, dans [Jain2011]. On réalise toutefois que les techniques de faisceaux d'ions sont souvent réservées à une communauté de spécialistes qui basent leurs recherches sur le seul aspect de l'irradiation pour elle-même sans nécessairement dialoguer avec d'autres communautés, comme celle des nanostructures, de l'électronique fondamentale ou de la physique de la matière condensée d'aujourd'hui. C'est le pari que j'ai tenté de faire en me rapprochant de spécialistes des matériaux pour le photovoltaïque : quelles thématiques actuelles peut-on identifier où l'apport de défauts par irradiation ionique soit pertinent ? quel apport de l'irradiation ionique à des thématiques actuelles comme les cellules solaires à hétérojonction silicium ou les perovskites hybrides ? J'essaierai d'apporter des éléments de réponse dans la partie 4 (Perspectives).

2 Interaction des ions énergétiques avec la matière

Je discuterai dans cette partie quelques caractéristiques utiles sans reprendre le détail de la description des mécanismes d'interaction des ions énergétiques avec la matière que l'on peut trouver par exemple dans [Balanzat1993, Favennec1993, Nastasi2006]. De manière générale, quand un ion de grande vitesse (non relativiste) pénètre dans un solide, il interagit avec le matériau essentiellement via des interactions coulombiennes et perd son énergie (d'où son ralentissement) par 2 processus :

- des *collisions élastiques* sur les atomes de la cible, analogues aux chocs entre deux boules de billard, et sans changement de l'état interne des deux partenaires de collision. On considère que l'on a un transfert d'énergie "nucléaire" entre l'ion incident et la cible. À part pour les ions les plus légers, c'est le mécanisme dominant pour des énergies inférieures à environ 100 keV. On peut comparer sur la figure 10 les valeurs des pouvoirs d'arrêt nucléaires en fonction de l'énergie des ions, pour différents couples de projectiles et de cibles. Le maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire se situe vers 1 keV par nucléon et on observe qu'il est d'autant plus élevé que la masse de l'ion sera grande.

- des *collisions inélastiques* impliquant les électrons de la cible et ceux de l'ion et conduisant à l'ionisation ou l'excitation des partenaires de collision. Dans ce cas les processus d'excitation des électrons de la cible correspondent à des pertes d'énergie "électroniques". On peut observer l'évolution de ce pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie des ions pour les mêmes couples projectiles-cibles que précédemment. Le pouvoir d'arrêt électronique est généralement dominant pour des énergies d'ions supérieures au MeV. Le maximum du pouvoir d'arrêt électronique se situe vers 100 keV par nucléon et on observe qu'il est d'autant plus élevé que la masse de l'ion sera grande. Le domaine de l'irradiation par des ions lourds de haute énergie (swift heavy ions SHI) constitue

un domaine à part entière, et dont les effets sont étudiés souvent sur des matériaux d'intérêt pour l'énergie nucléaire (dioxyde d'uranium, céramiques d'oxydes de terres rares,..). C'est une thématique de recherche importante du groupe de Physico-Chimie de l'Irradiation au laboratoire, ainsi qu'au laboratoire Cimap au GANIL (Caen). Nos collègues indiens de IUAC (Inter-University Accelerator Centre, Delhi) ont beaucoup exploré les modifications de matériaux par irradiation aux ions lourds, en mettant l'accent sur les possibilités de nanostructuration de la matière et on trouvera une synthèse dans [Avasthi2011]. Suite à un séjour en Inde en octobre 2015 pour la conférence "Radiation Effects in Insulators" REI, et un séjour à Delhi, nous avons déposé au 1er avril 2016, conjointement avec Santanu Ghosh (IIT Delhi), un projet CEFIPRA de collaboration franco-indienne pour étudier des films minces de nitrure de silicium hydrogéné modifiés par irradiation aux ions lourds de haute énergie.

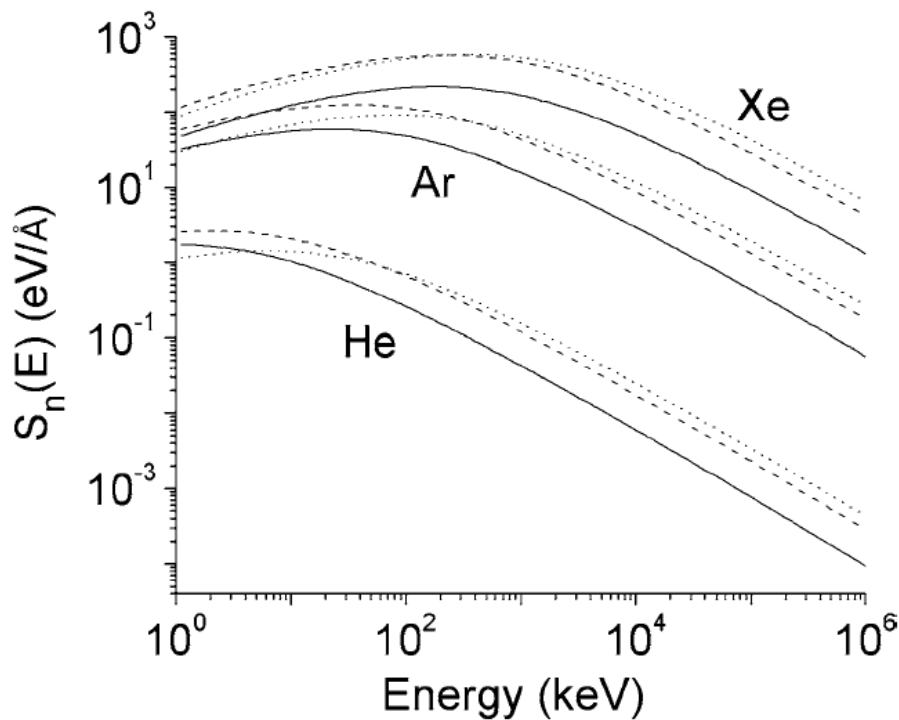


FIGURE 10 – Pouvoir d'arrêt nucléaire en fonction de l'énergie dans le silicium (ligne continue), le cuivre (ligne en tirets) et l'or (ligne pointillée) pour différents ions : helium, argon et xenon. Tiré de [Averback2010].

L'aboutissement de ces processus est l'arrêt (l'implantation) de l'ion dans le solide et la création d'un certain nombre de défauts pour la cible. Ces défauts sont soit directement induits par les interactions de l'ion avec la cible, soit induits par les atomes de recul (c'est à dire les atomes ayant reçu de l'énergie directement du projectile), soit, pour les isolants, par les électrons émis le long de la trace de l'ion. Les atomes de recul peuvent induire des cascades de collisions élastiques, créatrices de zones à forte concentration de défauts à proximité du parcours des ions. Si les cascades de collisions se produisent à proximité de la surface du solide (ion incident de faible énergie), elles peuvent donner lieu à la pulvérisation de la cible. C'est ce phénomène qui est utilisé par exemple pour la

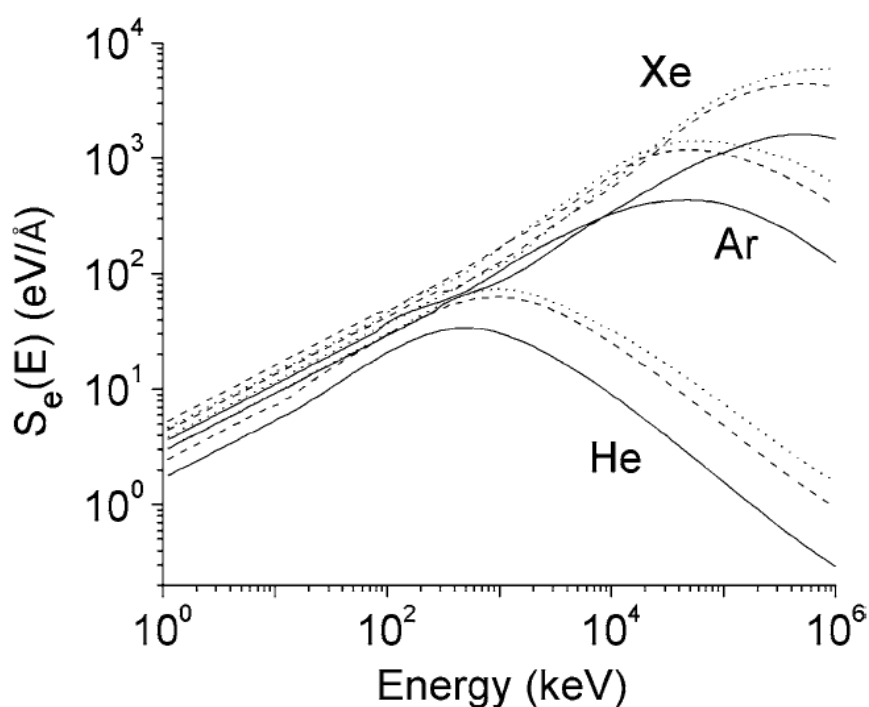


FIGURE 11 – Pouvoir d’arrêt électronique en fonction de l’énergie dans le silicium (ligne continue), le cuivre (ligne en tirets) et l’or (ligne pointillée) pour différents ions : helium, argon et xenon. Tiré de [Averback2010].

gravure ionique avec un FIB. Cette érosion ionique s’accompagne toutefois du redépôt des espèces pulvérisées dont il faut tenir compte si on veut décrire correctement l’évolution des surfaces sous bombardement ionique, comme dans le cas de l’auto-organisation de surface (partie 2). Les collisions conduisant au ralentissement de l’ion sont nombreuses (fortes sections efficaces) et les transferts d’énergie correspondants sont faibles en moyenne. Du point de vue de la création de défauts les collisions élastiques jouent un rôle majeur tandis que les collisions inélastiques (dominantes à grande vitesse) sont relativement négligeables dans le domaine de l’implantation ionique (énergie généralement inférieure au MeV).

3 Défauts

Quand on irradie un matériau, on le modifie en déplaçant des atomes, en brisant des liaisons chimiques, en créant d’autres liaisons, en incorporant des impuretés, etc. L’échelle de ces modifications peut aller de l’échelle atomique au macroscopique. À l’échelle atomique, un défaut ponctuel, lacune ou interstitiel, correspond à une modification de l’ordre local qui permet par exemple une mobilité accrue (rôle central dans les mécanismes de diffusion par exemple) ou l’apparition de nouveaux états électroniques, qui peuvent avoir une grande importance pour les propriétés physiques [Hayes1985]. Dans les cristaux ioniques par exemple, la présence d’une lacune modifie localement la charge électrique et s’accompagne donc de la présence d’états électroniques (ou de

trous) localisés. L'activation thermique entraîne une migration des défauts qui peuvent soit s'annihiler sur des surfaces libres, soit s'agréger pour former des défauts étendus plus stables. Pour les milieux organiques, la nature même des liaisons chimiques peut changer sous irradiation (radiolyse).

Considérons le cas des solides inorganiques monocristallins. Le défaut le plus simple est la *lacune*, où un atome manque sur un site cristallin, et l'atome manquant étant supposé avoir migré à la surface du solide (défaut de Schottky). Cette lacune s'accompagne d'une relaxation des atomes proches voisins de sorte que le volume du solide change. Pour un cristal monoatomique, on peut calculer la concentration moyenne de lacunes à l'équilibre thermodynamique $c \sim \exp(-E_V/k_B T)$ où E_V de l'ordre de 1 eV est l'énergie de formation d'une lacune. Par irradiation, on crée *hors-équilibre* des lacunes en déplaçant des atomes hors de leurs sites pour les placer en positions interstitielles. Cet ensemble lacune et interstitiel est appelé un défaut de Frenkel.

Soit T l'énergie transmise lors du choc d'une particule M_1 d'énergie E_1 sur un atome M_2 d'un cristal, et θ l'angle de déviation de la particule M_1 après le choc. On aura pour l'énergie transmise :

$$T = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (\cos \theta)^2 E_1$$

On aura donc en moyenne :

$$\bar{T} = \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1$$

Si $M_1 = M_2$:

$$\bar{T} = \frac{E_1}{2}$$

On a considéré ici que toute l'énergie était perdue en chocs nucléaires. En réalité, une partie seulement de cette énergie est perdue pendant les chocs, pour les basses énergies essentiellement. Il faut donc remplacer l'énergie incidente E_1 par l'énergie E_n effectivement utilisée par les chocs nucléaires : $E_n = E_1 - E_e$, E_e étant l'énergie perdue lors du freinage électronique.

Le modèle simple proposé par Kinchin et Pease permet d'obtenir le nombre moyen d'atomes déplacés par choc primaire. Si l'énergie transférée T est supérieure à l'énergie seuil de déplacement E_d , on forme une paire de Frenkel stable (c'est à dire avec une séparation des deux défauts ponctuels suffisante pour éviter la recombinaison spontanée due à l'interaction élastique entre les deux défauts). Si l'atome déplacé a une énergie supérieure à E_d , il pourra en déplacer un autre et ainsi de suite les chocs se succéderont en cascade jusqu'à ce que l'énergie ne soit plus suffisante pour former des défauts stables. Les atomes de la matrice ayant tous la même masse dans le cas d'un corps simple, l'énergie transmise à l'atome déplacé sera simplement divisée par deux à chaque collision. Le nombre total moyen de déplacements par choc primaire sera donc :

$$N_d = \frac{\bar{T}}{2E_d}$$

Un ion de moyenne énergie, typiquement 10 keV, et de masse moyenne, par exemple des ions Argon dans du silicium entraîneront donc individuellement environ 120 dé-

placements par ion incident dans la cible. Pour une même énergie, des ions helium entraîneront environ 50 déplacements par ion incident. On observe que ces déplacements conduisent à une fluence seuil de $5 \times 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ pour l'amorphisation du silicium à température ambiante [Pelaz2004]. Par contre, le recuit dynamique des défauts (recombinaisons spontanées des lacunes et interstitiels) empêche l'amorphisation du silicium par irradiation avec des ions helium à température ambiante. Avec des ions bore, il faut une fluence d'environ $8 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ pour amorphiser le silicium à température ambiante, alors que $10^{15} \text{ ions}/\text{cm}^2$ suffisent à -170°C .

3.1 Métaux

Dans le cas des métaux, l'énergie de formation d'une lacune est de l'ordre de 0.5 eV à 3 eV (1.17 eV dans Cu, 1.6 eV dans Fe) et augmente avec la température de fusion de l'élément. L'énergie seuil de déplacement pour former une paire de Frenkel stable est de l'ordre de 25 eV. Les lacunes peuvent migrer dans le cristal par saut d'un atome proche voisin dans la lacune (énergie d'activation de ce saut de l'ordre de 1 eV). L'enthalpie de formation d'un interstitiel est plus grande, de l'ordre de 4 eV, et l'augmentation de volume correspondante est grande (de l'ordre du volume atomique). L'énergie de migration des interstitiels est plus faible que celle des lacunes (inférieure à 0.3 eV). Les interstitiels induisent une forte distorsion du réseau cristallin de sorte qu'il est plus favorable d'associer symétriquement deux interstitiels autour d'une lacune (structure "dumbbell").

3.2 Cristaux ioniques

Dans les cristaux halogénures alcalins (LiF, NaCl,..), il existe des défauts ponctuels spécifiques, les centres colorés, qui introduisent des bandes d'absorption optiques dans le visible. Le centre coloré le plus simple est le centre F qui associe une lacune anionique (équivalente à une charge +e) avec un électron dans un état lié autour de cette lacune : l'électron est dit auto-piégé ("self-trapped"). Il peut y avoir aussi un trou auto-piégé autour d'une paire d'ions négatifs, formant l'équivalent d'une molécule dans le cristal (centre V_K). Si le trou auto-piégé s'associe avec un électron, on parle d'exciton auto-piégé (self-trapped exciton STE). On peut créer aussi ce type d'exciton par excitation lumineuse dans des oxydes isolants en présence de défauts ponctuels. La recombinaison de l'exciton donnera lieu à une émission lumineuse observable en spectroscopie de photoluminescence. La spectroscopie des excitons ainsi que la création de défauts par dépôt d'énergie électronique sont discutés en détail dans [Itoh2003]. Par irradiation on peut former des défauts de Frenkel si on communique aux atomes une énergie supérieure à environ 60 eV (énergie seuil de déplacement plus élevée du fait de recombinaisons lacunes-interstitiels plus probables à cause du caractère ionique). Ces défauts d'irradiation pourront évoluer en centres colorés.

3.3 Semiconducteurs

Dans le cas des semiconducteurs, l'introduction de petites quantités d'impuretés substitutionnelles (donneurs, accepteurs) conduit à des états électroniques peu profonds

dans la bande interdite (proches des bandes), et change considérablement les propriétés électroniques du semiconducteur. C'est le principe du dopage, qui peut être réalisé par implantation ionique suivie de recuits, comme c'est le cas dans la technologie CMOS de fabrication des composants électroniques [Favennec1993, Grob2011]. L'énergie seuil de déplacement dans les semiconducteurs est d'environ 15-20 eV. Les défauts ponctuels du type lacunes et interstitiels introduisent une déformation locale du réseau autour du défaut ainsi que des états électroniques qui peuvent être profonds ou proches des bandes, par exemple quand ils sont associés en paires. Les défauts ont des conséquences importantes sur les propriétés électroniques, en agissant notamment comme des centres de recombinaisons non radiatives pour les paires électrons-trous, limitant donc le libre parcours moyen des porteurs. Les conséquences théoriques et expérimentales de la présence des défauts ponctuels dans les semiconducteurs sont étudiées de manière détaillée dans [Lannoo1981, Bourgoin1983]. On peut trouver une vision actuelle de l'utilisation des faisceaux d'ions pour modifier les propriétés des semiconducteurs dans [Elliman2015]. La formation des défauts par irradiation ionique et leur évolution dans le silicium cristallin est présentée en détail dans [Pelaz2004, Libertino2010]. Un diagramme de phase schématique en fonction de la fluence d'irradiation et de la température de recuit est présenté sur la figure 12 pour l'irradiation du silicium cristallin avec des ions Si de 1 MeV.

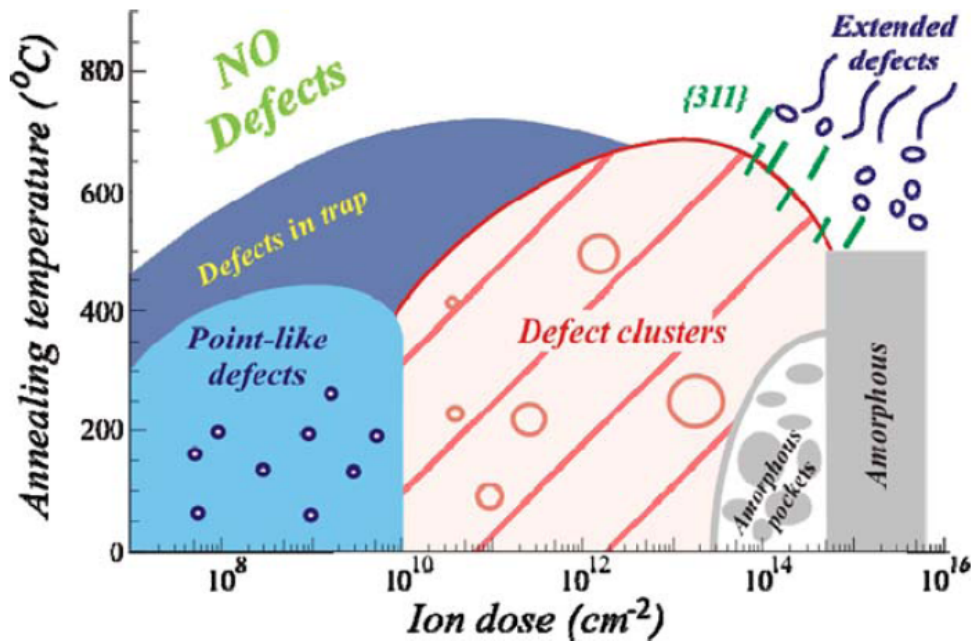


FIGURE 12 – Représentation schématique des principales topographies de défauts dans du silicium cristallin implanté avec des ions Si de 1 MeV, en fonction de la fluence et de la température de recuit. Tiré de [Libertino2010].

Deuxième partie

Auto-organisation de surface

Sommaire

4	Bombardement ionique des semiconducteurs	28
5	Auto-organisation du silicium	28
5.1	Motivation scientifique et principaux résultats	28
5.2	Publication : <i>R. Gago et al., Phys. Rev. B</i> 73 155414 (2006)	31
6	Etudes in-situ	41
6.1	Motivation scientifique et principaux résultats	41
6.2	Publication : <i>O. Plantevin et al., Appl. Phys. Lett.</i> 91 113105 (2007)	46

4 Bombardement ionique des semiconducteurs

L'érosion par faisceau d'ions permet de modifier la morphologie de surfaces à l'échelle nanométrique. Cette technique ouvre une voie prometteuse pour la fabrication de nanostructures uniformes sur de grandes surfaces et se présente comme une alternative intéressante à la fabrication de nanostructures auto-assemblées par dépôt [Valbusa2002]. La surface est modifiée par un faisceau d'ions (Ar^+) à basse énergie (0.1-10 keV) et fort courant (typiquement $100 \mu A$). Dans le cas des surfaces de semi-conducteurs, des ondulations de surface sont produites pour des incidences non-normales, alors que des structures de forme lenticulaire ou conique sont produites sous incidence normale. L'auto-organisation des nanostructures en réseau hexagonal est due à une compétition entre l'érosion ionique, qui dépend localement de la courbure de la surface, et les mécanismes de diffusion de surface.

J'ai utilisé les techniques de diffusion des rayons X en incidence rasante à l'ESRF pour étudier la nanostructuration de surface de semiconducteurs (Si et GaSb) induite par irradiation ionique à basse énergie. Ces techniques permettent d'étudier la morphologie et l'organisation des nanostructures sur des surfaces ainsi que les contraintes et l'interdiffusion. Je présente ici une étude de l'influence de la température sur le processus de formation des nanostructures en surface du silicium cristallin. Je présenterai aussi l'apport des études in-situ via l'exemple de l'évolution temporelle de la nanostructuration de GaSb.

5 Auto-organisation du silicium

5.1 Motivation scientifique et principaux résultats

La production de nanostructures auto-assemblées à la surface du silicium (100) par irradiation ionique a été reportée pour la première fois en 2001 [Gago2001]. Les auteurs ont utilisé un faisceau d'ions Argon à 1.2 keV et incidence normale. Ils ont montré que les structures sont cristallines et s'organisent spontanément dans un réseau hexagonal à courte portée comme on peut le voir sur la Fig.13. Les nanostructures ont un rapport d'aspect lenticulaire et se présentent plutôt comme des ondulations de surface car leur hauteur est seulement de 6 ± 1 nm pour un diamètre de 40-50 nm. Ces ondulations de la surface cristalline du silicium sont recouvertes d'une fine couche amorphe d'environ 2 nm. Un article de review récent fait le point des connaissances sur la nanostructuration du silicium par érosion ionique [Muñoz-García2014].

Dans l'article présenté ici nous nous sommes intéressés à l'effet de la température pendant le processus de nanostructuration de surface par un faisceau d'ions Argon de 1 keV en incidence normale. De façon générale, les modèles décrivent l'évolution de la surface sous érosion ionique comme une balance entre les processus de diffusion de surface induite par faisceau d'ions qui tendent à lisser la surface et une instabilité qui provient de la dépendance du taux d'érosion local avec la courbure de la surface [Cuerno1995]. La température est donc un paramètre naturel sur lequel on peut facilement jouer pour étudier la structuration de surface. Une approche couplée, combinant les techniques de diffusion des RX en incidence rasante avec des observations à l'AFM et au MET nous

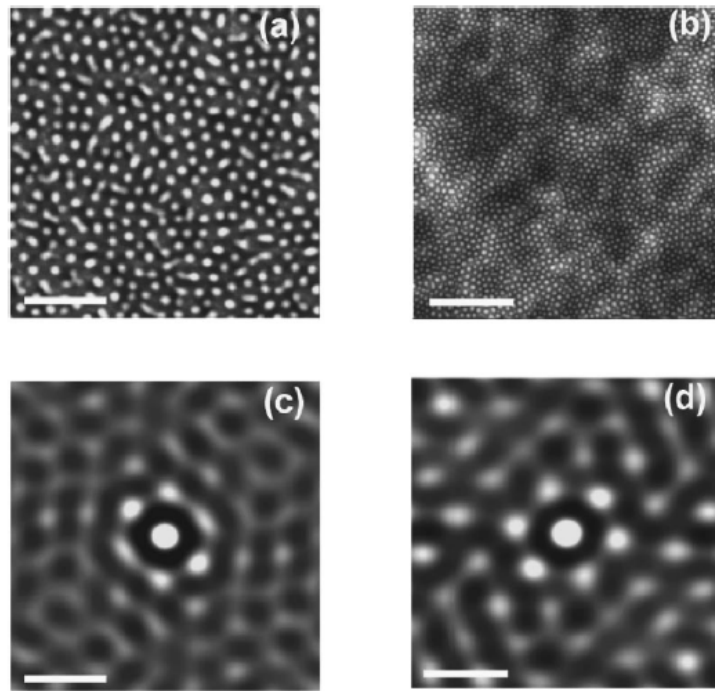


FIGURE 13 – Images AFM d’un substrat de silicium (100) bombardé par des ions Argon de 1.2 keV sous incidence normale : (a) $1 \times 1 \mu m^2$ (b) $3 \times 3 \mu m^2$. (c) et (d) sont les fonctions d’autocorrélation 2D obtenues à partir de zones de $400 \times 400 nm^2$ des images (a) et (b). Tiré de [Gago2001]

ont permis de mener à bien cette étude. Nous avons pu montrer que, dans nos conditions et pour des températures inférieures à 535K, la structuration de surface apparaît après une à deux minutes d’irradiation. Elle atteint rapidement un état stationnaire avec un ordre local hexagonal comme dans [Gago2001]. Les mesures de diffusion et diffraction en incidence rasante que nous avons menées sur la ligne de lumière ID01 à l’ESRF nous ont permis d’observer plus en détail l’évolution de notre surface. Les géométries de mesure utilisées pour le GISAXS et le GID sont montrées à titre indicatif sur la Fig.14. Le GISAXS nous permet d’obtenir des informations statistiques sur l’organisation de la surface : distance caractéristique, longueur de corrélation (taille moyenne de domaine ordonné). La comparaison entre GISAXS et GID nous permet d’avoir accès aux évolutions relatives des parties cristallines et amorphes des objets étudiés. Par ailleurs, en utilisant la diffraction nous avons aussi accès à la déformation locale des objets au voisinage de la surface par comparaison au volume [Holý1999]. La présence de pics de corrélation de part et d’autre du faisceau réfléchi ou diffracté, comme on peut le voir sur la figure 15, est directement liée à la structuration de la surface lors de l’érosion ionique. La comparaison des résultats de GID et de GISAXS nous montre que les nanostructures sont essentiellement cristallines si la température est inférieure à 400 K. La position des pics de corrélation nous renseigne sur la distance caractéristique alors que la largeur de pic est reliée au degré d’ordre. Alors que la théorie prévoit que la longueur d’onde caractéristique augmente avec la température, nous observons au contraire une diminution des distances inter-objet de 50 nm à 34 nm quand la température augmente

de 300 K à 525 K, en accord avec les observations de [Brown2005] pour des ondulations de surface de Si(111). Nous obtenons donc une plus grande densité d'objets à plus haute température. Comme on peut l'observer sur la figure 15, les pics de corrélation disparaissent des mesures en diffraction (GID), alors qu'ils sont toujours présents à 525 K en GISAXS, indiquant que la partie amorphe des objets devient prédominante dans la gamme de température 475 K- 525 K. On voit émerger en parallèle une déformation cristallographique qui indique que les coeurs cristallins des objets sont contraints par la part croissante d'amorphe, comme on peut l'observer dans l'asymétrie des spectres radiaux ((c) dans la fig. 15). L'utilisation des techniques de diffusion et diffraction des RX en incidence rasante nous a permis d'avoir accès à une description fine de l'évolution de la surface du silicium cristallin après un bombardement ionique à différentes températures. Une approche combinée de GID et GISAXS a permis d'étudier aussi à la fois la topographie de la surface et la structuration et déformation de la partie cristalline enfouie sous une couche amorphe dans la cas de la formation d'ondulations ("ripples") à la surface du silicium par bombardement avec des ions Xenon [Biermanns2008].

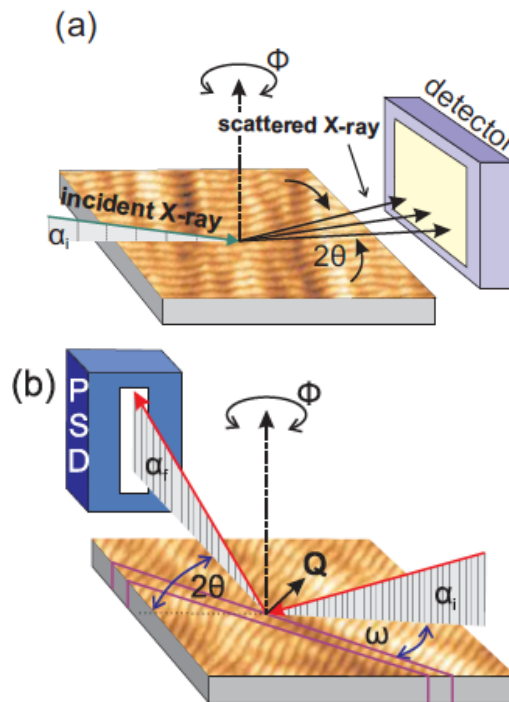


FIGURE 14 – Représentation schématique de la géométrie utilisée pour les expériences de GISAXS (a) et de GID (b). Pour le GISAXS, les rayons X illuminent l'échantillon en incidence rasante et l'intensité diffusée vers l'avant est détectée dans le plan d'un détecteur 2D. Dans le cas du GID, les angles d'incidence α_i et d'émergence α_f sont rasants. La loi de Bragg est vérifiée pour des plans atomiques perpendiculaires à la surface. L'intensité diffractée est enregistrée dans un détecteur linéaire (Position Sensitive Detector) perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Tiré de [Carbone2009].

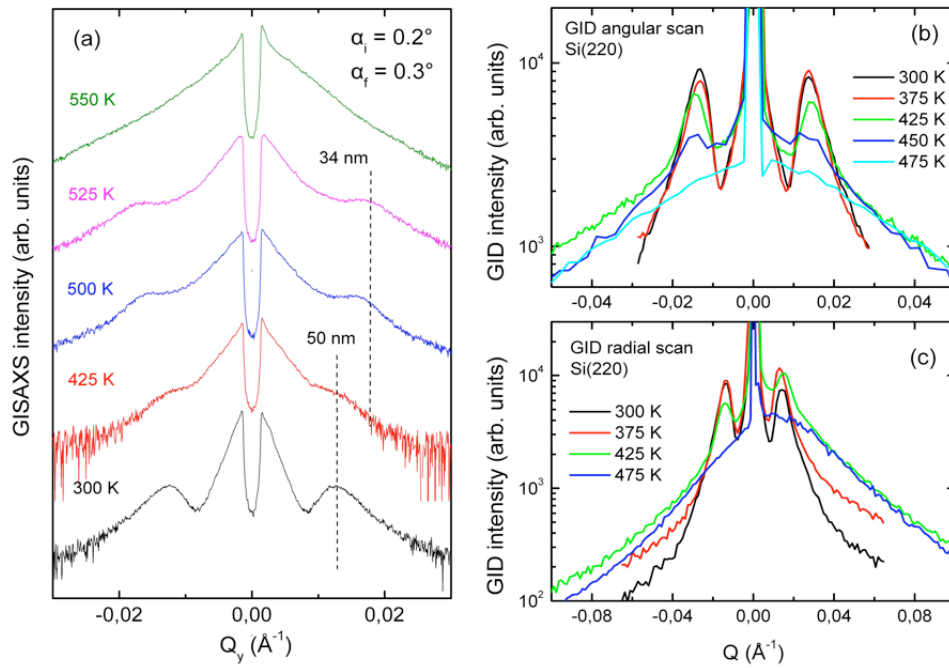


FIGURE 15 – Mesures GISAXS (a) et GID (b-c). Les mesures GID ont été obtenues avec des balayages respectivement angulaires (b) et radiaux (c) autour du pic de Bragg (220) en incidence rasante. Tiré de [Gago2006].

5.2 Publication : R. Gago et al., Phys. Rev. B 73 155414 (2006)

R. Gago, L. Vázquez, O. Plantevin, J.A. Sánchez-García, M. Varela, M.C. Ballesteros, J.M. Albella, T. H. Metzger, *Temperature influence on the production of nanodot patterns by ion beam sputtering of Si(001)*, Phys. Rev. B **73** 155414 (2006)

Temperature influence on the production of nanodot patterns by ion beam sputtering of Si(001)R. Gago,^{1,*} L. Vázquez,² O. Plantevin,^{3,4} J. A. Sánchez-García,² M. Varela,^{5,†} M. C. Ballesteros,⁵
J. M. Albella,² and T. H. Metzger⁴¹*Centro de Micro-Análisis de Materiales and Departamento de Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid, Spain*²*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, E-28049 Madrid, Spain*³*CSNSM CNRS/IN2P3, Université Paris-Sud, UMR8609, ORSAY-Campus, F-91405 Orsay Cedex, France*⁴*Anomalous Scattering Beamline (ID-01), European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble Cedex, France*⁵*Departamento de Física, Universidad Carlos III de Madrid, E-28911 Leganés, Spain*

(Received 26 October 2005; revised manuscript received 2 February 2006; published 11 April 2006)

The temperature influence ($T=300\text{--}625\text{ K}$) on the production of nanodot patterns by 1 keV Ar^+ ion beam sputtering (IBS) of Si(001) is addressed. The surface morphology was studied by atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and grazing x-ray scattering techniques. Three different T regimes are observed: (i) First, the pattern does not change significantly up to 425 K, with the nanodot volume being mostly crystalline. (ii) Second, in the 425–525 K range, the pattern is still present but the nanodot height decreases with T and the crystalline core contribution to the dot morphology progressively diminishes. This trend is accompanied by a continuous decrease of the average interdot distance and an emerging strain in the crystalline lattice of the nanostructures. Above 500 K, the pattern is mainly dominated by the amorphous surface layer. (iii) Finally, the pattern formation is precluded above 550 K, yielding a flat and featureless surface. These results not only have technological implications regarding the control over the pattern characteristics, but also provide relevant information to contrast the existing theories of pattern formation by IBS.

DOI: [10.1103/PhysRevB.73.155414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155414)

PACS number(s): 81.65.Cf, 81.16.Rf, 68.37.Ps, 61.10.Nz

I. INTRODUCTION

The production of nanocrystalline semiconductor structures has awakened great interest due to their application on optoelectronic and electronic devices. In particular, silicon nanostructures become very attractive because of their light-emitting properties¹ and their possible integration to current technological processes. In order to fabricate future devices the development of easy and industrially affordable preparation methods is mandatory. These methods should be compatible with large-scale production, allowing simultaneous control of purity, uniformity, and crystallinity of the nanostructures. Most employed nanostructuring methods consider top-down approaches such as chemical etching, x-ray lithography or electron beam techniques.² However, these techniques present some problems, such as lack of resolution and proximity effects. An alternative route consists in the use of self-organized methods allowing parallel processing and ordering of multiple nanostructures giving rise to a regular pattern. One of the most relevant examples of this type of processes is the Stranski-Krastanov growth of quantum dots.³

Recently, ion beam sputtering (IBS) has proved to be a competitive method for surface nanostructuring.⁴ This method allows to pattern large surface areas (several cm^2) after just a few minutes of ion irradiation. The potential of nanostructuring by IBS relies in its applicability to metals, semiconductors or insulators, and the additional control over the nanopattern features by changing the process parameters.⁴ The typical nanoscale topographies induced by IBS correspond to ripple⁵ or dot⁶ morphologies. In the case of amorphous materials or crystalline surfaces that become amorphous upon ion bombardment, ripples and dots are ob-

tained under off-normal or normal ion incidence, respectively. Nanodot patterns have also been achieved under off-normal ion incidence and simultaneous sample rotation.⁷ The characteristic wavelength of the patterns scales with the ion energy for both nanoripples⁸ and nanodots.⁹

Theoretically, the formation and evolution of surface nanostructures by IBS is described from the balance between smoothing processes and an instability induced by the dependence of the sputtering yield on the surface curvature.^{10–12} While the formation of ripple patterns has been known and studied experimentally⁵ and theoretically¹⁰ for some decades, the formation⁶ and description¹³ of regular dot arrays have gained attention only recently. In particular, the development of a theoretical framework, which can explain the experimental observations of nanodot pattern formation, is currently the subject of very active research.^{14–16} This effort needs to be complemented with experimental evidences in order to provide new and/or reliable data that can be contrasted with predictions from the theoretical models.

Among the relevant process parameters, temperature (T) can play a significant role in the nanostructuring process during IBS by governing surface diffusion processes. However, in contrast with other variables, the effect of T on the formation of nanodots by IBS has not been extensively studied. The lack of such studies responds mainly to experimental constraints to cover a wide temperature range. In the case of GaSb surfaces,⁹ no appreciable effects in the pattern formation were observed in the 213–333 K range, suggesting the dominance of ion induced diffusion processes.¹⁷ On the contrary, the production of InP nanodots within the 268–335 K range showed an increase of both interdot distance and dot height with T , and an interesting change in the pattern order-

ing from hexagonal-like to squarelike at 335 K.¹⁸ However, to date, no theoretical explanation has been given for the former observations.

Due to the technological relevance of silicon, we have focused our interest on the production of nanodot patterns on Si(001) surfaces by IBS.^{19,20} In particular, we address the influence of T on the surface topography within the relatively wide range of 300–625 K. The aim of this work is twofold. First, from a technological point of view, we address the eventual control of the pattern features by tuning the sample temperature. We draw special attention to the relative contribution of the crystalline and amorphous parts to the dot morphology by using advanced synchrotron radiation based methods. Second, this work provides experimental findings that can be contrasted with the existing theoretical models dealing with the IBS process.

II. CONTINUUM MODELS OF PATTERN FORMATION BY ION SPUTTERING

The most extended and successful theoretical approach for pattern formation on surfaces under ion beam erosion is based on the use of continuum equations to describe the evolution of interface roughening. In these models, the surface evolution is defined by a height function, $h(x, y, t)$, at any point (x, y) of the surface. In this way, the formation of ripples under ion beam erosion was first studied by Bradley and Harper¹⁰ (BH) using a certain partial differential equation. In the case of dot formation, the equation should be considered in its isotropic case,

$$\frac{\partial h(x, y, t)}{\partial t} = -v_0 - |\nu| \nabla^2 h(x, y, t) - D \nabla^4 h(x, y, t) \quad (1)$$

v_0 being the constant erosion velocity of the surface plane, ν the “effective surface tension” caused by the sputtering yield dependence on the surface curvature, and D the surface diffusion coefficient. The diffusion term accounts for thermal (K) and ion-induced (S) surface diffusion processes, resulting in an effective diffusion coefficient $D = S + K$.¹⁷ The thermal self-diffusion coefficient is given by $K = D_s C \gamma \Omega^2 / k_B T$, where D_s is the surface diffusivity, C is the surface concentration of mobile species, γ is the surface free energy per area, Ω is the atomic volume, k_B is the Boltzmann constant, and T is the temperature. The $D_s C$ factor can be expressed as $D_s C = A \exp(-\Delta E / k_B T)$, where A is a constant and the activation energy, $\Delta E = E_M + E_F$, is the sum of the migration (E_M) and formation (E_F) energies of mobile species. The contribution to A from the surface diffusivity is $d^2 f / 4$,²¹ where d is the lattice spacing of mobile species and f is the hopping frequency. The ion-induced diffusion mechanism does not imply mass transport along the surface and, thus, the magnitude of S is independent of T (i.e., it is not thermally activated).

Equation (1) predicts that a spatial frequency k_c grows exponentially faster than the other wavelengths from a random initial condition with a rate $R_k = -|\nu| k^2 - D k^4$. The maximum growth rate, $R_{k, \max} = \nu^2 / 4D$, occurs at the characteristic wave vector k_c , maximizing R_k and leading to the production

of a pattern with a characteristic wavelength $l_c = 2\pi \sqrt{2D / |\nu|}$. The values of ν and S can be related with physical parameters of the ion sputtering process through the Sigmund²² theory of sputtering, resulting in^{10,17}

$$\nu = -\frac{v_0 a \mu^2}{2\sigma^2} \quad \text{and} \quad S = \frac{v_0 a \mu^4}{8\sigma^2}, \quad (2)$$

a being the average ion penetration range and σ and μ the lateral and longitudinal straggling of the deposited energy distribution, respectively.

Equation (1) reproduces qualitatively some of the experimental observations but still cannot account for several issues such as the stabilization of the pattern formation, coarsening of the characteristic wavelength with time or the self-organized ordering of the patterns. In order to explain the stabilization of the pattern, the BH theory has been generalized to include nonlinear and noise terms as follows^{11–13}

$$\begin{aligned} \frac{\partial h(x, y, t)}{\partial t} = & -v_0 - |\nu| \nabla^2 h(x, y, t) - D \nabla^4 h(x, y, t) \\ & + \lambda_1 [\nabla h(x, y, t)]^2 + \eta(x, y, t). \end{aligned} \quad (3)$$

Equation (3) is a noisy generalization of the Kuramoto-Sivashinski (KS) equation, where λ_1 is the coefficient of the nonlinear term and η is a white noise that reflects the stochastic nature of the erosion process. The nonlinear contribution comes from the tilt dependence of the sputtering yield at increasing slopes and, therefore, becomes dominant at long time scales.¹¹ Recently, in order to describe the self-organized ordering in the pattern formation, two new equations have been put forward. First, the damped version of the KS (DKS) equation has been proposed by Facsko *et al.*,¹⁵ where a damping term, $\partial_t h = -\alpha h$, is added to Eq. (3). The authors justify phenomenologically the inclusion of the damping term by additional physical mechanisms such as redeposition of sputtered material on the surface. Second, a promising approach different from the KS and DKS equations has been proposed by Castro *et al.*,¹⁴ in which both redeposition *and* surface viscous flow effects are highlighted. This theory is able to overcome many of the shortcomings of the KS equation by exploiting an analogy suggested between the surface sputtering process and the formation of aeolian sand ripples.²³ This approach explains both self-ordering and coarsening and allows deriving the following expression:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -|\nu| \nabla^2 h - D \nabla^4 h + \lambda_1 (\nabla h)^2 - \lambda_2 \nabla^2 (\nabla h)^2. \quad (4)$$

Some of the coefficients of Eq. (4) resemble those derived from the BH and KS frameworks, although they also include contributions from additional physical mechanisms related to the ion sputtering process. A detailed description of these terms can be found in Ref. 14.

III. EXPERIMENTAL DETAILS

A. Nanopattern production

Si(001) substrates were sputtered with 1 keV Ar⁺ ions at normal incidence for a total time of 10 min such that the

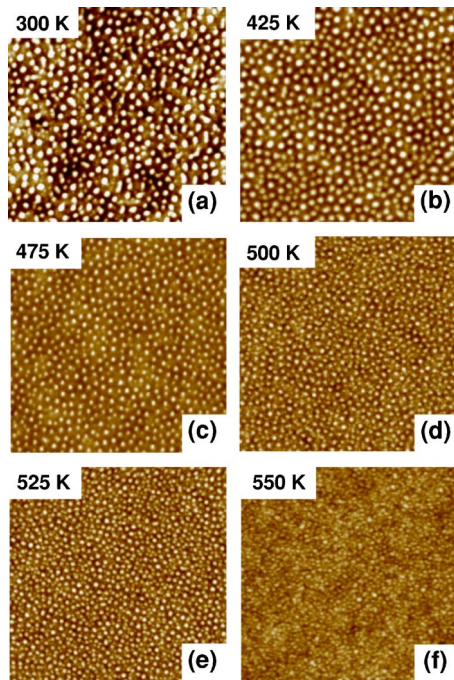


FIG. 1. (Color online) AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ images of Si(001) substrates sputtered with 1 keV Ar^+ ions during 10 min under normal incidence at (a) 300 K, (b) 425 K, (c) 475 K, (d) 500 K, (e) 525 K, and (f) 550 K.

surface morphology has reached a stationary state.¹⁹ The experiments were performed in a high vacuum chamber with a residual pressure of 10^{-7} mbar. The ion beam was extracted from a 3 cm commercial Kaufman ion source located 15 cm away from the substrate. In all the experiments, the working pressure was set to 2×10^{-4} mbar and the ion current density was fixed at $\sim 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (ion dose of $\sim 9 \times 10^{17}$ ions/ cm^2). The sputtering process was performed at T between 300 and 625 K by heating the samples with a resistive furnace in direct contact with their back side. The temperature was monitored *in situ* with a thermocouple attached to the sample holder. The sample produced at 300 K indicates that no intentional heating was applied, although the ion bombardment increases the sample T around 50–70 K. This additional heating was only observed for samples produced below ~ 400 K.

B. Pattern characterization

The surface morphology was imaged by atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). AFM measurements were performed in air, operating in tapping mode with silicon cantilevers (nominal radius of 10 nm) with Nanoscope IIIa equipment (Veeco). Cross-sectional specimens suitable for high resolution TEM (HR-TEM) were prepared by a sequential procedure of mechanical grinding, dimpling, and argon ion milling at an acceleration voltage of 4 kV and an incidence angle of 12° . The TEM images were acquired using a Philips CM200 FEG analytical microscope operating at 200 kV.

Synchrotron experiments were carried out at the Anomalous Scattering Beamline (ID01) of the European Synchro-

tron Radiation Facility (ESRF) using a wavelength of 1.55 \AA ($E=8 \text{ keV}$). On the one hand, grazing incidence diffraction (GID) was performed at an incidence angle of $\alpha_i=0.2^\circ$, slightly below the critical angle for total external reflection $\alpha_c=0.22^\circ$, to enhance the scattered intensity. In this configuration, only the crystalline part of the dot is sampled. The momentum transfer (Q) dependent intensity around the in-plane Si(220) Bragg reflection was acquired with a linear position sensitive detector mounted perpendicular to the sample surface. In GID angular scans (Q perpendicular to the reciprocal lattice vector), the scattered intensity can be described as a product of a form factor and an interdot correlation function, allowing for simultaneous measurement of the dot size and ordering. In the strain sensitive radial direction (Q parallel to the reciprocal lattice vector), the GID intensity distribution is in addition affected by the strain modulation of the lattice parameter inside the dots or within the substrate near the surface.²⁴ On the other hand, grazing incidence small angle x-ray scattering (GISAXS) scans were recorded with a two-dimensional (2D) charged-coupled device (CCD) camera positioned in the forward direction to measure the scattered signal around the reflected beam. The angle α_i was set at 0.2° to enhance the signal, as in the case of GID, and the GISAXS spectra were extracted by horizontal cuts of the 2D image corresponding to $\alpha_f=0.3^\circ$. Complementary to GID, the Q dependence of the GISAXS signal is sensitive to the lateral correlation and the complete dot morphology, i.e., including crystalline and amorphous parts.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Atomic force microscopy (AFM)

Figure 1 shows the AFM images of Si(001) surfaces bombarded with 1 keV Ar^+ under normal incidence for a total time of 10 min at different T . The formation of an induced surface pattern of nanodots can be clearly observed in the T range spanning from 300 K up to 525 K. At 300 K, the pattern consists of short-range hexagonal ordered arrays of nanodots with a lenticular shape (40–50 nm width and 5–6 nm height). Above 500 K, the pattern becomes less ordered and more packed.

Figure 2 shows the power spectral density (PSD) curves obtained from the AFM images of Fig. 1. The presence of a broad peak indicates a characteristic length in the pattern, which is related to the interdot distance. It is clear from both the AFM images and the PSD curves that the average interdot distance remains constant up to 425 K, but decreases (i.e., the PSD peak shifts to higher k values) continuously up to 525 K. The peak in the PSD curves disappears for $T \geq 550$ K, in agreement with the flat morphology observed in Fig. 1(f).

Figure 3 shows the evolution with substrate temperature of the average dot height, interdot distance, surface roughness, and surface dot density, as quantified from the analysis of the AFM images and PSD curves. From these data, we can distinguish three regions in the temperature series: (i) at low temperatures (<400 K), the pattern characteristics are not significantly affected; (ii) at intermediate temperatures (400–550 K), the dot morphology is still present but the dot

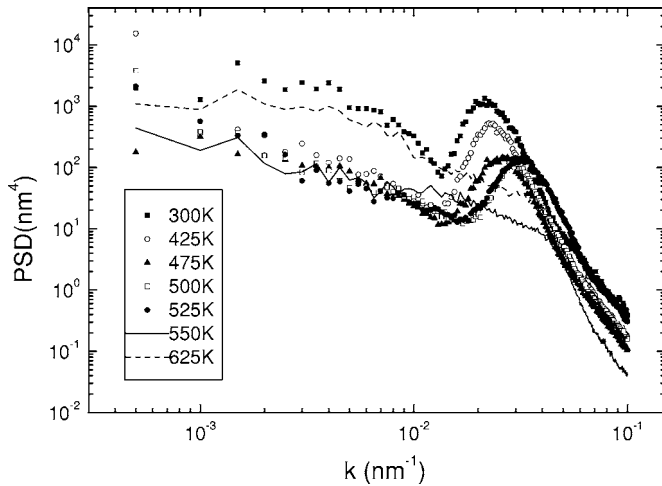


FIG. 2. PSD versus k plots obtained from the AFM images of Fig. 1. The corresponding substrate temperatures are: 300 K (■), 425 K (○), 475 K (▲), 500 K (□), 525 K (●), 550 K (solid line), and 625 K (dashed line).

height and, accordingly, the surface roughness decrease; and (iii) at high temperatures (550–650 K), the nanodot production is inhibited and the surface becomes flat. The decrease in the interdot distance previously indicated in Fig. 2 takes place in the intermediate temperature region, which gives rise to a higher dot density, as evidenced by the more packed pattern directly observed from the AFM images.

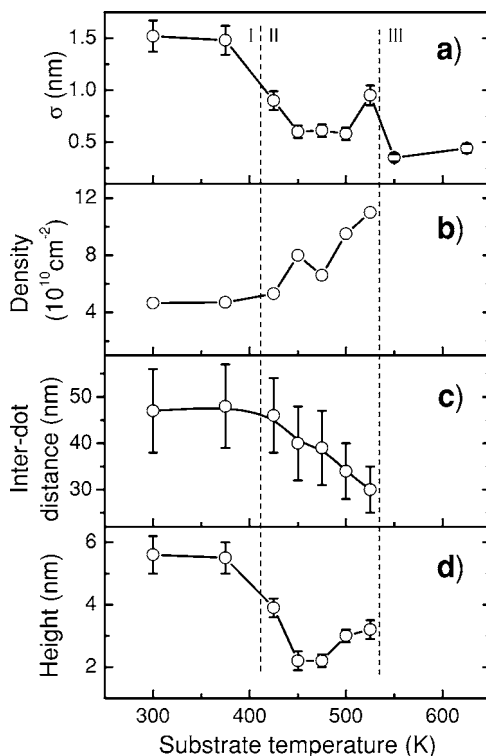


FIG. 3. Dependence of surface roughness (a), dot density (b), average interdot distance (c), and average dot height (d), as obtained from the AFM data, on the substrate temperature for Si(001) substrates bombarded by 1 keV Ar^+ ions under normal incidence for 10 min.

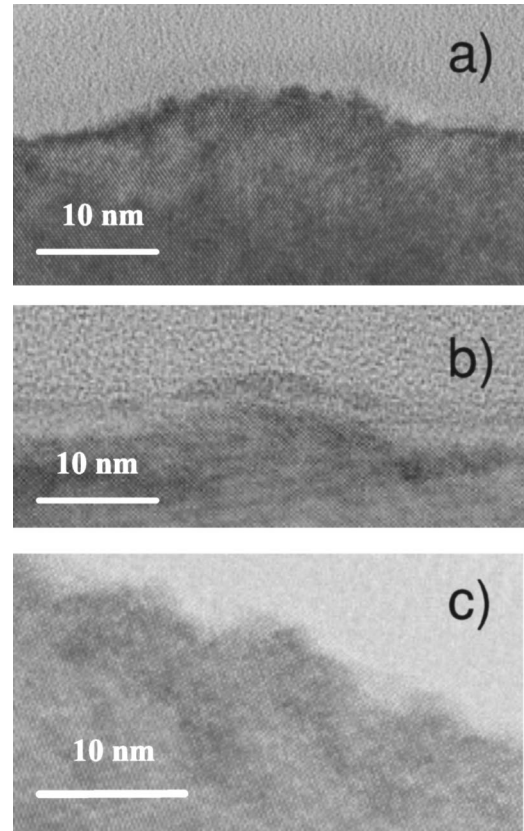


FIG. 4. Cross-sectional HRTEM image along the $\langle 110 \rangle$ direction for Si(001) surfaces bombarded under normal incidence with 1 keV Ar^+ ions for 10 min at (a) 375 K, (b) 425 K, and (c) 525 K.

B. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)

Figures 4(a)–4(c) display HRTEM images obtained from Si(001) samples sputtered at 375, 425, and 525 K. These images show that the nanodots are composed of a crystalline core and an amorphous cover layer (1–2 nm). In Fig. 4(c), this cover amorphous layer can not be easily resolved due to the lack of contrast between this layer and the glue used to prepare cross-section specimens.

Qualitatively, the TEM images show that the size of the dots decreases in size with T . In particular, the smaller height and lateral size of the crystalline cores at 425 K is evident in comparison with that produced at 375 K. The evolution of the nanodots size has been quantified from statistical studies of low magnification TEM images. The range values obtained are gathered in Table I. In summary, the TEM analysis confirm that at 300–425 K the lateral size of the dots is clearly larger than in the 425–525 K range, as indicated by the AFM images. Note that at 525 K the dots still have a crystalline core.

C. Grazing incidence small angle x-ray scattering (GISAXS)

Figure 5 displays the GISAXS scans for Si(001) surfaces sputtered at different T . The measurements were performed at $\alpha_i = 0.2^\circ$ and extracted from horizontal cuts corresponding at $\alpha_f = 0.3^\circ$ in the 2D maps recorded with the CCD camera.

TABLE I. Dependence of the nanodots size (range values) with T derived from low magnification TEM images.

Temperature (K)	300 K	375 K	425 K	525 K
Average height (nm)	6–9	5–8	4–6	2–4
Average width (nm)	25–35	25–30	20–25	7–10

The correlation peaks on both sides of the reflected beam at $Q_y=0$ are related to the pattern formation, whose position is defined by the average interdot distance. It should be mentioned that during the GISAXS measurements there was an unavoidable parasitic scattering at low Q_y that decreases the contrast between the correlation peak and the background.

The correlation peak in the GISAXS scans is observed in all the Si(001) surfaces processed at temperatures up to 525 K. The decrease in its intensity reflects the progressive deterioration of ordering within the pattern, as already suggested by AFM. The position of the correlation peak indicates that the interdot distance stays constant at ~ 50 nm for temperatures up to 425 K. For higher temperatures, the dot distance decreases continuously down to ~ 30 nm. Extracting information by GISAXS about the dot morphology is not straightforward, since it requires complex fitting procedures. Therefore, in this point we should rely on the direct AFM and TEM data. Note that, in principle, potential tip convolution effects on the AFM data are not expected to influence the dot height values since the interdot distance is larger than the tip radius.

D. Grazing incidence diffraction (GID) at Si(220)

Figure 6(a) shows the evolution of the angular GID scans as a function of T . The pattern formation is derived from the

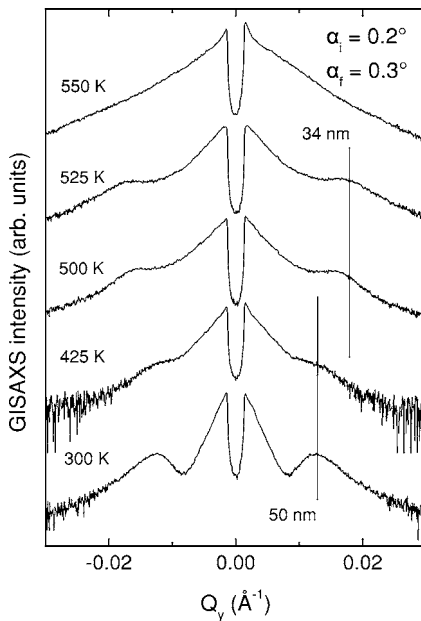


FIG. 5. GISAXS scans obtained from Si(001) substrates sputtered with 1 keV Ar^+ ions for 10 min at 300, 425, 500, 525, and 550 K.

correlation peaks around the Si(220) Bragg reflection. The similar spectra at 300 and 375 K corroborate a low- T regime (up to 400 K) where T does not significantly affect the pattern formation. At 425 K, the correlation peak shifts slightly to higher Q values (i.e., shorter distances), in agreement with the trends observed by AFM and GISAXS. For temperatures above 475 K, the correlation peak disappears. At this T , the presence of a broad tail in the GID scan indicates the contribution of a form factor from crystalline dots, in agreement with the HRTEM observations from Fig. 4(c). These dots are uncorrelated since the correlation peak does not appear, probably due to the reason that not all the dots remain crystalline and, hence, they are randomly distributed.

Figure 6(b) shows the GID radial scans corresponding to the same samples as in Fig. 6(a). In this case, information about strain in the crystalline lattice of the dots can be also extracted. The asymmetry in the spectral shape indicates a change from tensile to compressive stress in the crystalline core of the dots between the low and high temperature regime. At higher T , the development of appreciable compressive strain ($\Delta a/a = -0.45\%$) is evident in Fig. 6(b), that is, when the dots decrease in size. This strain is too small to be detected in standard TEM studies but, accordingly to this trend, samples irradiated at higher temperatures (i.e., $T > 600$ K) indeed show in the TEM images (not shown here) clear strain effects in the near surface region.

The GID spectra in Fig. 6(a) for T above 375 K show a change in the slope at higher Q values, indicating a change in the form factor of the nanostructures. In particular, the

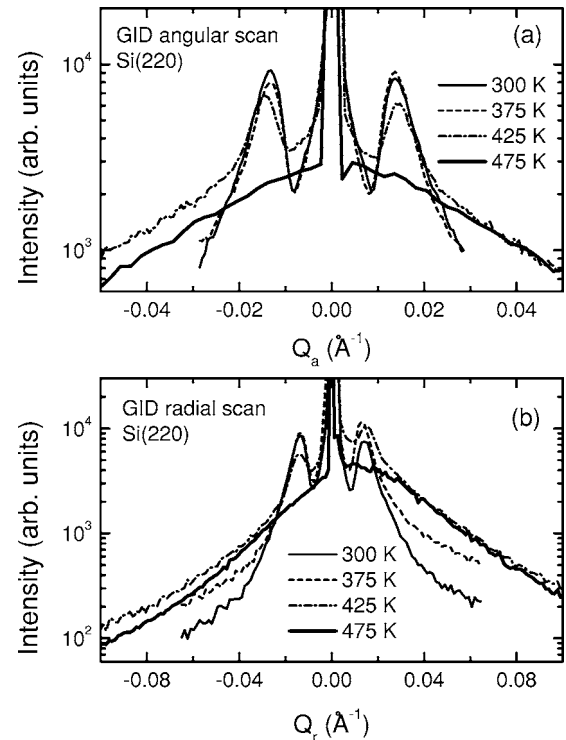


FIG. 6. GID measurements around the (220) in-plane Bragg peak in (a) angular and (b) radial directions from Si(001) substrates bombarded under normal incidence by 1 keV Ar^+ ions for 10 min at 300 K (thin solid line), 375 K (dashed line), 425 K (dashed-dotted line), and 475 K (thick solid line).

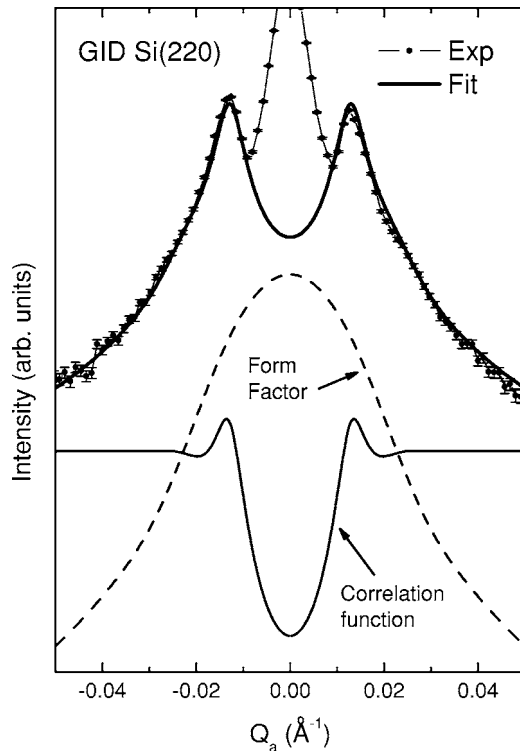


FIG. 7. Fitting analysis of the GID spectra considering the convolution of a form factor and a correlation function. The form factor of a cylinder has been considered for computation.

broader shape of the scan indicates a decrease in the lateral dimension of the crystalline core. This trend should be also related to the decrease in the dot height observed by AFM and TEM. In order to estimate the extent of this change, the GID spectra have been fitted considering a simplified cylindrical dot shape to calculate the form factor. The form factor also takes into account the size distribution of the dots. An example of the fitting procedure is depicted in Figure 7 for the sample produced at 300 K. Under the above assumption, the crystalline dot mean size is ~ 4 times smaller at 475 K than that at 300 K. This reduction in size is in agreement with the values from HRTEM shown in Table I.

V. DISCUSSION

A. Experimental observations

The temperature range (300–525 K) in which correlation, i.e., dot pattern formation, is observed by GISAXS is very consistent with the AFM data. This consistency could be expected from the fact that GISAXS is sensitive to the dot morphology independently of its crystallinity and, therefore, it probes the same structural properties as in the case of AFM, with a much higher statistical accuracy though. Differences between both techniques may be expected from the local character of AFM, whereas GISAXS averages over macroscopic dimensions (the GISAXS signal comes from a sampled area of $200 \mu\text{m}$ laterally and $\sim 1 \text{ mm}$ along the beam direction).

The comparison between GID and GISAXS is very informative since GID is only sensitive to the crystalline core of

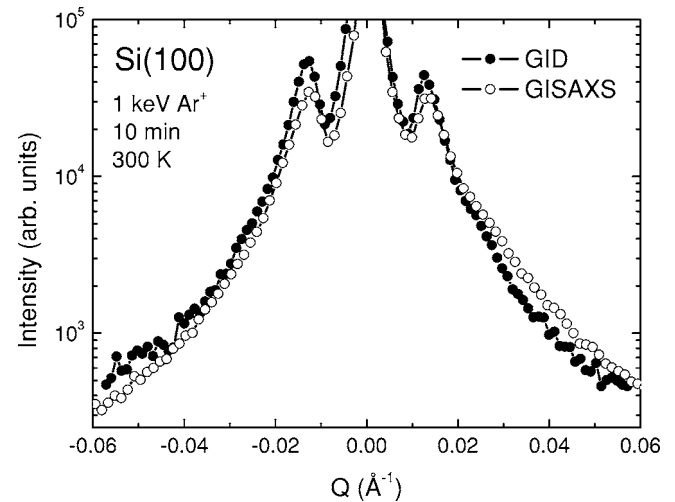


FIG. 8. Comparison of angular GID and GISAXS scans from a nanodot pattern produced on Si(001) by IBS with 1 keV Ar^+ ions for 10 min at 300 K.

the dots and their spatial correlation and, thus, the comparison yields the relative contribution of the crystalline core to the nanodot morphology. Figure 8 shows the comparison of the angular GID and GISAXS scans for the nanodots pattern produced at 300 K. Obviously, the correlation peak position from both techniques is the same, since it reflects the interdot distance. The very similar Q dependence of both scans indicates that the nanodots are mainly crystalline at this T , in agreement with HRTEM observations.¹⁹ As T increases, the evolution of the correlation peak in GISAXS and GID follows a similar trend. However, the correlation peak disappears at lower temperatures in GID (475 K) than in GISAXS (550 K), pointing out the increase in the relative contribution of the top-most amorphous layer to the dot morphology for $T > 400 \text{ K}$. Although the nanodots are still present at 475 K, the lack of correlation in GID at 475 K should be related to the reduced crystalline volume that contributes to the scattering signal. Note that, at this condition, the dot height is slightly larger than 2 nm and the thickness of the topmost amorphous layer is around 2 nm.¹⁹

Compiling all the experimental findings in this work, the production of Si nanodots by ion sputtering as a function of the substrate temperature can be described as follows. In the low- T range ($< 400 \text{ K}$), the pattern is not significantly affected by T and the interdot distance remains constant at $\sim 50 \text{ nm}$. Within the 425–500 K range, both the characteristic length and average height of the dot pattern decrease with T . This behavior continues up to 525 K, where an abrupt change of the surface morphology takes place. Still, a sort of dot morphology is present with dot height slightly larger than the crystalline dot core, as supported by the HRTEM images in Fig. 4 and the presence of a form factor in the GID spectra without correlation peak above 475 K in Fig. 6(a). However, now the dot does not have a clear lenticular shape and is not surrounded by a flat surface. In contrast, when T is further increased by only 25 K, the dot pattern completely vanishes. In this regime, the surface morphology becomes flat and dot-less as assessed by HRTEM and AFM.

B. Comparison between experiment and theory

The experimental data reported in this work are, somehow, surprising within the BH and KS theoretical frameworks presented in Sec. II. In both equations, the temperature is included through the K contribution to the D term. Therefore, in the low temperature regime, the S contribution should prevail over K , implying that l_c should not depend on T . At increasing T , the weight of K should become more relevant and, therefore, the characteristic wavelength of the pattern, i.e., interdot distance, should scale with T ($l_c \sim \sqrt{K}$). In order to determine the influence of thermal diffusion mechanisms under our working conditions, the contributions of S and K can be computed using the equations introduced in Sec. II.

The maximum growth rate ($R_{k,\max}$) of the characteristic wavelength of the pattern is found to be $\sim 0.02 \text{ s}^{-1}$. As done in Ref. 25, this value is obtained by considering the evolution of the surface roughness with time, under similar ion bombardment conditions and at room temperature, from the data reported in Ref. 19. This value together with the input of the experimental wavelength of the pattern at room temperature ($l_c \sim 50 \text{ nm}$) lead to $\nu_{\text{exp}} \sim 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_{\text{exp}} \sim 8 \times 10^{-27} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$. In parallel, the ν and D values can be computed theoretically with Eq. (2), by assuming the microscopic quantities a , μ , and σ derived from the SRIM code.²⁶ The SRIM simulation code gives values of $a = 2.2 \text{ nm}$ (ion range calculated using the Bolse²⁷ approach as in Ref. 28), $\sigma = 1.3 \text{ nm}$, and $\mu = 1.9 \text{ nm}$. These parameters give the theoretical values of $\nu_{\text{th}} \sim 6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $S_{\text{th}} \sim 5 \times 10^{-29} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, being in good agreement (considering orders of magnitude) with the ones calculated from experimental values. It should be also taken into account that SRIM simulations are not completely reliable, since usually SRIM underestimates the value of the lateral straggling and even that of the longitudinal straggling.²⁵

In order to evaluate the weight of the contribution of the thermal self-diffusion term, the value of $D_s C$ has to be estimated, i.e., the diffusion activation energy, ΔE , and the concentration of mobile species, C . Among the mobile species, the most likely are monomers and dimers,²⁹ which have different ΔE values. Besides, the strain present in the system can also affect the value of ΔE .³⁰ Thus, in the literature a relatively wide range of ΔE values is found depending on the system conditions, most of them being in the 1–2.4 eV range.^{29,31,32} For instance, the only report providing a ΔE value for low energy ion bombarded Si(001) surfaces at temperatures in the 730–870 K range, obtained $\Delta E \sim 1.2 \text{ eV}$.²¹ Thus, a reasonable and safe assumption for our computation can be to consider an average value of $\Delta E \sim 1 \text{ eV}$. Then, for a typical concentration of mobile species of $C \sim 0.05$ and adding the parameters for the Si(001) surface ($d = 0.389 \text{ nm}$, $f \sim 10^{13} \text{ Hz}$, $\gamma = 7.7 \text{ eV/nm}^2$, and $\Omega = 0.02 \text{ nm}^3/\text{at.}$),²¹ we obtain a value of $K(300 \text{ K}) \sim 4 \times 10^{-36} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ at room temperature.

The calculated K value should be considered, rather, as an estimate due to the simplifying assumptions made. The important fact is that K is several orders of magnitude lower than D_{exp} . This fact confirms the predominance for our system of ion-induced diffusion near room temperature, which

is consistent with the observed constant interdot distance of $\sim 50 \text{ nm}$ up to $\sim 400 \text{ K}$. This behavior was also observed for GaSb nanodots produced by IBS in the temperature range of 213–333 K.⁹ From the K value and the temperature dependence of K , we can also estimate that thermal self-diffusion should start to compete with the ion-induced diffusion at $T \sim 900 \text{ K}$, well above the temperature window sampled in this work. Therefore, in our high temperature range, the changes observed in our experiments above $\sim 400 \text{ K}$ shown in Fig. 3(c) cannot be related to thermal-induced diffusion processes since the latter should become predominant at much higher temperatures. Moreover, the observed behavior for the pattern wavelength for $T > 400 \text{ K}$ is the opposite of that expected if thermal-induced diffusion processes govern the pattern dynamics. This contrasts with the reported^{33,34} trends for ripple formation on Si(001), where a behavior in agreement with the predictions from thermal diffusion was observed, but it should be noted that the ripple patterns were produced at $T > 773 \text{ K}$ and that, in this temperature range, no dot pattern has been obtained on Si under our experimental conditions. Although the trend reported here is surprising, the reproducibility of these results has been carefully checked by repeating several times the present experiment and even using different IBS devices. Moreover, there are similar observations made by Chini *et al.* on ripple production on Si(001) surfaces by 60 keV Ar⁺ bombardment with and without simultaneous scanning of the implanter beam.³⁵ Interestingly, when the beam scanning is suppressed, the wavelength of ripple patterns shows a negative exponent in the dependence with ion energy and, for a given energy value, it decreases with respect to the value obtained with beam scanning. Since the sample reaches a higher temperature without beam scanning, this behavior was related by the authors to a temperature effect. Under this scenario, the pattern wavelength shows a larger decrease when the ion energy increases, i.e., when the sample temperature is higher, in qualitative agreement with our observations.

The results shown here point out that the theoretical understanding of pattern formation by IBS is far from being fully understood. The observed trend with T suggests that there are additional thermally-driven mechanisms under IBS operating at lower temperatures than diffusion. A plausible approach could be considering the “hydrodynamic” model proposed by Castro *et al.*¹⁴ instead of the BH framework since in Eq. (4) T appears in coefficients different from the D term (contrary to the BH, KS, and DKS equations). Although the influence of T through these terms might be expected to lead, for appropriate parameter values, to a behavior similar to that observed in the present experiments, preliminary analysis seems to lead to the opposite conclusion.³⁶ Nevertheless, detailed study of the role played by T on the induced pattern being very complex, theoretical work is in progress. Moreover, additional physical effects³⁶ might be influencing the present temperature dependence, which are not taken into account in the previous theoretical models. First, recrystallization at high T may counteract the ion-induced amorphization³⁴ and, therefore, the assumption in which continuum models rely, i.e., the amorphous state of the surface, is not valid anymore. This effect has been supported by the seemingly different pattern properties reported for IBS on

Si(111) in Ref. 34 from those predicted in Ref. 14. Second, the slope of the (log-log) PSD curves at small wave vectors in Fig. 2 seems reminiscent of bulk viscous flow relaxation effects³⁷ analogous of those previously considered in IBS of silica at off-normal incidence.³⁸ Since, when present, such effects dominate asymptotically and are stabilizing in nature, they might also account for the disappearance of the pattern at high enough T . However, at this point we do not have information (even approximate) on the dependence of the parameters that mediate this mechanism (namely, surface tension and viscosity) with T for our experimental system, and remain unable to account for the change of pattern characteristics with T before its disappearance for our highest T values. Finally, as mentioned, a change in the surface diffusion can also be induced by the presence of strain fields on the surface.³⁰ As shown in our GID data, the decrease in the characteristic wavelength of the pattern is accompanied by a progressive increase of a compressive strain in the near surface region. It has been reported that a compressive (or tensile) strain can either increase or decrease the surface diffusion, depending on whether the adatom-induced surface stress is under tension or compression.³⁰ Therefore, an eventual reduction in the surface diffusivity due to the presence of strain could also explain the observed decrease in the characteristic wavelength.

At this point, we would like to highlight the complexity of pattern formation by IBS. This fact is evident both experimentally (especially in the case of Si, where the ion beam properties³⁹ and sample environment⁴⁰ seem to play a determinant role) and theoretically. Reliable experimental data are needed to contrast the different theoretical approaches and it is clear that the models have to be further extended and developed in order to account for the large variety of experimental observations. In particular, at this stage, there is not a clear relationship between most of the coefficients governing the terms in continuum models and the surface material properties that can account for the widely different pattern

properties produced by IBS, for instance, on Si, InP, and GaSb surfaces.

VI. CONCLUSIONS

We have shown that nanodot patterns can be produced by IBS of Si(001) at different values of T , allowing control over the nanodot morphology and pattern characteristics. In particular, three different T regimes are observed. First, the pattern remains unaltered for $T \leq 400$ K, with the dot volume mostly crystalline. Second, there is a progressive decrease in the dot height for an increase in the temperature from 400 K up to 500 K, which implies a higher contribution of the amorphous surface layer on the dot morphology. At the same time, there is an increase in the compressive strain within the crystalline core of the dots as T increases. Finally, for $T \geq 550$ K the nanostructures disappear and the surface becomes featureless and flat. Aside from the technological implications of the control on the pattern characteristics, this evolution has been discussed in the framework of existing theoretical models dealing with the morphology of ion sputtered surfaces. This analysis points out the need of additional experimental and theoretical work to understand the complex process of surface nanopatterning by IBS.

ACKNOWLEDGMENTS

We are strongly indebted to J. Muñoz, M. Castro, and R. Cuerno for fruitful discussions and suggestions. We also thank H. Djazouli for his technical support at the ESRF. This work has been partially supported by Grants Nos. BFM-2003-07749-C02 and ESP-2002-04509-C04-01 from the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) and Grant No. GR-MAT-0431-2004 from the Comunidad Autónoma de Madrid. R.G. and J.A.S. acknowledge the financial support from the Spanish MEC through the “Ramón y Cajal” program and the Spanish CSIC, respectively.

*Corresponding author. Present address: Centro de Micro-Análisis de Materiales, Universidad Autónoma De Madrid, c/Faraday 3 (Edificio 22), Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid Spain. Electronic address: raul.gago@uam.es

†Present address: Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37830-6031, USA.

¹T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, and K. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1814 (1994) 1814.

²*Springer Handbook of Nanotechnology*, edited by B. Bhushan (Springer-Verlag, Berlin, 2004).

³J. Stangl, V. Holy, and G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).

⁴U. Valbusa, C. Boragno, and F. Bautier de Mongeot, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8153 (2002).

⁵M. Navez, C. Sella, and D. Chaperot, *Acad. Sci., Paris, C. R.* **254**, 240 (1962).

⁶S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. L. Hartnagel, *Science* **285**, 1551 (1999).

⁷F. Frost, A. Schindler, and F. Bigl, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4116 (2000).

⁸J. J. Vajo, R. E. Doty, and E.-H. Cirlin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2709 (1996).

⁹S. Facsko, T. Dekorsy, and H. Kurz, *Phys. Rev. B* **63**, 165329 (2001).

¹⁰R. M. Bradley and J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2390 (1988).

¹¹R. Cuerno and A.-L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4746 (1995).

¹²M. A. Makeev, R. Cuerno, and A.-L. Barabási, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **197**, 185 (2002).

¹³B. Kahng, H. Jeong, and A.-L. Barabási, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 805 (2001).

¹⁴M. Castro, R. Cuerno, L. Vázquez, and R. Gago, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016102 (2005); M. Castro and R. Cuerno, *ibid.* **94**, 139601 (2005); J. Muñoz-García, M. Castro, and R. Cuerno, *ibid.* **96**, 086101 (2006).

¹⁵S. Facsko, T. Bobek, A. Stahl, H. Kurz, and T. Dekorsy, *Phys.*

- Rev. B **69**, 153412(R) (2004).
- ¹⁶S. Vogel and S. J. Linz, Phys. Rev. B **72**, 035416 (2005).
- ¹⁷M. A. Makeev and A.-L. Barabási, Appl. Phys. Lett. **71**, 2800 (1997).
- ¹⁸F. Frost, B. Ziberi, T. Höche, and B. Rauschenbach, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **216**, 9 (2004).
- ¹⁹R. Gago, L. Vázquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros, and J. M. Albella, Appl. Phys. Lett. **78**, 3316 (2001).
- ²⁰R. Gago, L. Vázquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros, and J. M. Albella, Nanotechnology **13**, 304 (2002).
- ²¹J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, and J. A. Floro, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 115 (2000).
- ²²P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).
- ²³T. Aste and U. Valbusa, Physica A **332**, 548 (2004).
- ²⁴V. Holý, U. Pietsch, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers* (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- ²⁵T. Bobek, S. Facsko, H. Kurz, T. Dekorsy, M. Xu, and C. Teichert, Phys. Rev. B **68**, 085324 (2003).
- ²⁶J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- ²⁷W. Bolse, Mater. Sci. Eng., R. **12**, 53 (1994).
- ²⁸B. Ziberi, F. Frost, Th. Höche, and B. Rauschenbach, Phys. Rev. B **72**, 235310 (2005).
- ²⁹B. S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. **76**, 459 (1996).
- ³⁰D. J. Shu, F. Liu, and X. G. Gong, Phys. Rev. B **64**, 245410 (2001).
- ³¹R. M. Tromp and M. Mankos, Phys. Rev. Lett. **81**, 1050 (1998).
- ³²M. E. Keeffe, C. C. Umbach, and J. M. Blakely, J. Phys. Chem. Solids **55**, 965 (1994).
- ³³J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, and J. A. Floro, Phys. Rev. Lett. **82**, 2330 (1999).
- ³⁴A.-D. Brown and J. Erlebacher, Phys. Rev. B **72**, 075350 (2005).
- ³⁵T. K. Chini, M. K. Sanyal, and S. R. Bhattacharyya, Phys. Rev. B **66**, 153404 (2002).
- ³⁶J. Muñoz-García, M. Castro, and R. Cuerno (private communication).
- ³⁷J. Muñoz-García, M. Castro, and R. Cuerno (private communication).
- ³⁸T. Mayer, E. Chason, and A. J. Howard, J. Appl. Phys. **76**, 1633 (1994).
- ³⁹B. Ziberi, F. Frost, M. Tartz, H. Neumann, and B. Rauschenbach, Thin Solid Films **459**, 106 (2004).
- ⁴⁰G. Ozaydin, A. S. Özcan, Y. Wang, K. F. Ludwig, H. Zhou, R. L. Headrick, and D. P. Siddons, Appl. Phys. Lett. **87**, 163104 (2005).

6 Etudes in-situ

6.1 Motivation scientifique et principaux résultats

Afin de poursuivre les études d'auto-organisation de surface par bombardement ionique, nous avons développé une chambre ultra-vide permettant de réaliser in-situ la synthèse des nanostructurations de surface sur le diffractomètre de la ligne de lumière ID01 à l'ESRF. Le schéma de principe de cette chambre compacte est montré sur la figure 16 alors qu'une photographie de la chambre de bombardement ionique installée sur le diffractomètre en conditions expérimentales est représentée sur la figure 17. Les détails expérimentaux concernant cette chambre sont donnés dans [CarboneB2008] ainsi que d'autres exemples d'utilisation comme par exemple l'étude d'interfaces métal/oxydes rendues possibles par la possibilité de réaliser des dépôts de couches minces dans cette même chambre. Une autre évolution ultérieure a consisté à utiliser cette chambre pour étudier par la dynamique d'auto-organisation de la surface par les techniques de diffusion cohérente des rayons X [Bikondoa2013]. On pourra aussi avoir un aperçu des possibilités qu'offrent les études in-situ pour la structuration de surfaces métalliques par bombardement ionique dans [Boragno2009].

La première utilisation de cette chambre ultra-vide a porté sur l'étude de l'apparition et de l'évolution de la nanostructuration à la surface de GaSb [Plantevin2007] pour différentes énergies d'irradiation avec des ions Argon (300-1200 eV). Ce matériau est connu pour donner lieu à des nanostructures de rapport d'aspect conique avec un angle d'environ 60°-70°, une distance caractéristique inter-dot de quelques dizaines de nanomètres et un bon degré d'ordre hexagonal [Facsco1999, Facsko2002]. On peut observer les structures typiques obtenues après différentes durées d'irradiation à des énergies comprises entre 300 eV et 1200 eV sur la figure 18. Comme prévu par la théorie la longueur d'onde est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie. On observe une surface rugueuse avec des structures mal définies à la plus haute énergie. Par contre, nous avons trouvé que l'irradiation à basse énergie conduit à des structures bien définies, et qui évoluent lentement vers un très bon degré d'ordre. Comme on peut le voir sur la figure 19, les mesures GISAXS indiquent la dynamique de formation et d'organisation des nanostructures. L'affinement progressif du pic de corrélation indique un degré d'ordre croissant, confirmé par l'apparition d'un épaulement correspondant à la fonction de corrélation caractéristique de l'ordre hexagonal. Nous avons analysé ces résultats avec le modèle 2D du paracristal hexagonal qui conduit à un très bon accord avec les données expérimentales [Lazzari2002, Plantevin2007].

Une étude plus détaillée, en particulier des premiers instants de formation, après un premier stade de lissage de la surface, comme on peut le voir sur la figure 20, nous a permis de mettre en évidence les effets non-linéaires dans l'apparition des nanostructures sur GaSb et la nécessité de les incorporer dans le modèle [Keller2009]. En terme de description théorique de l'évolution de la surface sous l'effet combiné de la diffusion de surface et de la pulvérisation, le modèle linéaire de Bradley et Harper [Bradley1988] a évolué vers un modèle prenant en compte des effets non-linéaires supplémentaires (équation de Kuramoto-Sivashinsky) [CuernoB1995]. Une bonne vue générale des modèles décrivant l'évolution des surfaces sous bombardement ionique est donné par [Makeev2002].

Une autre étude utilisant une combinaison d'observations AFM et de mesures GISAXS nous a permis de mettre en évidence une transition morphologique de nanostructures formées dans les premiers instants du bombardement ionique vers des ondulations lon-

gilignes ("ripples") dans le cas du germanium bombardé par des ions Argon de 1 keV en incidence presque normale [Carbone2008]. Une vue d'ensemble des différentes études sur la nanostructuration de surface par bombardement ionique avec les techniques de diffusion des rayons X en incidence rasante est présentée dans [Carbone2009].

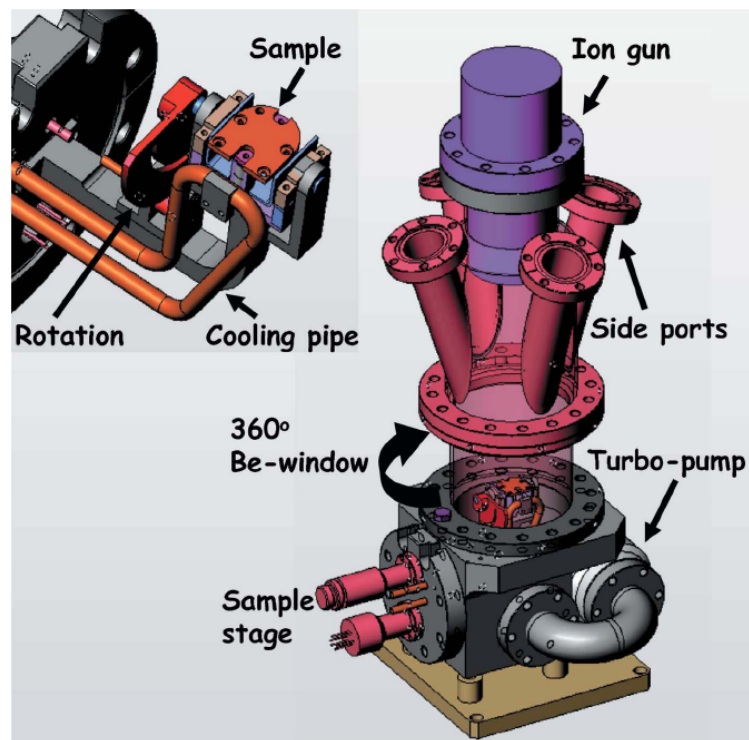


FIGURE 16 – Représentation schématique de la chambre ultra-vide compacte développée à l'ESRF pour des études in-situ sur la ligne de lumière ID01. En insert est représenté le porte-échantillon inclinable, de façon à varier l'angle d'incidence du faisceau d'ions sur la surface. Tiré de [CarboneB2008].

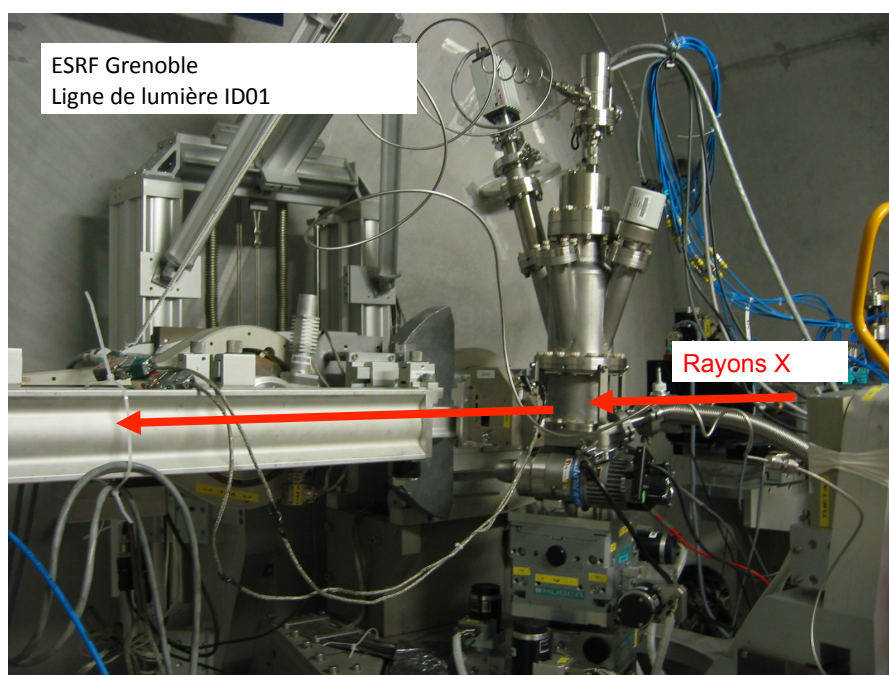


FIGURE 17 – Photographie de la chambre ultra-vide montée sur le diffractomètre de la ligne de lumière ID01 à l'ESRF. Adapté de [Plantevin2011].

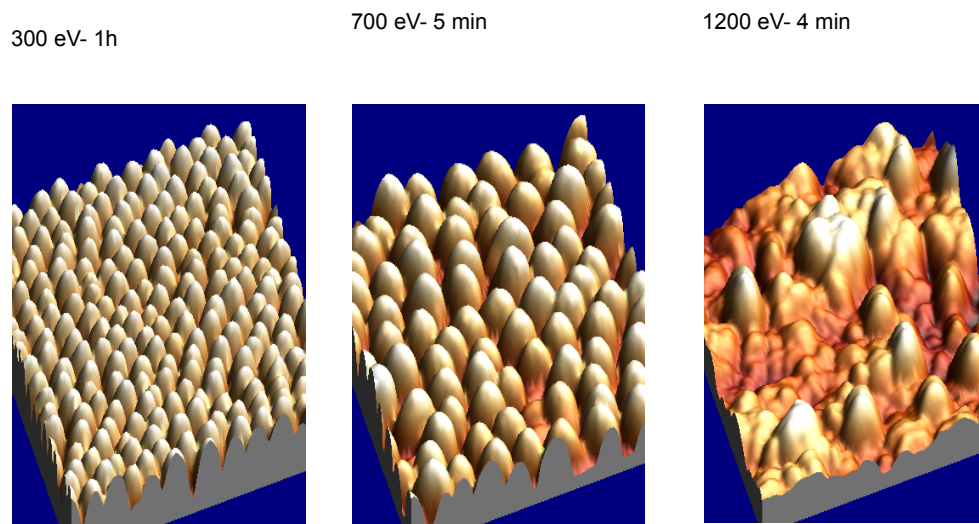


FIGURE 18 – Images AFM obtenues en mode sans contact. L'échelle des images est $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$. La hauteur des structures est de l'ordre de 5 nm à 300 eV et 20 nm à 700 eV .

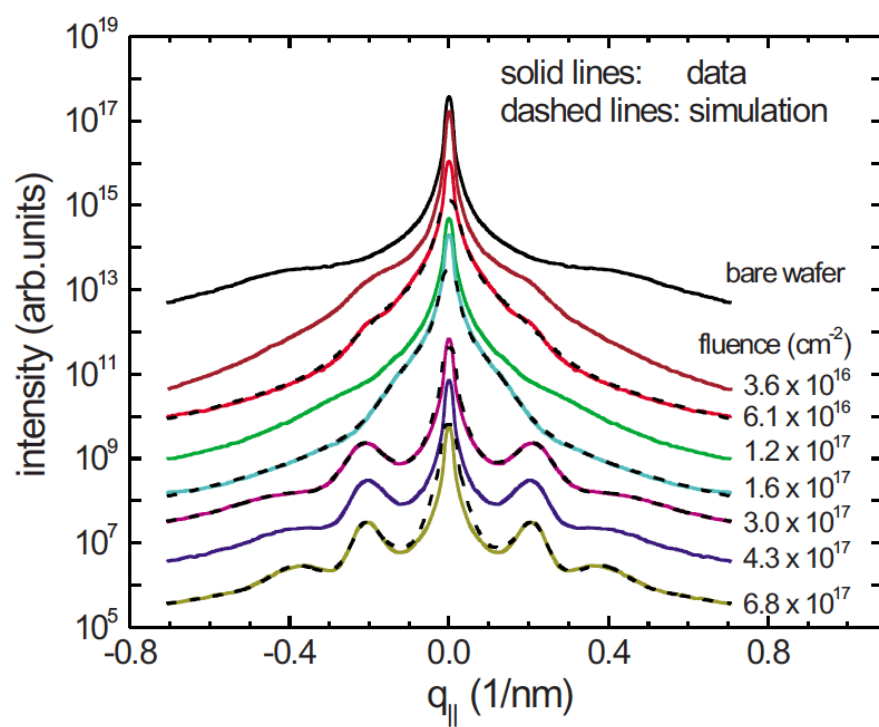


FIGURE 19 – Mesures GISAXS sur une surface de GaSb irradiée pendant des durées croissantes par des ions Argon de 450 eV avec une densité de courant de 100 μ A. Tiré de [Keller2009].

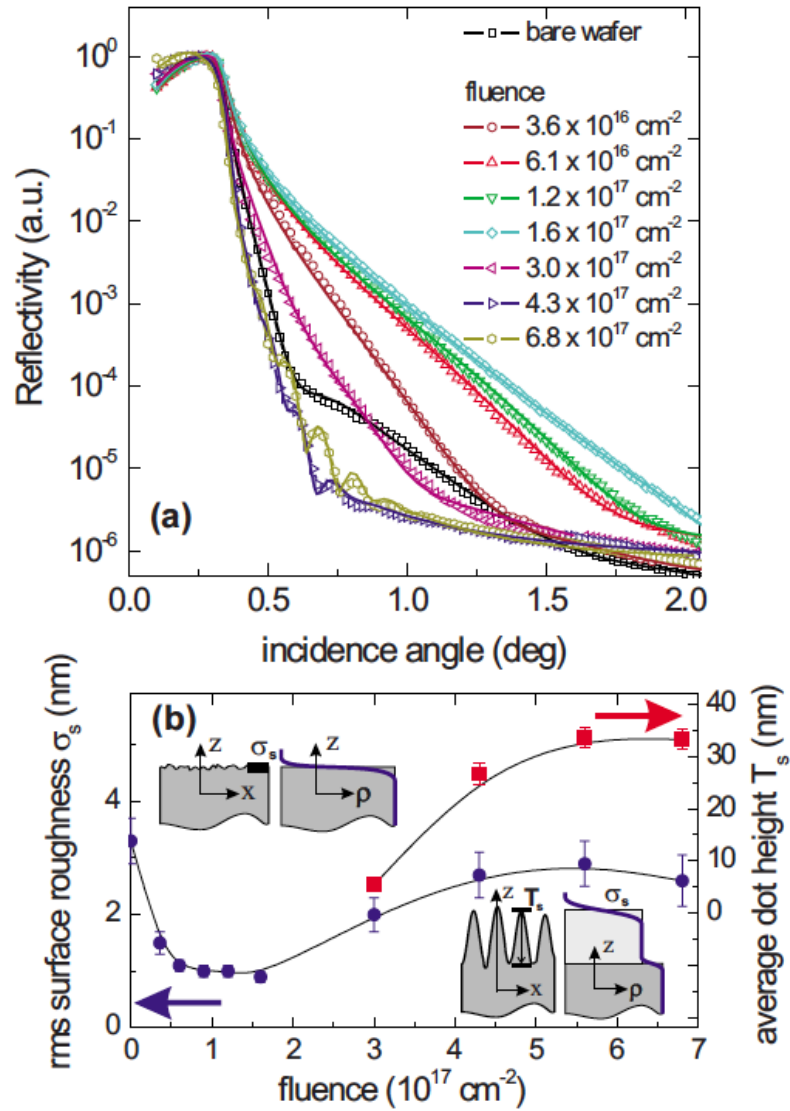


FIGURE 20 – (a) Mesures de réflectivité des RX par une surface de GaSb irradiée par des ions Argon de 450 eV avec différentes fluences comme indiqué. La surface initialement rugueuse est d’abord lissée avant de développer et stabiliser une nouvelle rugosité. (b) La rugosité et la hauteur des nanostructures (épaisseur T_s d’une couche de transition) issus de la modélisation des courbes de réflectivité. Tiré de [Keller2009].

6.2 Publication : *O. Plantevin et al., Appl. Phys. Lett. 91 113105 (2007)*

O. Plantevin, R. Gago, L. Vázquez, A. Biermanns, T.H. Metzger, *In situ x-ray scattering study of self-organized nanodot pattern formation on GaSb(001) by ion beam sputtering*, Appl. Phys. Lett. **91** 113105 (2007)

In situ x-ray scattering study of self-organized nanodot pattern formation on GaSb(001) by ion beam sputtering

O. Plantevin^{a)}

Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, CNRS/IN2P3, Univ Paris-Sud, UMR 8609, F-91405 Orsay, France and European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble Cedex, France

R. Gago

Centro de Micro-Análisis de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid, Spain

L. Vázquez

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, E-28049 Madrid, Spain

A. Biermanns

Institute of Physics, University of Siegen, D-57072 Siegen, Germany and European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble Cedex, France

T. H. Metzger

European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble Cedex, France

(Received 19 July 2007; accepted 22 August 2007; published online 12 September 2007)

The formation of self-organized nanodot patterns on GaSb(001) targets by ion beam sputtering has been studied *in situ* with grazing incidence small angle x-ray scattering. The temporal evolution of the patterns at different ion energies (300–1200 eV) has been monitored. The authors evidence a rapid coarsening in the characteristic wavelength until reaching a saturation value that scales with ion energy. The pattern evolves slower toward saturation for the lower ion energy while attaining a higher correlation length (normalized to the wavelength). The pattern time dependence is correlated with the influence of the sputtering rate on the pattern formation. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2783964]

Self-organized processes have been considered widely as a promising route for surface patterning at the nanometer scale. One of the many possibilities of this kind is the spontaneous pattern formation during low-energy ion beam sputtering (IBS). This technique has proven to be a very flexible self-organization method for the production of ordered, uniform structures with sizes down to 10 nm, on the surface of metals, semiconductors, and insulators.^{1,2} In particular, hexagonal arrays of nanodots are produced at normal incident ion irradiation³ or under off-normal incidence with simultaneous sample rotation,⁴ whereas at off-normal incidence and static sample very regular ripple patterns are formed.⁵

The pattern formation mechanism by IBS is explained as a result of the interplay between the ion-induced surface instability and surface relaxation processes. A successful theoretical approach to describe the pattern formation is based on continuum models, where the surface height evolution is described by partial differential equations.⁶ The pioneered proposal was launched by Bradley and Harper (BH),⁷ which accounts for ripple formation under off-normal incidence and the transition of the ripple orientation from perpendicular to parallel to the projected beam for incidence angles above a critical value with respect to the surface normal. Several extensions of the BH model have been proposed to cover other experimental observations such as pattern stabilization for long sputtering times,⁸ nanodot formation for the isotropic case,⁹ and, more recently, the observation of ordering^{10,11} and coarsening.¹¹ This theoretical effort needs accurate experimental information about the pattern temporal evolution to

contrast, extend, and validate the different proposed equations.

The temporal evolution of nanodot patterns has been addressed for GaSb,¹² InP,⁴ and Si¹³ nanodot patterns by *ex situ* imaging methods. The results obtained in this way have a local character and, therefore, the information extracted possesses low statistics. X-ray scattering methods have been shown to be a powerful tool to study the structure of self-organized surface semiconductor nanostructures.¹⁴ Recently, we have applied these methods to study *ex situ* the temporal evolution¹⁵ and the influence of the target temperature¹⁶ for Si nanodot patterns produced by low-energy IBS. Here, we extend the application of these methods to *in situ* studies of nanodot pattern formation on GaSb(001) surface. With this technique, we follow the temporal evolution of the pattern in a fast way and can rule out the contribution of relaxation processes or surface contamination that may modify the results derived from *ex situ* techniques. A similar study on semiconductor materials was performed by Ludwig *et al.*¹⁷ on Si(001) surfaces, although, contrary to our research, they were not able to induce a pattern on the surface. Here, in the case of GaSb(001), we observe a remarkable coarsening of the pattern wavelength (λ) as well as ordering, i.e., correlation length (ξ) increase with sputtering time. Further, a slower pattern evolution toward the saturation regime is attained for lower ion energy, whereas the final pattern ordering (ξ/λ) increases. Based on our previous studies,¹⁵ the different time dependencies is attributed to the influence of the sputtering rate on the pattern formation.

GaSb(001) samples were sputtered in a compact high vacuum (HV) chamber (base pressure of 10^{-7} mbar)

^{a)}Electronic mail: plantev@csnsm.in2p3.fr

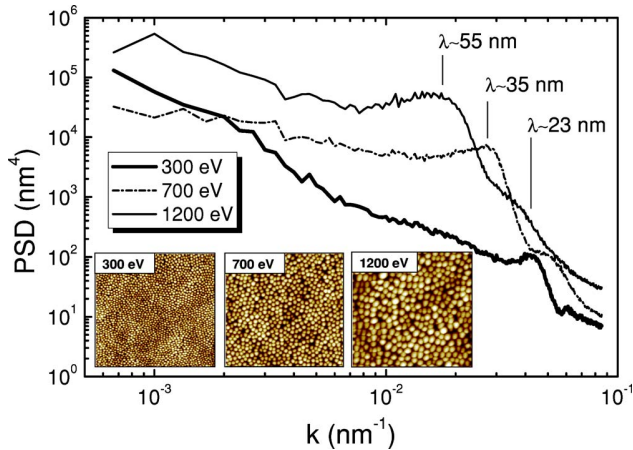


FIG. 1. PSD from $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM images (inset) of nanodot patterns produced by IBS at different Ar^+ ion energies under normal incidence on GaSb(001) surfaces.

mounted in the center of the goniometer at the beamline ID01 at the European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble (France). The HV chamber is equipped with a Kaufman ion gun and a 360° Be window to allow *in situ* x-ray scattering experiments. The ion gun is located at the top position, 10 cm above the sample. The samples were irradiated under normal incidence at three Ar^+ energies of 300, 700, and 1200 eV. The ion current density was set at $\sim 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ except for the low energy value, which was approximately the half (due to the extraction efficiency decrease). The sputtering was done at room temperature, meaning that no intentional heating was applied to the sample, although temperatures between 50 and 80°C were reached. Erosion and measurement periods were done sequentially, and the pattern characteristics were followed by grazing incidence small angle x-ray scattering (GISAXS). The experiments were done at an x-ray wavelength of 1.54 \AA ($E=8 \text{ keV}$) and an incidence angle of $\alpha_i=0.25^\circ$ to enhance the scattering signal. The scans were recorded with a linear position sensitive detector placed at an exit angle of $\alpha_f=0.25^\circ$ and perpendicular to the sample surface. The intensity is integrated along the detector in a range of exit angle of about 2° above the sample surface.

Figure 1 shows the power spectral density (PSD) functions of atomic force microscopy (AFM) images (see inset) from IBS patterns achieved at three different energies. As will be shown later, the patterns in Fig. 1 correspond to the saturation temporal regime. The surface pattern, as previously observed,³ consists of short-range hexagonal arrays of nanodots of 20–60 nm width and 6–7 nm height. The presence of a clear peak in the PSD indicates a characteristic length, $\lambda=1/k_{\text{max}}$, in the pattern that correlates with the nearest neighbor distance. The PSD show that λ increases with ion energy in agreement with the trend reported by Facsko *et al.*¹⁸

The GISAXS technique provides information about the correlation between the surface morphologies by analyzing the correlation peaks at momentum transfer (Q_y) values on both sides of the reflected beam ($Q_y=0$). In our case, the correlation peak position is related to the mean interdot distance (wavelength) λ via the relation $Q_{\text{max}}=2\pi/\lambda$. The peak width is approximately inversely proportional to the correlation length (ξ) of the ordered domains in a short-range order

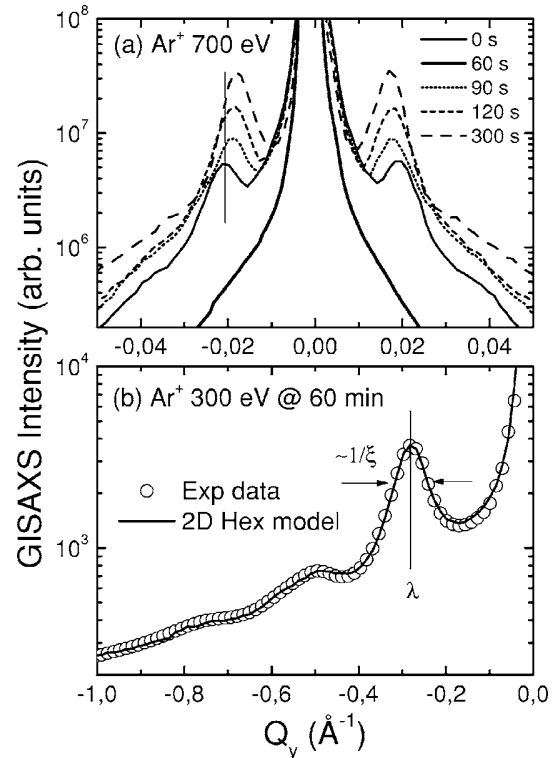


FIG. 2. (a) GISAXS scans showing the temporal evolution of nanodot pattern formation on GaSb(001) by IBS under 700 eV Ar^+ . (b) Fit of the GISAXS intensity (GaSb sputtered at 300 eV for 60 min) to the 2D hexagonal paracrystal model.

scenario. Therefore, the appearance of the correlation peaks reveals the pattern formation threshold (versus time or fluence) and the surface morphology evolution can be followed by monitoring the changes in the peak features (position and width).

Figure 2(a) shows the time evolution of a GISAXS spectrum measured sequentially during ion bombardment at 700 eV. The evolution of the spectra shows that the pattern formation occurs after a short time of beam exposure, namely, during the first minute. Also, a clear coarsening of the pattern (increase in λ with time) is evidenced by the shift of the correlation peak to lower Q_y values. Finally, the increase in the intensity and the narrowing of the correlation peak reveal the enhancement of ξ driven by the self-organization process. For quantification of λ and ξ , the GISAXS scans have been fitted with IsGISAXS using the two-dimensional (2D) hexagonal paracrystal model.¹⁹ A typical fit is shown in Fig. 2(b) for the pattern obtained after 60 min of sputtering at 300 eV, where only one side of the symmetric GISAXS curve is displayed. The fitting results for λ and the normalized correlation length (ξ/λ) are plotted in panels (a) and (b) of Fig. 3, respectively.

The same trend is found for the different ion energies, i.e., the pattern appears after a short irradiation time (few minutes), and is followed by an increase, i.e., coarsening, of λ until reaching a saturation value that scales with ion energy (as already derived from AFM data in Fig. 1). The observation of coarsening is relevant since, although coarsening has been reported in ripple formation,²⁰ the results for nanodot patterns on semiconductor surfaces are somehow controversial.^{3,12,21} Recently, we have reported a similar coarsening behavior on nanodot pattern formation on Si.¹⁵

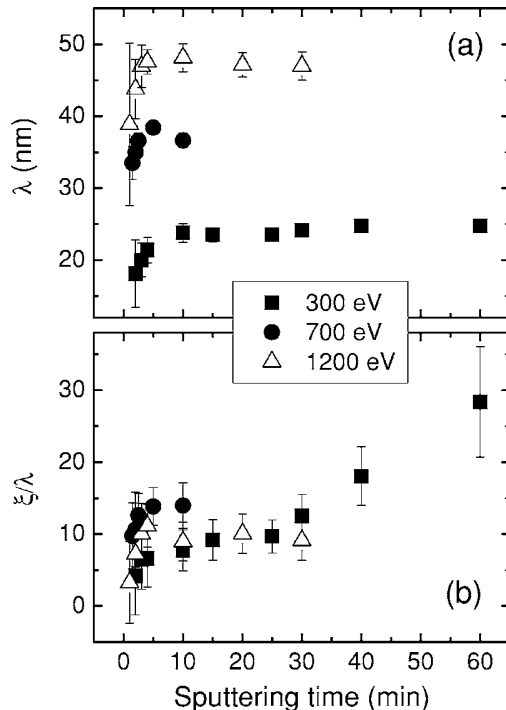


FIG. 3. Temporal evolution of the (a) wavelength λ and (b) normalized correlation length ξ/λ for nanodot patterns induced on GaSb(001) surfaces at different ion energies.

Here, the results show the same evidence of coarsening for GaSb nanodot patterns as previously reported by Facsko *et al.*³ The increase is quite small (15%), but it can be resolved unambiguously. The disagreement with previous studies on GaSb¹² may be due to the higher resolution and better sampling statistics of the GISAXS technique as compared to AFM. It is also interesting to note that this coarsening mechanism is accounted for by the recently proposed hydrodynamic model for pattern formation during IBS.¹¹ Another interesting feature extracted from Fig. 3(a) is the slower temporal evolution in the pattern formation for the lower energy. This is clearly evident in the wavelength evolution at 300 eV, reaching the saturation regime at ~ 10 min, whereas only 5 min are required for higher ion energies.

The temporal evolution of the correlation length is plotted in Fig. 3(b) for the three different ion energies. The results show an increase of the correlation length (note that ξ value is normalized to λ) for the three energies. Except at 300 eV, the degree of order reaches a saturation value. The ordering enhancement with time has been previously observed qualitatively for GaSb,¹² InP,⁴ and Si¹³ patterns by means of AFM, and only quantified by grazing incidence diffraction for Si nanodot patterns.¹⁵

The slower time evolution and the achievement of a higher degree of ordering at lower ion energy represent relevant findings in our study, both fundamental and applied. Among others effects, changing the ion energy results in different ion range, beam divergence (beam optics), and sputtering rate (SR). According to the BH model,⁷ the first issue is related with the value of λ , whereas the second may have important implications in the pattern formation.²² A relevant correlation is derived from the SR trends, since predictions from the hydrodynamic model and experimental observations in the relative time evolution of patterns induced in

Si(001) and Si(111) targets go in line with the present results.¹⁵ Here, the sputtering rate is nearly fourfold at 1200 eV with respect to 300 eV, as derived from the calculated sputtering yield by the SRIM²³ code and the measured sample current density. In analogy with the reported trends in Ref. 15, faster time evolution is induced at higher SR, i.e., higher ion energy, while the lower SR results in larger correlation length.

In conclusion, we have presented an *in situ* x-ray scattering observation of nanodot pattern formation and evolution on GaSb under low-energy IBS. It is found that the pattern appears after a few minutes, and then coarsens with time until the wavelength reaches a saturation value that scales with ion energy. An ordering enhancement is induced, and the larger correlation length is obtained for the lower ion energy. Finally, the pattern time evolution is also slower (higher crossover time for the saturation regime) at lower ion energy. The former trend is attributed to the influence of the sputtering rate on the pattern formation.

We would like to thank S. Facsko, R. Cuerno, J. García-Muñoz, M. Castro, and G. Carbone for fruitful discussions. This work has been partially supported through Grant Nos. FIS2006-12253-C06-02 and FIS2006-12253-C06-03. One of the authors (R.G.) thanks the financial support from the Spanish MEC through the “Ramón y Cajal” Program.

¹U. Valbusa, C. Boragno, and F. Buatier de Mongeot, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8153 (2002).

²J. Muñoz-García, L. Vázquez, R. Cuerno, J. A. Sánchez-García, M. Castro, and R. Gago, *Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology* (Springer, Heidelberg, 2007) (in press), arxiv:0706.2625.

³S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdert, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. L. Hartnagel, *Science* **285**, 1551 (1999).

⁴F. Frost, A. Schindler, and F. Bigl, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4116 (2000).

⁵W. L. Chan and E. Chason, *J. Appl. Phys.* **101**, 121301 (2007).

⁶M. A. Makeev, R. Cuerno, and A. L. Barabási, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **197**, 185 (2002).

⁷R. M. Bradley and J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2390 (1988).

⁸R. Cuerno and A.-L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4746 (1995).

⁹B. Kahng, H. Jeong, and A.-L. Barabási, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 805 (2001).

¹⁰S. Facsko, T. Bobek, A. Stahl, H. Kurz, and T. Dekorsy, *Phys. Rev. B* **69**, 153412 (2004).

¹¹M. Castro, R. Cuerno, L. Vázquez, and R. Gago, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016102 (2005); J. Muñoz-García, M. Castro, and R. Cuerno, *ibid.* **96**, 086101 (2006).

¹²T. Bobek, S. Facsko, H. Kurz, T. Dekorsy, M. Xu, and C. Teichert, *Phys. Rev. B* **68**, 085324 (2003).

¹³R. Gago, L. Vázquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros, and J. M. Albella, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3316 (2001).

¹⁴J. Stangl, V. Holy, and G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).

¹⁵R. Gago, L. Vázquez, O. Plantevin, T. H. Metzger, J. Muñoz-García, R. Cuerno, and M. Castro, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 233101 (2006).

¹⁶R. Gago, L. Vázquez, O. Plantevin, J. A. Sánchez-García, M. Varela, M. C. Ballesteros, J. M. Albella, and T. H. Metzger, *Phys. Rev. B* **73**, 155414 (2006).

¹⁷F. Ludwig, C. R. Eddy, O. Malis, and R. L. Headrick, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2270 (2002).

¹⁸S. Facsko, H. Kurz, and T. Dekorsy, *Phys. Rev. B* **63**, 165329 (2001).

¹⁹R. Lazzari, *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 406 (2002).

²⁰S. Habenicht and K. P. Lieb, *Phys. Rev. B* **65**, 115327 (2002).

²¹B. Ziberi, F. Frost, Th. Höche, and B. Rauschenbach, *Phys. Rev. B* **72**, 235310 (2005).

²²B. Ziberi, F. Frost, M. Tartz, H. Neumann, and B. Rauschenbach, *Thin Solid Films* **459**, 106 (2004).

²³J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985), SRIM code <http://www.srim.org>.

Troisième partie

Mise en ordre de couches minces magnétiques

Sommaire

7 Couches minces et nanoparticules FePt	51
7.1 Motivation scientifique et principaux résultats	51
7.1.1 Mise en ordre de couches minces	51
7.1.2 Nanoparticules par voie chimique	54
7.1.3 Nanoparticules par voie physique	59
7.2 Publication : <i>A. Mougin et al., J. Phys. D : Appl. Phys.</i> 43 365002 (2010)	60

7 Couches minces et nanoparticules FePt

7.1 Motivation scientifique et principaux résultats

Comment atteindre des densités ultimes d'information dans des media à stockage magnétique ? Les progrès rapides des densités d'enregistrement supportées par les médias magnétiques amènent dès maintenant à explorer des voies crédibles pour la synthèse de média à ultra-haute densité (au-delà de $200 \text{ Gbit}/\text{cm}^2$). De tels média doivent utiliser des matériaux à très fortes anisotropies magnéto-cristallines - tels que l'alliage FePt dans sa phase chimiquement ordonnée- afin de préserver la stabilité de l'aimantation en dépit des fluctuations thermiques dominantes dans les particules de dimension nanométrique (limite superparamagnétique) [White2000, Skomski2003, Bader2006].

L'élaboration des nanoparticules FePt par voie chimique permet d'une part la synthèse de quantités importantes de nanoparticules avec un bon contrôle en taille et en composition, et d'autre part un dépôt contrôlé des nanoparticules sur un substrat pour former une monocouche de nanoparticules auto-organisées. Cependant, les protocoles de synthèse ne permettent d'obtenir que des particules chimiquement désordonnées, ce qui implique un traitement en solution ou après dépôt pour obtenir la phase L_10 , à haute anisotropie magnétocristalline [Sun2000, Delalande2007]. Un recuit thermique (à 650°C) des nanoparticules déposées sur un substrat permet la formation de la phase L_10 mais entraîne la coalescence des nanoparticules : les ligands présents à leur surface sont détruits et le fort rapport surface sur volume permet la coalescence. Pour l'éviter, il faut se limiter à des températures de recuit inférieures à 400°C , qui ne permettent pas la mise en ordre chimique de l'alliage. Un moyen pour contourner cette limitation pourrait être l'irradiation ionique : des études ont précédemment conduit à une méthode de recuit assisté par irradiation par des ions helium à des films minces épitaxiés d'alliage FePt ou FePd : les lacunes introduites par une irradiation à faible énergie (30-130 keV) permettent de diminuer fortement la température requise pour une mise en ordre chimique efficace [Ravelosona2000, Ravelosona2002, Bernas2003]. On trouvera une discussion de l'utilisation des faisceaux d'ions pour la modification contrôlée des propriétés magnétiques dans [Fassbender2004, Devolder2010].

L'ambition du projet ANR CAMAIEU Contrôler l'Anisotropie Magnétique (2005-2008) (Partenaires : A. Mougin LPS, Orsay, Y. Samson, P. Reiss, R. Morel, A. Brenac, CEA Grenoble) était l'étude et la maîtrise du phénomène de mise en ordre par irradiation ionique sur films minces et sa transposition au cas des nanoparticules. Afin de s'affranchir des effets liés à la présence des ligands, nous avons étudié aussi des agrégats élaborés par pulvérisation sous ultra-vide et déposés sur différents substrats [Bansmann2005].

7.1.1 Mise en ordre de couches minces

Nous avons mené une étude sur des films minces de FePt épitaxiés de différentes épaisseurs ($e=1, 2, 3, 5, 10, 30 \text{ nm}$), déposés couche par couche (C. Beigné, A. Marty, CEA SP2M Grenoble) et irradiés avec des ions helium de 30 keV dans une gamme de fluences couvrant plusieurs ordres de grandeur de 2×10^{13} à $1.2 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ à une température de 300°C . Nous avons étudié les limites du processus : aussi bien son initiation (très faible dose) que sa suppression du fait d'un effet dominant de désordre

(haute dose). Nous avons pu ainsi mettre en évidence un effet de mise en ordre et de basculement perpendiculaire de l'aimantation pour des doses d'irradiation très faibles. En terme d'épaisseur, le processus s'avère efficace pour des films d'épaisseur inférieure à 30 nm.

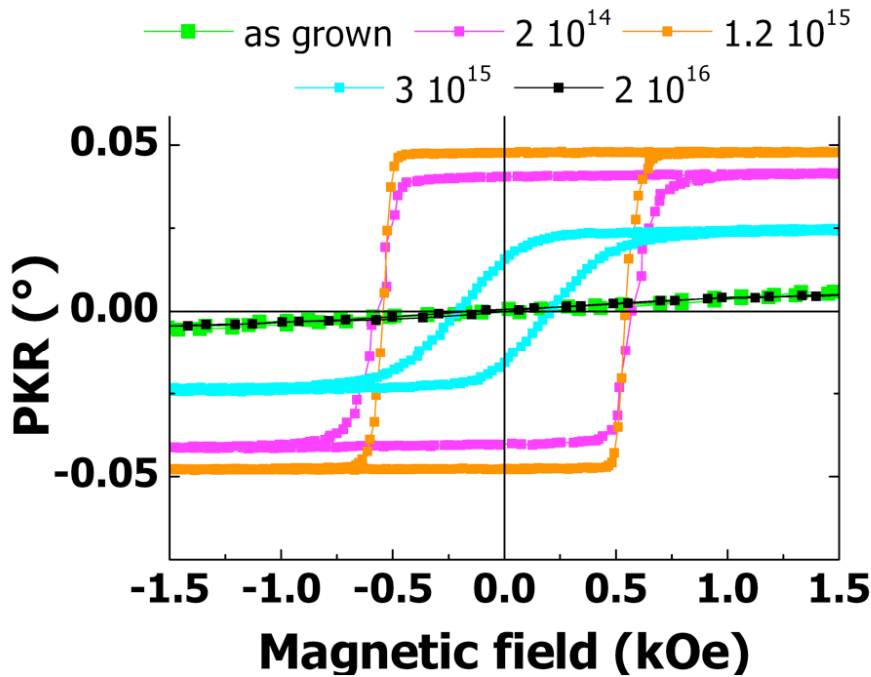


FIGURE 21 – Cycles Kerr polaires obtenus après irradiation Helium à 300°C d'une couche de 2 nm de FePt avec des fluences croissantes comme indiqué.

Comme on peut le voir sur la figure 21, les mesures de magnétométrie Kerr polaire effectuées au LPS, Orsay, (coll. A. Mougin) montrent que l'aimantation des films les plus fins (2nm) tourne en direction de la normale au plan, signature claire de l'apparition de la phase L_{10} ordonnée et d'une augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline, après irradiation avec des doses faibles à 300°C. Les couches les plus fines qui étaient initialement désordonnées montrent des cycles rémanents à 100% après irradiation sous faibles doses ($2 \times 10^{14} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ pour 2 nm). Au delà d'une certaine dose, l'irradiation conduit à une re-diminution de l'anisotropie et l'aimantation bascule de nouveau en direction du plan. Nous avons montré aussi que le facteur de qualité des couches les plus épaisses (30 nm) augmente de manière significative avec la dose sans jamais être suffisamment grand pour induire une rémanence complète comme on peut le voir sur la figure 22. Comme on peut le voir sur la figure 23, l'apparition de la raie de sur-structure (001) après irradiation signe l'apparition de la mise en ordre chimique du matériau. Nous avons ensuite testé l'effet d'un recuit seul, modéré (300°C), tel que celui que nous effectuons pendant l'irradiation, sur les couches de faibles épaisseurs (5 nm). Ce recuit seul ne conduit à aucune modification des propriétés magnétiques de la couche alors que des irradiations additionnelles à 300°C mettent de nouveau en évidence un durcissement magnétique. Le champ coercitif augmente progressivement et des queues de saturation subsistent (cycle non parfaitement carré).

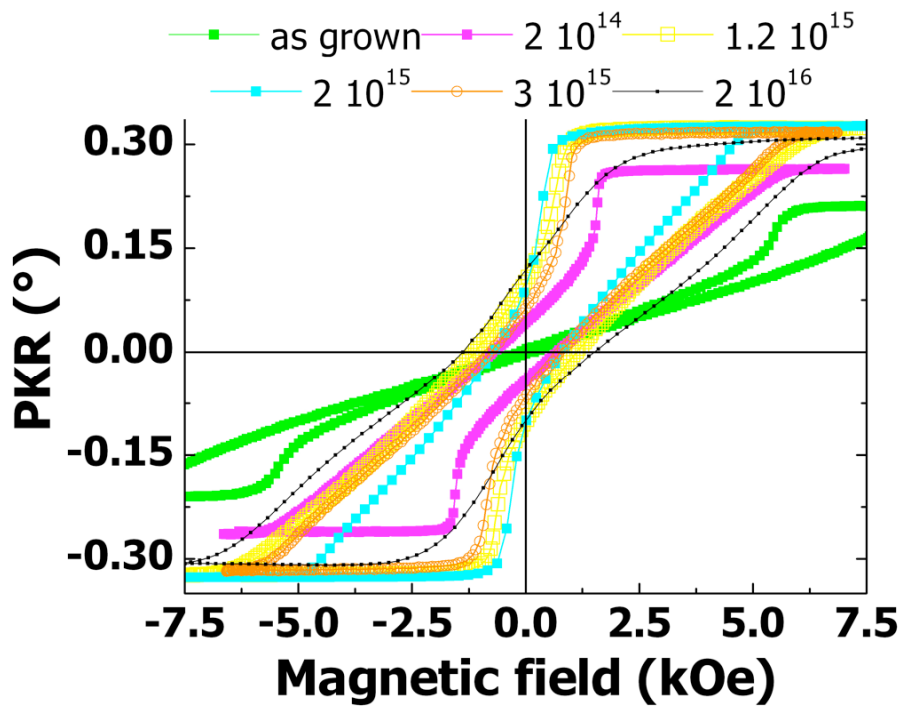


FIGURE 22 – Cycles Kerr polaires obtenus après irradiation Helium à 300°C d'une couche de 30 nm de FePt avec des fluences croissantes comme indiqué.

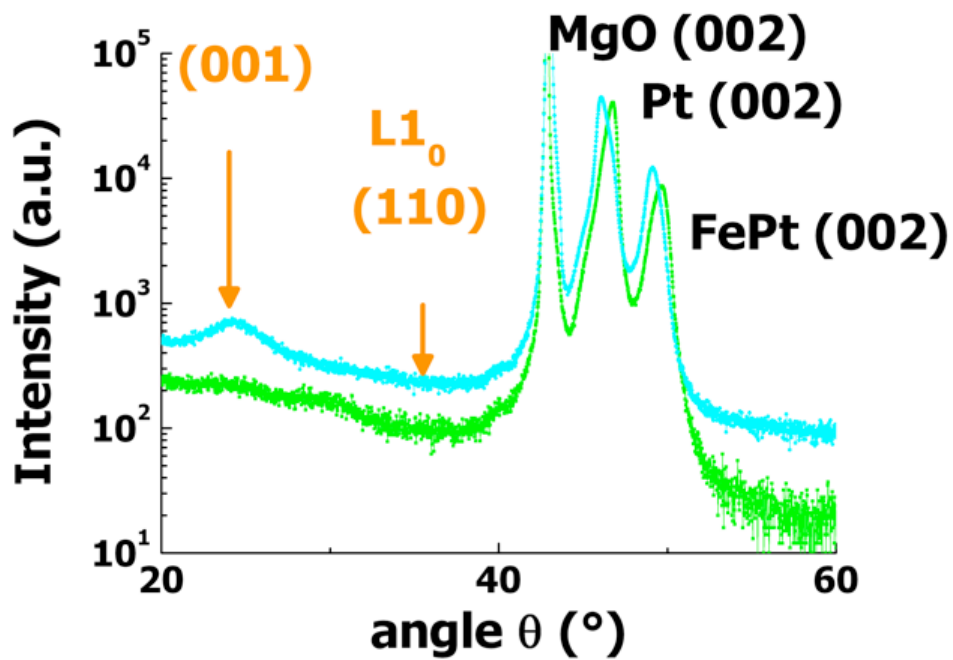


FIGURE 23 – Spectres de diffraction des RX avant (vert) et après (bleu) irradiation Helium d'une couche mince de 30 nm de FePt.

7.1.2 Nanoparticules par voie chimique

Dans le cadre du projet ANR, le partenaire CEA/SprAM (M. Delalande, V. Monnet, P. Reiss, Y. Samson, CEA Grenoble) a développé une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules (NP) de FePt. Cette voie permet d'obtenir des NPs homogènes et de composition 50%Fe-50%Pt avec des tailles comprises entre 3.5 nm et 16 nm [Monnier2008], contrairement à la synthèse classique qui conduit à une structure de type « cœur-coquille », avec une surface enrichie en fer et une composition interne de 30%Fe-70%Pt [Delalande2007]. Afin d'éviter la coalescence des NPs lors du recuit nécessaire pour l'obtention de la phase L_{10} , les NPs ont été incorporées dans une matrice de sel (NaCl). Ces recuits ont permis d'obtenir des NPs (4 et 14 nm) de structure cristalline L_{10} ferromagnétiques à température ambiante.

Comme on l'a vu plus haut, dans le cas des films minces épitaxiés d'alliage FePt ou FePd les lacunes introduites par irradiation à faible énergie permettent de diminuer fortement la température requise pour une mise en ordre chimique efficace. Afin de promouvoir la mise en ordre des nanoparticules, nous avons appliqué cette méthode à une couche (50 nm) de NP déposées sur un substrat Si. Nous avons observé au MET au CSNSM des NP issues des différentes synthèses et que nous avons préalablement irradiées sur grille de microscopie. Pour les nanoparticules de type « cœur-coquille » obtenues par voie chimique, nous avons observé une coalescence des NP comme on peut le voir sur la figure 24 pour une irradiation à une fluence de $4 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ à 350°C . Par contre, ce phénomène n'est pas observé sur les NPs de type « synthèse nitrile », qui sont beaucoup plus homogènes en composition (voir figure 25).

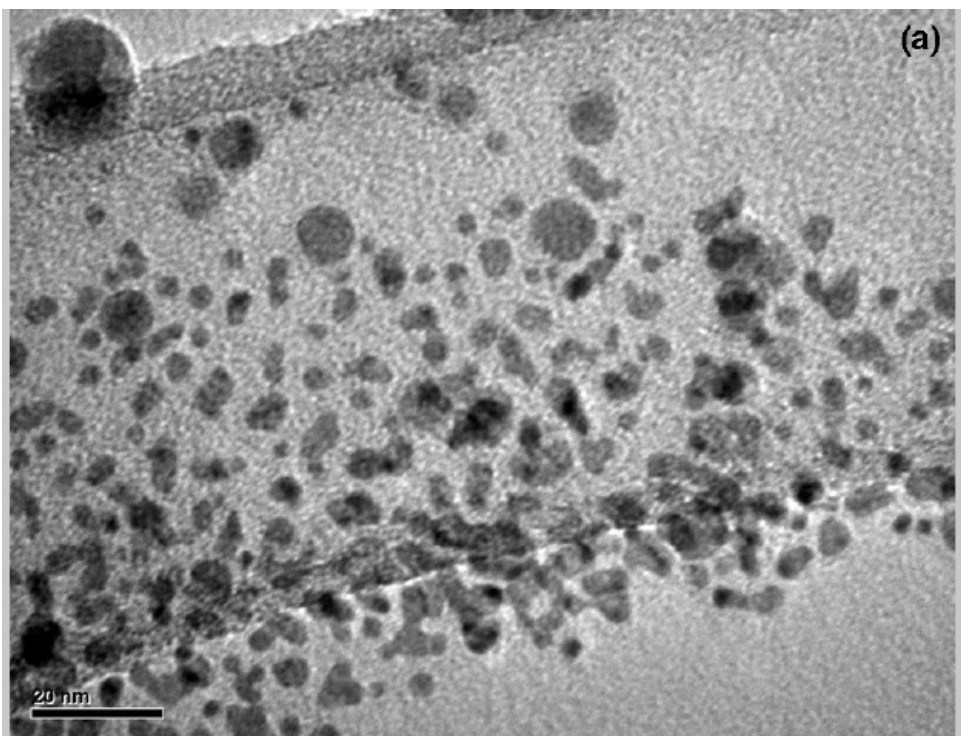


FIGURE 24 – Image MET de NP FePt « cœur-coquille » irradiées à une fluence de $4 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ à une température de 350°C .

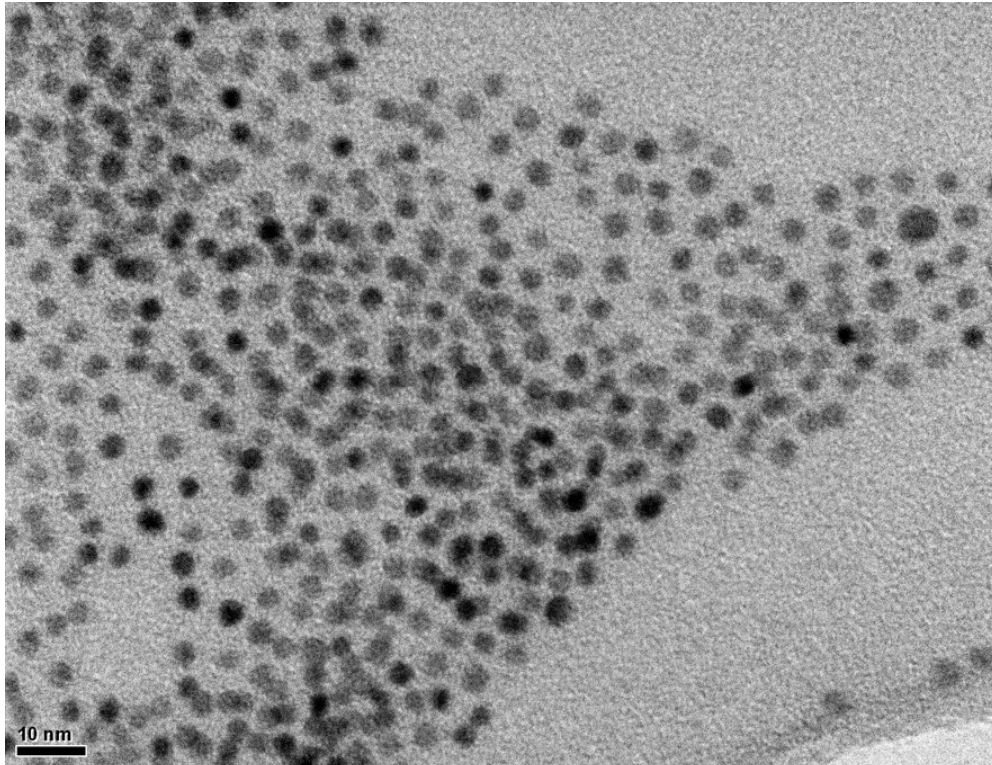


FIGURE 25 – Image MET de NP FePt de type « synthèse nitrile » irradiées à une fluence de $4 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ à une température de 350°C .

Nous avons mesuré les spectres de diffraction des RX (figure 26) pour suivre l'évolution structurale des particules sous irradiation. Comme on peut le voir sur la figure 27, nous observons une diminution du paramètre de maille pour une dose d'irradiation supérieure à $2 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$. Cette évolution peut être attribuée à un enrichissement en fer du coeur cristallin (le paramètre de maille de 50%Fe-50%Pt en volume est de 3.84 \AA). On observe aussi un accroissement très modéré de la taille de cristallite, qui confirme l'absence de coalescence des nanoparticules. Les mesures magnétiques témoignent d'un accroissement important de la température de blocage, comme on peut le voir figure 28, que nous pouvons dès lors associer à un accroissement de l'anisotropie magnétique. Ces résultats confirment que sur les NPs de type "synthèse nitrile" l'augmentation observée de la température de blocage doit être reliée à la présence d'un ordre chimique au moins partiel. L'augmentation d'anisotropie magnéto-cristalline n'est toutefois pas suffisante pour décaler la limite super-paramagnétique au-delà de la température ambiante. En utilisant la relation $K_u V = kT_b$, on peut déduire de la valeur de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline, une mise en ordre partielle d'environ 10% du volume des nanoparticules pour des tailles de particules d'environ 3.5 nm et des températures de blocage inférieures à 100 K (de l'ordre de 80 K pour une fluence de $4 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$).

Nous pouvons en conclure une différence importante de comportement vis à vis de l'irradiation entre les films minces et les nanoparticules. Comme observé par effet Kerr magnéto-optique (MOKE), contrairement aux NPs le mécanisme de mise en ordre par irradiation ionique est extrêmement efficace pour des doses très faibles d'irradiation sur les films les plus minces. Par contre, en ce qui concerne l'irradiation des nanoparticules,

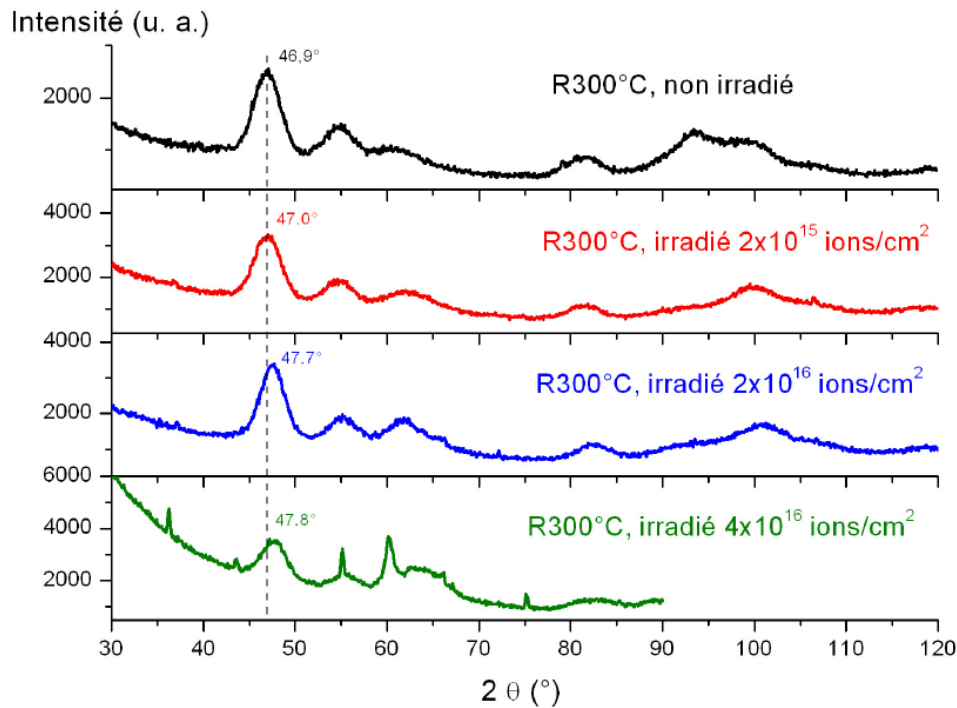


FIGURE 26 – Spectres de diffraction des RX obtenus sur des couches de nanoparticules irradiées à 300°C avec des ions Helium de 30 keV pour différentes fluences comme indiqué sur le graphe.

les effets sont faibles : les modifications de propriétés magnétiques sont dues à la coalescence dans le cas des NP « cœur-coquille », alors qu'une mise en ordre de moins de 10% est probablement à l'œuvre dans les NP de synthèse nitrile pour les fluences les plus élevées. On peut attribuer cette différence de comportement entre les NP et les films minces à la présence de surfaces libres beaucoup plus grandes dans le cas des NP, ce qui entraîne une efficacité beaucoup plus faible pour les mécanismes d'échanges de paires à l'origine de la mise en ordre lors de la diffusion des lacunes dans le cristal [Bernas2003].

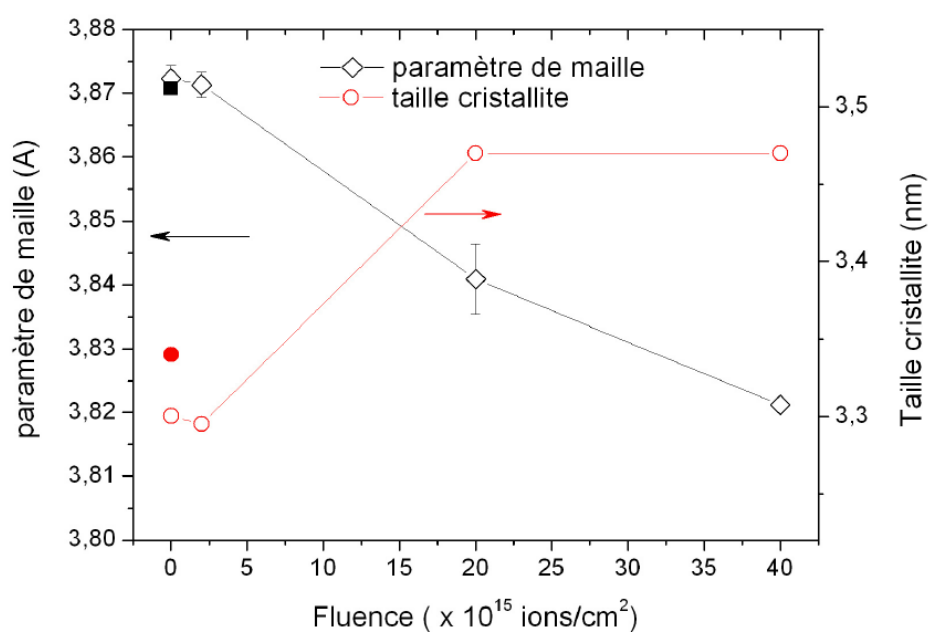


FIGURE 27 – Paramètre de maille et taille moyenne de cristallite déduits des spectres de diffraction des RX en fonction de la fluence d’irradiation.

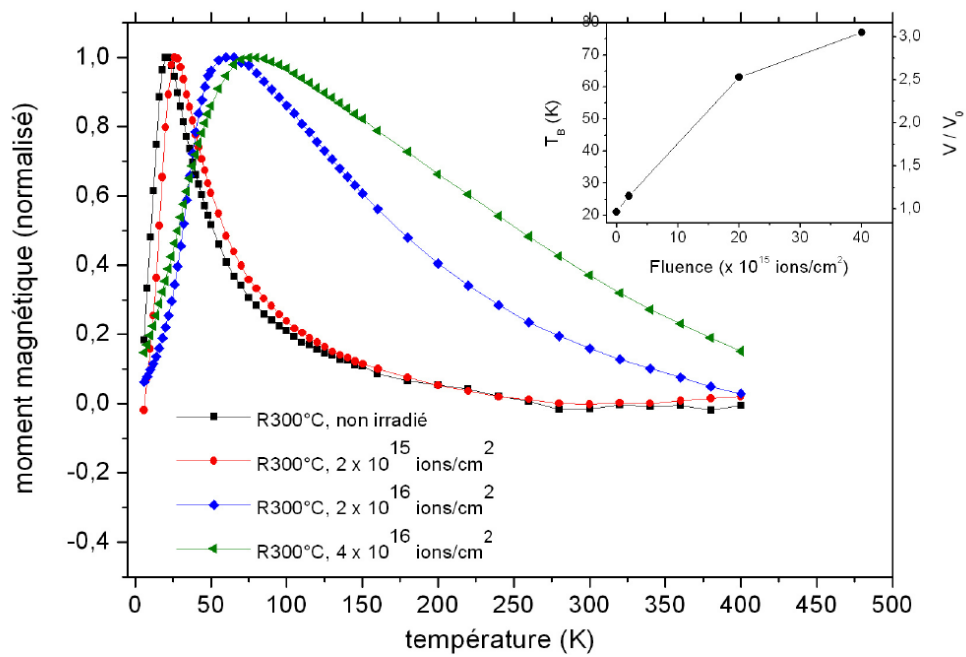


FIGURE 28 – Mesures d'aimantation ZFC-FC sur des couches de nanoparticules irradiées à 300°C avec des ions Helium de 30 keV pour différentes fluences comme indiqué sur le graphe. En insert, on a représenté la température de blocage en fonction de la fluence d'irradiation.

7.1.3 Nanoparticules par voie physique

Une autre voie de synthèse, avec une source d'agrégats sous ultra-vide (Robert Morel et Ariel Brenac au CEA/SP2M, Grenoble), a été explorée pour réaliser des dépôts de nanoparticules sans précurseur organique. Ces nanoparticules s'avèrent très stables et sont très peu affectées par recuit ou par irradiation, probablement du fait de leur structure icosaédrique [Dmitrieva2007, Järvi2007, Järvi2009]. Pour des agrégats de CoPt de 4 nm de diamètre, les irradiations à 300 °C aux doses de 2×10^{15} , 4×10^{16} et $10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ne modifient pas sensiblement la température de blocage superparamagnétique : elle reste aux alentours de 150 K (voir figure 29). Nous avons estimé l'anisotropie magnétique de l'ordre de $1.3 \times 10^{17} \text{ erg}/\text{cm}^3$, soit 25% de celle de l'alliage ordonné. Celle-ci est assez grande mais n'est pas modifiée par l'irradiation.

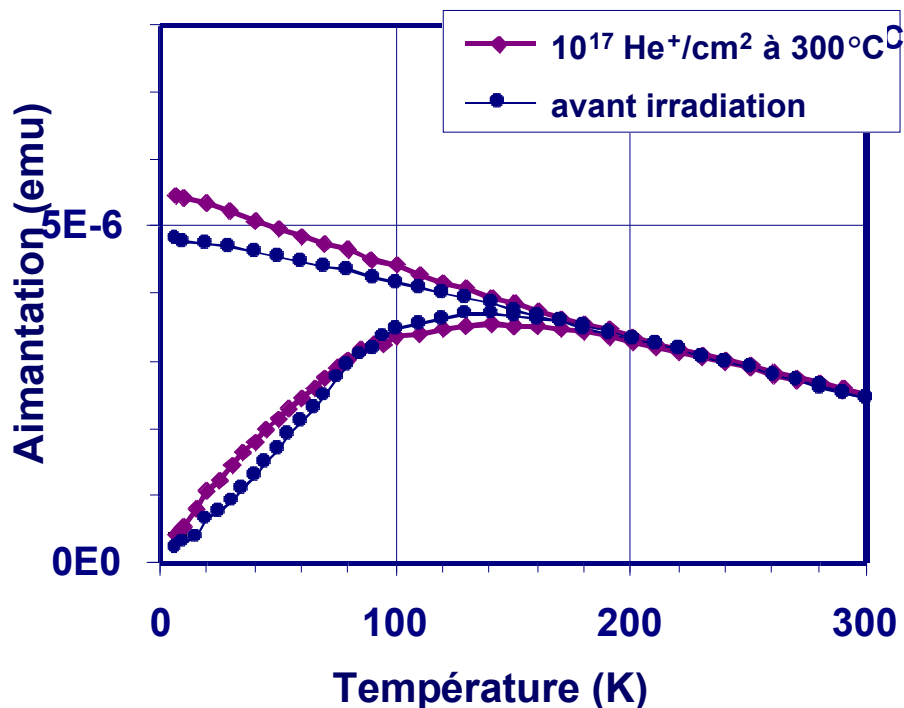


FIGURE 29 – Mesures d'aimantation ZFC-FC sur une couche de nanoparticules irradiées à 300°C avec des ions Helium de 30 keV pour une fluence de $10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$.

Outre les résultats sur CoPt, le partenaire CEA/SP2M a également produit des agrégats de CoPt de diamètre 6.4 nm, en présence de 10% d'azote (sur la base de publications qui mentionnent une transformation plus facile vers la structure L_10 lorsque les agrégats croissent en présence de ce gaz). Les agrégats ont une température de blocage faible, de 40 K, qui monte à 200 K (± 20 K) après recuit à 300 °C. L'irradiation à 300 °C ne permet pas non plus d'augmenter cette température pour ce type de nanoparticules. Malheureusement, il nous faut conclure que les nanoparticules de CoPt, en tous cas les particules icosaédriques obtenues par voie physique, sont extrêmement résistantes à l'irradiation et même aux recuits jusqu'à 700°C : la transition vers la phase ordonnée n'a pas lieu. Ce résultat a également été observé par d'autres groupes. Il semble que les contraintes inhérentes à la structure icosaédrique bloquent la diffusion des lacunes.

L'insertion d'azote dans le réseau CoPt est une méthode alternative à l'irradiation pour créer des lacunes lors de la diffusion pendant un recuit, mais cela ne permet toujours pas une mise en ordre suffisante pour dépasser la limite super-paramagnétique à température ambiante.

7.2 Publication : *A. Mougin et al., J. Phys. D : Appl. Phys.* 43 365002 (2010)

A. Mougin, J. Ferré, O. Plantevin, H. Cruguel, F. Fortuna, H. Bernas, A. Marty, C. Beigné, Y. Samson, *Magnetic reversal in ion-irradiated FePt thin films*, J. Phys. D : Appl. Phys. **43** 365002 (2010)

Magnetic reversal in ion-irradiated FePt thin films

A Mougin¹, J Ferré¹, O Plantevin², H Cruguel², F Fortuna², H Bernas²,
A Marty³, C Beigné³ and Y Samson³

¹ Laboratoire de Physique des Solides, Univ. Paris-Sud, UMR CNRS 8502, 91405 Orsay Cedex, France

² Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, Univ. Paris-Sud, UMR CNRS-IN2P3 8609, 91405 Orsay Cedex France

³ CEA Grenoble, INAC/SP2M, 38054 Grenoble, France

E-mail: mougin@lps.u-psud.fr

Received 20 May 2010, in final form 5 July 2010

Published 24 August 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysD/43/365002

Abstract

Previous work on ion irradiation control of FePt thin film magnetic anisotropy is extended to ultrathin films (2–10 nm). The effects of 30 keV He ion irradiation on the magnetic properties are explored as a function of ion fluence and film thickness. Depending on their growth conditions, the thinnest films exhibit different magnetic properties. Although this affects their final magnetic behaviour, we show that after irradiation at 300 °C the easy magnetization axis may rotate entirely from in-plane to out-of-plane at very low fluences, e.g. 2×10^{13} He⁺ cm⁻² on 5 nm thick film. This demonstrates the extreme sensitivity of the magnetic anisotropy to ion-induced local L1₀ ordering. Under these conditions, ultrathin films may exhibit perfectly square hysteresis loops with 100% remanent magnetization and low coercivity.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The use of irradiation with low-mass (He) ions at keV energies allows excellent control over the magnetic properties of magnetic thin films or multilayers [1–5]. As detailed in [2], the low interaction cross-sections and very low (eV scale) energy transfers lead to an absence of damage cascade effects and to a linear fluence-dependent accumulation of individual, very short-range atomic displacements, inducing easily controlled modifications in the atomic short-range order, notably at multilayer interfaces; these parameters also control film (or multilayer) strain relaxation [6]. In samples such as ultrathin Co/Pt multilayers, these structural modifications affect the interface component of the magnetic anisotropy, leading to its control in direction and amplitude. This effect was used to perform magnetic patterning at sub-50 nm resolution without affecting the surface roughness [2, 5, 7]. It was also used to control thin film exchange bias effects [1, 3].

Another application of the low ion mass irradiation was the control of phase changes in thin film alloy structures [8, 9]. In the case of FePt and FePd equiatomic alloy films, the magnetocrystalline anisotropy (MA) is related to the degree of chemical order in the alloy [10–12]: the largest

anisotropy is obtained for the so-called L1₀ (fct) phase with alternate Fe and Pt (or Pd) atomic layers along the (001) direction, whereas the pristine films display a A₁ (fcc) structure with Fe and Pt (Pd) randomly occupying all sites. In the case where keV He ion irradiation-induced displacements were combined with sufficient *in situ* heating, a significant reduction in the A₁–L1₀ phase transformation temperature was observed (300 °C instead of $\simeq 670$ °C). This is advantageous for applications, but insufficient since the ordering may occur along any one of the three energetically equivalent (100) axes. In order to select a single one of the latter (the perpendicular one), we grew our films by molecular beam epitaxy (MBE) via alternate atomic layer-by-layer deposition at room temperature [8]. This led to pristine films with enough initial directional short-range order (DSRO) to impact on the final structure after irradiation-induced ordering. As evidenced by the structural and magnetic properties and supported by Monte Carlo simulations, the ordering then occurs solely along the quadratic *c*-axis, perpendicular to the film surface, i.e. along a single variant. In contrast to temperature-dependent ordering, the irradiation-induced ordering kinetics are entirely due to the action of successive single vacancies. These vacancies allow pairwise exchanges and the driving force for

ordering is the energy gained by maximizing the number of Fe–Pd (or Pt) bonds. Thus, the number of vacancies (hence the irradiation fluence) required to order the alloy should diminish as the film thickness is reduced. In counterpart, our Monte Carlo simulations, which showed reasonable agreement with the experimental ordering rate, assumed the vacancy lifetime to be limited by capture at surfaces or interfaces. This work was mostly performed on films whose thickness was typically 50 nm, i.e. such that the influence of the first atomic layers could be neglected. However, easier vacancies escape may decrease the efficiency of the irradiation in ultrathin films or nanoparticles.

Would these rather simple conclusions be valid if the irradiation method were applied to ultrathin films (at and below 10 nm)? This raises two questions: (i) under appropriate ion beam conditions, is the rate of pairwise exchanges high enough to induce ordering at significantly lower fluences in thinner films? and (ii) as previously shown in detail [13, 14], the growth mechanism and hence the film morphology evolve significantly in the initial stages of film growth—up to about twenty atomic layers, and this drastically affects their magnetic properties and one may ask how this will affect their response to irradiation. The purpose of this work was to evaluate the interaction of these two very different effects, and to determine whether the ion beam ordering mechanism was still operative down to the thinnest available films. Although the magnetic properties of the thinnest pristine films are significantly affected by growth conditions, we find that L1₀ ordering definitely occurred after ion irradiation at very low fluences in the 10 nm (or thinner) films. Direct structural measurements via x-ray diffraction (XRD) were out of reach in the thickness range of our samples, but magneto-optical Kerr effect (MOKE) sensitivity allowed us to deduce information on ordering and to determine the influence of the irradiation process on magnetic properties such as the hysteresis loop and the domain pattern.

2. Theory for understanding thin film magnetism

In order to clarify the discussion below, we briefly recall the various contributions to thin film magnetic properties. The total energy is the sum of the Zeeman energy E_H in the presence of an external magnetic field H , the demagnetizing energy E_D (which increases as the square of the saturation magnetization M_S but also as the thickness t), the anisotropy energy (proportional to the MA constant K_u) and the exchange energy (proportional to the exchange constant A). A dimensionless indicator describing the anisotropy strength of thin films is the quality factor Q given by equation (1), which is the ratio between the anisotropy and the magnetostatic demagnetizing energy:

$$Q = \frac{K_u}{2\pi M_S^2}. \quad (1)$$

As long as Q is smaller than 1, the demagnetizing energy being larger than the anisotropy energy, the magnetization lies in the sample plane. When Q is larger than 1, the layer magnetization is out-of-plane. The value of Q is a relevant parameter to signal equilibrium domain configurations and

hysteresis loops in out-of-plane magnetized samples. In such systems, the long range demagnetizing field tends to impose small domains of opposite magnetization [15]. Domain formation reduces the demagnetizing energy. On the other hand, the wall energy (directly obtained from the exchange and anisotropy energies) has to be taken into account. Finally, the energy minimum is obtained for a periodic domain pattern. Consequently, polar hysteresis loops of such systems are elongated with some opening at high field, signalling that a large perpendicular magnetic anisotropy coexists with a low remanent magnetization. In cobalt epitaxial thin films, a complete analysis as a function of thickness was published in [16].

Consider a stripe domain structure in a film where the easy axis is perpendicular to the surface, as described by Kooy and Enz [17]. They assumed that the domain structure was composed of straight domains where the magnetization is parallel (width d_\uparrow) or antiparallel (width d_\downarrow) to the external magnetic field H applied perpendicularly to the sample plane. The demagnetizing field and the (180° Bloch-type) domain walls were also assumed to be perpendicular to the surface. Forming domain walls costs an energy E_W , given by equation (2). It enters the wall-surface energy σ_W that directly reflects the competition between anisotropy and exchange:

$$E_W = \sigma_W \times \frac{2t}{(d_\uparrow + d_\downarrow)} \quad \text{with } \sigma_W = 4\sqrt{AK_u}. \quad (2)$$

The Zeeman energy is simply given by equation (3) as a function of the remanent magnetization M :

$$E_H = -tHM \quad \text{with } M = M_S \frac{(d_\uparrow - d_\downarrow)}{(d_\uparrow + d_\downarrow)}. \quad (3)$$

The demagnetizing energy of the stripes configuration can be written (equation (4)) in terms of the remanent magnetization and of a geometrical perpendicular demagnetizing factor $N_\perp(M)$:

$$E_D = 2\pi t N_\perp M_S^2. \quad (4)$$

The demagnetizing factor N_\perp , taking into account the magnetic charges of the opposite surfaces [17] is mainly determined by the ratio $(M/M_S)^2$ (equation (5)). It is corrected by a converging series of terms weighted by the ratio $t/(d_\uparrow + d_\downarrow)$ between the film thickness and the domain size:

$$\begin{aligned} N_\perp = & \left(\frac{M}{M_S}\right)^2 + \frac{8}{\pi^3} \frac{d_\uparrow + d_\downarrow}{t} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \sin^2 \left(\frac{n\pi}{2} \left(1 + \frac{M}{M_S}\right) \right) \\ & \cdot \left[\sinh \left(n\pi \frac{t}{d_\uparrow + d_\downarrow} \sqrt{\frac{Q+1}{Q}} \right) \right] \\ & \times \left[\sinh \left(n\pi \frac{t}{d_\uparrow + d_\downarrow} \sqrt{\frac{Q+1}{Q}} \right) \right] \\ & + \sqrt{\frac{Q+1}{Q}} \cosh \left(n\pi \frac{t}{d_\uparrow + d_\downarrow} \sqrt{\frac{Q+1}{Q}} \right) \Big]^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Note that equation (5) is strictly valid and quantitative only when the domain wall width is far smaller than the

film thickness t . For lower thickness an extended form can be used [18] that confirms the dominant role of the dipolar length and validates the use of equation (5) for qualitative discussion. The equilibrium domain size is expressed by minimizing the total energy with respect to the domain period and the reduced magnetization, assuming the domain structure remains unchanged; the field behaviour is reflected by the hysteresis loops.

The basic equations derived from the competition between the different energy terms guide the understanding of nanostructure magnetism. They successfully describe the behaviour of cobalt [16], FePd [13, 19] and FePt [20] films of different thicknesses and anisotropy constants.

3. Sample properties, preparation and experimental techniques

Previously, layers of chemically ordered FePd alloys have been investigated [13, 14, 19]. They exhibited a strong perpendicular MA with a ratio of the magnetic anisotropy to the magnetostatic energy well above 1. Magnetic force microscopy images demonstrated that the magnetic configuration exhibited dramatic changes: as the thickness of these FePd layers decreased from 30 to 5 nm, small (60 nm domain size) highly interconnected stripes were first observed, that turned into a complicated pattern mixing large stripes (600 nm) and sometimes bubbles (200 nm) [19]. The corresponding hysteresis loops were elongated for large thickness with a large saturation field whereas they exhibited a significant remanence and coercivity for thinner films. As the thickness of the layer increases, the domains' equilibrium size decreases. In 10 nm films of FePt with a saturation magnetization of 720 emu cm^{-3} , a value of $5 \times 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$ for the anisotropy constant led to a calculated period of 50 nm in the demagnetized state whereas a value of about 10^7 erg cm^{-3} led to a period of 200 nm [20]. Due to the reduced thickness and magnetization, the measured polar hysteresis loops of such films had an almost total remanence. In such FePt (FePd) films, chemical ordering tunes the anisotropy constant and hence, in principle, the subsequent domain pattern.

As shown by equation (5), increasing the anisotropy or thickness enhances the domain wall energy; hence, the smaller the number of domain walls, the larger the domains and the larger the demagnetizing factor. If the domain pattern is not conserved but converted into a large single domain, the demagnetizing factor N_{\perp} is equal to 1 and films exhibit square and remanent hysteresis loops ($(M/M_S) = 1$). Since there is no wall anymore, the film energy is reduced to the Zeeman and the effective anisotropy energy, as expressed by equation (6):

$$E = K_{\text{eff}} \sin^2 \theta - M_S H \cos(\pi/2 - \theta - \alpha)$$

$$\text{with } K_{\text{eff}} = K_u - 2\pi M_S^2, \quad (6)$$

where θ (respectively $\pi/2 - \alpha$) is the angle of the magnetization (respectively the field H) relative to the normal of the film and K_{eff} is the effective anisotropy constant, which merges the MA and demagnetizing energy. Equation (6) relates the field to the magnetization orientation (as long the sample

remains single domain) and is used for adjusting anisotropy experiments [21].

Our samples were prepared by the technique described in [13, 22, 23]. MBE was performed on a 40 nm thick Pt(001) buffer layer epitaxially grown on a 2 nm seed layer of Cr deposited on the MgO(001) substrate and annealed at $\sim 500^\circ$ to smooth the surface. FePt films of thicknesses of 2, 3, 5, 10 and 30 nm were prepared by alternate mono-atomic layer deposition at room temperature. The films were irradiated with 30 keV He⁺ ions at fluences between 2×10^{13} and $1.2 \times 10^{17} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$ at a temperature $T = 300^\circ\text{C}$. In order to avoid uncontrolled heating by the incoming beam, ion currents were kept below about $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$. In practice, irradiation was done in an additive way, each fluence being added to the previous one. In most cases, part of the sample was protected from additional irradiation so that a reference could be preserved. The standard MOKE in-field hysteresis loops were obtained using a $\lambda = 633 \text{ nm}$ laser, mostly with the magnetic field H applied perpendicularly to the sample plane, i.e. in the polar geometry, PMOKE. The polar Kerr rotation (PKR) measured as a function of the applied field H was thus proportional to the magnetization out-of-plane component M_{\perp} . Magnetic anisotropy measurements were also performed: in samples with perpendicular anisotropy, the field was applied at a small angle from the film plane to drive a coherent rotation of the magnetization, monitored by PMOKE [21] and the effective anisotropy fields are deduced from the adjustment of the field-induced reversible part of the $M_{\perp}(H)$ curve. For films with an in-plane (and negative) anisotropy, the anisotropy field is simply determined from the onset of the saturation behaviour of $M_{\perp}(H)$ in an applied perpendicular field. This is of course correct only if the loops are closed, and can lead to applied fields above 10 kOe, especially for the thinnest films.

Magnetic domain patterns and remanent hysteresis loops were obtained from polar MOKE microscopy [4]. In this imaging technique, after saturating the sample, magnetic field pulses were applied to trigger the magnetization reversal but cancelled when collecting the MO signal on a CCD camera. Different states of the reversal process, frozen after switching the field off, were observed in this way. When the domain features were smaller than our resolution of about 400 nm, polar remanent (after zeroing the magnetic field) hysteresis loops were obtained from the magneto-optic intensity for different H values.

4. Experimental results

Firstly, a comparison of standard polar Kerr hysteresis loops obtained before (figure 1(a)) and after (figure 1(b)) irradiation at 300°C of as-grown FePt films by an ion fluence of $2 \times 10^{14} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$ shows that the previously observed perpendicular anisotropy increase due to irradiation also holds for much thinner films [8]. For films of thickness 10 nm or below, they clearly provide a signature of the L1₀ phase transformation under irradiation. The fluence required to rotate the anisotropy is far lower in these thinner films than in the 40–50 nm films of [8]. These results are significant, and the

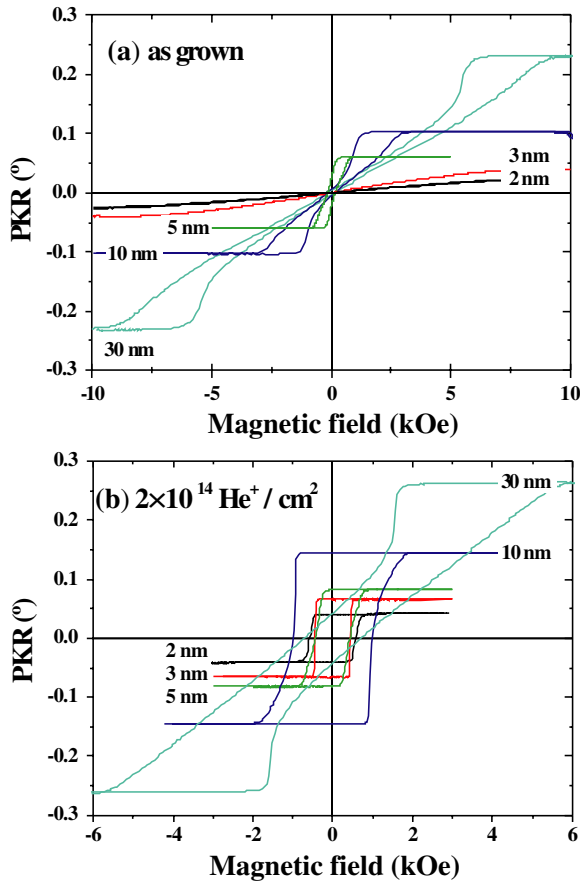


Figure 1. PMOKE magnetic hysteresis loops of FePt films of increasing thickness, as noted in (a) As grown. (b) After irradiation with $2 \times 10^{14} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$ at 300°C . (Colour online.)

hysteresis cycle shapes warrant detailed investigation, reported below.

The thinnest as-grown films exhibit an in-plane magnetic anisotropy, as evidenced by the slow field dependence of the $M_{\perp}(H)$ signal. The loops saturate above (respectively around) 10 kOe for $t_{\text{FePt}} = 2 \text{ nm}$ (respectively 3 nm). The 5 nm pristine film has an intermediate behaviour. The partly elongated shape of its hysteresis loop shows that the sample is not homogeneously perpendicularly magnetized at $H = 0$. No domains could be seen in this as-grown film by PMOKE microscopy, but a square remanent hysteresis loop (not shown) was reconstructed from the PMOKE microscopy intensity, differing from the one obtained in field. This difference between remanent and in-field hysteresis loops can mean either that (i) some regions of this sample (beyond our optical resolution) exhibit out-of-plane and remanent magnetization whereas others are perpendicular without remanence or (ii) this sample is single domain with tilted magnetization, combining two components: reversible tilted and remanent out-of-plane. Thicker films ($t = 10\text{--}30 \text{ nm}$) exhibit hysteresis loop characteristics of out-of plane magnetic anisotropy but with a domain pattern consisting in stripes at zero field [17], in agreement with [16, 19]. The PKR increases as the film thickness and saturates in the thickest films.

After irradiation, for all thicknesses, a most striking feature—besides the anisotropy evolution—is the reduction

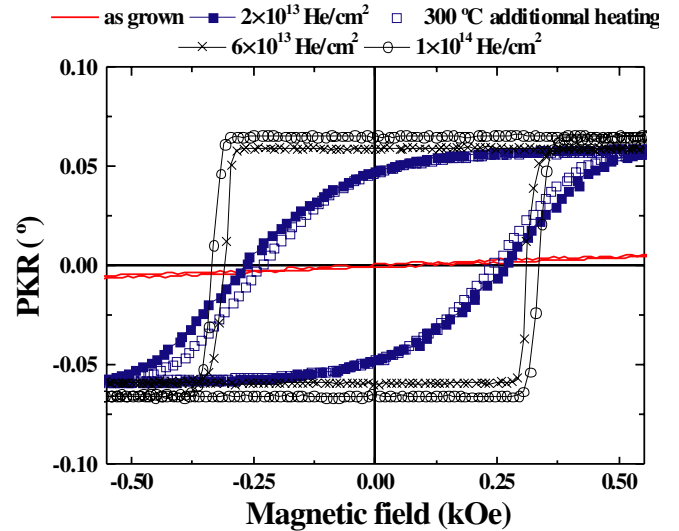


Figure 2. PMOKE magnetic hysteresis loops of a $t_{\text{FePt}} = 3 \text{ nm}$ film after irradiation with increasing fluences up to $10^{14} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$ at 300°C . For comparison, the hysteresis obtained on a part of the sample protected from the irradiation stage between 2 and $6 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$ but heated at 300°C is reported. (Colour online.)

between the difference in coercive and of reversal field. For $t = 30 \text{ nm}$, the reversal field drops from 5.8 kOe after growth to 1.7 kOe after irradiation with $2 \times 10^{14} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$; the coercive field increases to about 600 Oe under ion irradiation but the remanent magnetization is still at about 20% of the saturation value. In thinner films, the nucleation field decreases further and even equals the coercive field for the thinnest films. The latter ($t = 2, 3, 5, 10 \text{ nm}$) exhibit then a square and fully remanent polar loop. The coercive fields are weak, around 500 Oe for $t = 2\text{--}5 \text{ nm}$ and about 1 kOe for $t = 10 \text{ nm}$ whereas it is about 3 or 4 times larger in thermally ordered samples of the same thickness [20]. In addition, the PMOKE value at saturation increases rapidly (a factor of 80% between $D = 0$ and $2 \times 10^{14} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$) and saturates progressively for higher fluences. This huge MO effect is known as a signature of partial chemical ordering, obtained here by ion irradiation [12].

An investigation of the irradiation-induced MA transition from in-plane to out-of-plane was performed on the thinnest films. Figure 2 shows in-field polar hysteresis loops of the $t_{\text{FePt}} = 3 \text{ nm}$ film for fluences increasing from 2×10^{13} up to $10^{14} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$. The initially in-plane magnetic anisotropy is drastically modified by an irradiation fluence as low as $2 \times 10^{13} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$, which leads to an open out-of-plane polar hysteresis. During the next irradiation stage, part of the film was heated to the same temperature (300°C) but protected from ion irradiation in order to monitor any influence of the heating alone on the magnetic properties. The hysteresis loop of the latter area was indeed identical to that of the sample irradiated with a fluence of $2 \times 10^{13} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$ (empty and full squares, figure 2) whereas the further irradiated area ($6 \times 10^{13} \text{ He}^+ \text{ ions cm}^{-2}$) exhibited a fully remanent hysteresis loop. This confirms the possibility of improving the chemical order using very low fluence heating at moderate temperature, whereas heating alone is inefficient.

However, the in-plane to out-of-plane transition is affected by the initial film growth features. This is evidenced by a

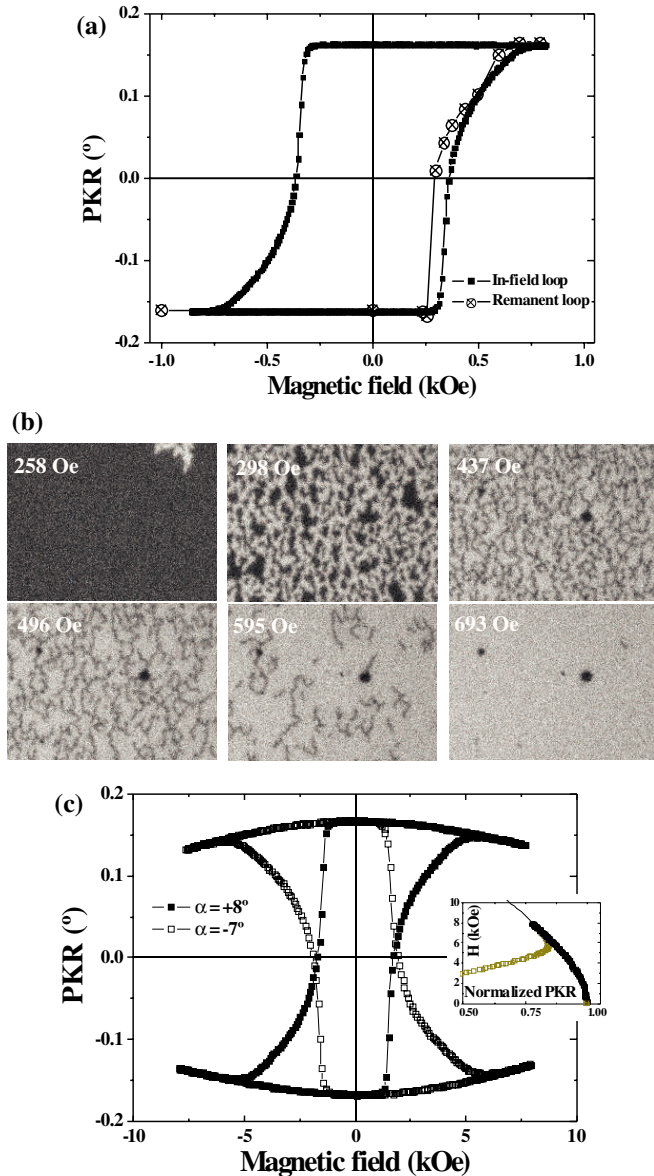


Figure 3. For a $t_{\text{FePt}} = 5$ nm film after irradiation with 2×10^{13} He^+ ions cm^{-2} at 300°C : (a) MOKE hysteresis loops obtained during the magnetic field's sweeping—25 s per loops—(full squares) and in the remanent state (crosses); the latter is obtained from the relative evolution of the intensity in PMOKE microscopy, as detailed in the text and was normalized to PKR loop. (b) PMOKE images ($10\mu\text{m} \times 13.5\mu\text{m}$) of the magnetic configuration when describing the hysteresis loop. (c) PMOKE curves for two opposite angles of the applied field with respect to the sample plane used to deduce the anisotropy fields from the reversible parts of the loops, as shown in the inset. (Colour online.)

detailed study performed on a $t_{\text{FePt}} = 5$ nm film (figure 3(a)). The in-field polar loop was square after irradiation to again only 2×10^{13} He^+ ions cm^{-2} at 300°C , indicating a single domain structure and remanent state of the magnetization, whereas its as-grown counterpart showed barely no remanence (figure 1(a)). A series of PMOKE microscopy images is shown in figure 3(b). Analysis of the domain structure at the early nucleation stage ($H = 258$ Oe) shows the presence of stripes, entering the field of view in the top right corner, of about $0.7\mu\text{m}$ in width. A further field increase ($H = 298$ Oe) induces

a significant reversal with a ramified structure. Dendritic patterns develop and domain wall propagation is apparently controlled by structural disorder or inhomogeneities, as well as by demagnetizing effects. Full saturation is finally obtained at a much larger field ($H = 700$ Oe). The remanent hysteresis loop constructed from the PMOKE image intensity is now practically identical to the one recorded during field sweeping (figure 3(a)). To determine the effective magnetic anisotropy, anisotropy experiments were performed, and typical results are shown in figure 3(c), for two values of the angle α between the sample plane and the external magnetic field. Adjusting the reversible part of the experimental $H = f(\theta)$ curve provides access via equation (6) to the anisotropy constant [21]. For our 5 nm thick FePt film irradiated with 2×10^{13} He^+ ions cm^{-2} , an anisotropy field of about 10 000 Oe is determined. The bulk saturation magnetization is 1100 emu cm^{-3} [10]; however, in FePt films, a large spread is observed in the data [20, 24, 25], ranging from 400 to 1100 emu cm^{-3} . Assuming a middle range value of M_S , we obtain an anisotropy constant K_u of a few 10^6 erg cm^{-3} for this film, smaller than the bulk anisotropy constant of ordered alloys (about 10^8 erg cm^{-3} [10]) but leading to a quality factor above 1. Moreover, this 5 nm thick film combines a relatively small coercive field with a large anisotropy.

Finally, the effect of large irradiation fluence was also tested. For all film thickness, there was a threshold fluence above which the initial increase in out-of-plane anisotropy is partly lost again. This threshold increases as thicker layers are involved. It was found to be around 3×10^{15} He^+ ions cm^{-2} for 2 nm thick films. For a $t = 10$ nm FePt film (figure 4) and at the same dose, the loop is still remanent (similar to the 1.2×10^{15} He^+ ions cm^{-2} one) whereas the threshold has been passed for 2×10^{16} He^+ ions cm^{-2} . Above the threshold, hysteresis loops change from square and remanent to more rounded. By further increasing the field, the magnetization falls in the sample's plane. For FePt films as thick as 30 nm, the irradiation leads to a significant reduction in the nucleation field (see figure 1) but a complete remanence was not obtained. For this thick 30 nm film, it was possible to use XRD using Cu-K α radiation to investigate the structure with a reasonable signal-to-noise ratio, never achievable for thinner films. The existence of $L1_0$ phase was evidenced by the appearance of additional (001) diffraction peaks for fluences above 10^{15} He^+ ions cm^{-2} . This is in agreement with our previous results on FePd and FePt [8]. Again, increasing the fluence above 10^{16} He^+ ions cm^{-2} led to a deterioration of chemical order, a drop in the (001) peak intensity and ultimately to in-plane magnetization.

5. Discussion

Irradiation at temperatures where vacancies are sufficiently mobile allows successive pairwise exchange of atoms, as previously [8] described. The process relies on low-energy light ion irradiation in order to control small energy transfers and minimize recoil displacements. For instance, in a 2 nm thick FePt film, a 30 keV ion produces on average about 0.4 vacancies per incoming ion and, due to thermal and athermal recombinations, far less than 10% of these are actually effective

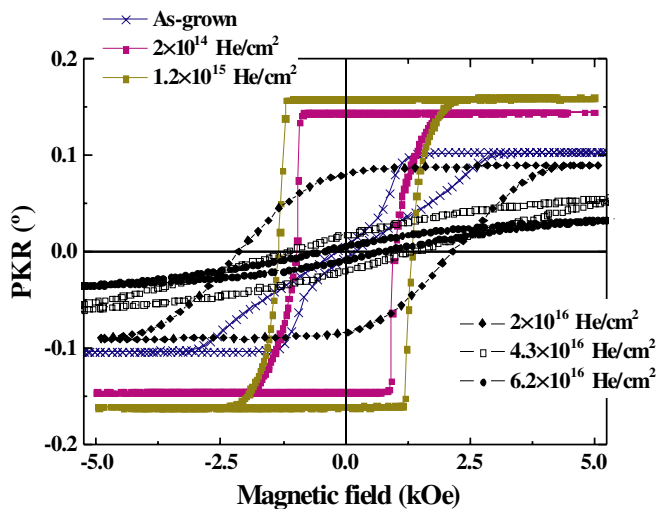


Figure 4. MOKE hysteresis loops in a $t_{\text{FePt}} = 10$ nm film after irradiation with increasing fluences of 30 keV He ions at 300 °C. (Colour online.)

in producing pairwise exchanges. This process is, in our view, the sole driving force for $L1_0$ phase formation at 300 °C. Moreover, the vacancy lifetime is limited by capture at the surface, interfaces or defects: a simple estimate of the capture probability in our experimental conditions shows that there is very rarely more than a single vacancy at a time in the film. The influence of interfaces is obvious for the thinnest films but our results show also that the magnetization changes in successively thinner films are not limited to the effects of irradiation alone. The structural evolution under growth of pristine films, as remarkably illustrated in [13, 14], was shown by those authors to determine the magnetic properties. It certainly also affects vacancy capture as well as the direction and range of the local $L1_0$ ordering process. The dendritic domain structure (figure 3(b)) testifies to this, and suggests that more detailed combined studies, via microscopic probes, have to be performed in order to determine how this rather special irradiation-induced phase transformation occurs (via small $L1_0$ cluster formation, percolation and thermal relaxation, etc) and how this builds up the MA in the films. The results certainly demonstrate the extreme sensitivity of the magnetic anisotropy to local order and short-range structural changes. The obtention of a perpendicular MA with perfectly square hysteresis cycles at very low fluences is quite remarkable in this respect. The effect is certainly enhanced by dealing with thinner films, for which the interface anisotropy easily overwhelms the magnetostatic anisotropy.

Note that in addition to the main process discussed above, there is also a small probability for permanent defect (dislocations, Fe or Pt clusters) buildup by vacancy trapping at existing growth-induced steps and dislocations. Such defects may accumulate over long irradiation fluences, randomizing the elemental repartition in the $L1_0$ zones, and leading the magnetization to flip back in-plane as observed at high fluences, above the 10^{16} He⁺ ions cm⁻² range. Extreme examples of this process are found in heavy ion beam irradiations such as those of 30 keV Ga focused ion beams (FIB) on, e.g., Pt/Co/Pt multilayers [26]. For the same initial

30 keV energy, the deposited collisional energy is about 100 times higher than for He, leading to displacement cascades, and correspondingly to stable defects (and so-called ‘ion beam mixing’ at the layer interfaces) that drastically modify the samples, even at relatively low fluences.

6. Conclusion

We have shown the effect of light (He⁺) ion irradiation at low energy (30 keV) on FePt thin films as a function of film thickness. For the thinnest films, very low ion irradiation fluences induce a perpendicular magnetic anisotropy with very square hysteresis loops and small coercive fields. The reduced magnetostatic contribution in ultrathin films is an advantage. Obtaining such results at very low fluences is of obvious interest to lower the energy budget in applications. Of course, the potential advantages of these features may be limited or lost in applications requiring massive size reduction (e.g. ultrahigh density magnetic media) due to the micrometric size of the domains involved in the magnetic reversal, stemming from initial-stage film growth mechanisms. From a more basic viewpoint, our results suggest that a novel phase transformation process may be at work under irradiation.

Acknowledgments

The authors wish to thank J Moyaert and O Kaitasov for technical assistance with the accelerator IRMA. This work was supported by the French ANR P-NANO under program CAMAIEU.

References

- [1] Fassbender J and McCord J 2008 Magnetic patterning by means of ion irradiation and implantation *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 579
- [2] Devolder T and Bernas H 2010 Magnetic properties and ion beams: why and how *Top. Appl. Phys.* **116** 227–54
- [3] Fassbender J, Ravelosona D and Samson Y 2004 Tailoring magnetism by light ion irradiation *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** R179
- [4] Ferré J and Jamet J-P 2007 *Alternative Patterning Techniques: Magnetic Interactions in Nanomagnetic Arrays* vol 3 *Handbook of Advanced Materials* ed H Kronmüller and S Parkin (New York: Wiley) p 1710
- [5] Chappert C *et al* 1998 Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation *Science* **280** 1919–22
- [6] Devolder T, Pizzini S, Vogel J, Bernas H, Chappert C, Mathet V and Borowski M 2001 X-ray absorption analysis of sputter-grown Co/Pt stackings before and after helium irradiation *Eur. Phys. J. B* **22** 193
- [7] Devolder T, Bernas H, Ravelosona D, Chappert C, Pizzini S, Vogel J, Ferré J, Jamet J-P, Chen Y and Math V 2001 Ion beam induced magnetic nanostructure patterning *Nucl. Instrum. Methods B* **175** 375–81
- [8] Bernas H, Attané J-Ph, Heinig K-H, Halley D, Ravelosona D, Marty A, Auric P, Chappert C and Samson Y 2003 Ordering intermetallic alloys by ion irradiation: A way to tailor magnetic media *Phys. Rev. Lett.* **91** 077203
- [9] Ravelosona D, Chappert C, Mathet V and Bernas H 2000 Chemical order induced by ion irradiation in FePt (0 0 1) films *Appl. Phys. Lett.* **76** 236

- [10] Farrow R F C, Weller D, Marks R F, Toney M F, Hom S, Harp G R and Cebollada A 1996 Growth temperature dependence of long-range alloy order and magnetic properties of epitaxial FePt films *Appl. Phys. Lett.* **69** 1166
- [11] Farrow R F C, Weller D, Marks R F, Toney M F, Cebollada A and Harp G R 1996 Control of the axis of chemical ordering and magnetic anisotropy in epitaxial FePt films *J. Appl. Phys.* **79** 5967
- [12] Cebollada A, Weller D, Sticht J, Harp G R, Farrow R F C, Marks R, Savoy R and Scott J C 1994 Enhanced magneto-optical Kerr effect in spontaneously ordered FePt alloys: quantitative agreement between theory and experiment *Phys. Rev. B* **50** 3419
- [13] Halley D, Samson Y, Marty A, Bayle-Guillemaud P, Beigné C, Gilles B and Mazille J E 2002 Anomaly of strain relaxation in thin ordered fepd layers *Phys. Rev. B* **65** 205408
- [14] Halley D 2001 Croissance, mise en ordre chimique et relaxation des contraintes épitaxiales dans des alliages FePd et FePt *PhD Thesis* University Joseph Fourier, Grenoble
- [15] Kittel C 1946 Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles *Phys. Rev.* **70** 965
- [16] Hehn M, Padovani S, Ounadjela K and Bucher J P 1996 Nanoscale magnetic domain structures in epitaxial cobalt films *Phys. Rev. B* **54** 3428–33
- [17] Kooy C and Enz U 1960 *Philippis Res. Rep.* **15** 7
- [18] Gehanno V, Samson Y, Marty A, Gilles B and Chamberod A 1997 Magnetic susceptibilities and magnetic domain configuration as a function of the layer thickness in epitaxial fepd(001) thin films ordered in the 11_0 structure *J. Magn. Magn. Mater.* **172** 26–40
- [19] Gehanno V, Marty A, Gilles B and Samson Y 1997 Magnetic domains in epitaxial ordered FePd(001) thin films with perpendicular magnetic anisotropy *Phys. Rev. B* **55** 12552
- [20] Casoli F, Nasi L, Albertini F, Fabbrici S, Bocchi C, Germini F, Luches P, Rota A and Valeri S 2008 Morphology evolution and magnetic properties improvement in FePt epitaxial films by in situ annealing after growth *J. Appl. Phys.* **103** 043912
- [21] Grollier V, Ferré J, Maziewski A, Stefanowicz E and Renard D 1993 Magneto-optical anisotropy of ultrathin cobalt films *J. Appl. Phys.* **73** 5939
- [22] Gehanno V, Revenant-Brizard C, Marty A and Gilles B 1998 Studies of epitaxial Fe_{0.5}Pd_{0.5} thin films by x-ray diffraction and polarized fluorescence absorption spectroscopy *J. Appl. Phys.* **84** 2316
- [23] Halley D, Samson Y, Marty A, Beigné C and Gilles B 2001 Surface morphology and chemical ordering in FePd/Pd(001) thin layers *Surf. Sci.* **481** 25
- [24] Yu J, Ruediger U, Kent A, Farrow R F C, Marks R F, Weller D, Folks L and Parkin S S 2000 Magnetotransport and magnetic properties of molecular beam epitaxy L10 FePt films *J. Appl. Phys.* **87** 6854
- [25] Barmak K, Kim J, Lewis L H, Coffey K R, Toney M F, Kellock J and Thiele J-U 2005 On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial L10 CoPt (001) and FePt (001) thin films *J. Appl. Phys.* **98** 033904
- [26] Jaworowicz J *et al* 2009 Spin reorientation transitions in Pt/Co/Pt films under low dose Ga⁺ ion irradiation *Appl. Phys. Lett.* **95** 22502

Quatrième partie

Perspectives : Irradiation ionique et matériaux pour le photovoltaïque

Sommaire

8	Projet scientifique	69
8.1	Cellules solaires à hétérojonction Silicium	69
8.1.1	Contexte scientifique	69
8.1.2	Irradiation des cellules solaires à hétérojonction silicium	70
8.1.3	Publication <i>O. Plantevin et al., phys. stat. sol. (a) In press (2016)</i>	76
8.2	Perovskites hybrides organiques-inorganiques	85
8.2.1	Contexte scientifique	85
8.2.2	Dopage électronique par une introduction contrôlée de défauts	85
8.2.3	Rôle des défauts ponctuels sur les propriétés optiques	89
8.2.4	Collaboration - Interdisciplinarité	92
9	Conclusion	93

8 Projet scientifique

8.1 Cellules solaires à hétérojonction Silicium

Une nouvelle thématique concerne l'apport des faisceaux d'ions pour modifier des matériaux en couche mince à base de silicium amorphe sur du silicium cristallin pour des applications photovoltaïques.

Nous avons initié un partenariat étroit avec le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (co-direction de thèse d'Alice Defresne depuis octobre 2013 avec Pere Roca i Cabarrocas). Notre projet consiste à utiliser l'irradiation ionique pour introduire de façon contrôlée des défauts ponctuels au voisinage de l'interface amorphe/cristal, afin d'étudier leur influence sur la passivation du silicium cristallin et leur évolution en température.

8.1.1 Contexte scientifique

Ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés dans la réalisation de cellules solaires photovoltaïques à base de silicium en couches minces [Wang2009, DeWolf2012]. Les cellules à hétérojonction qui consistent en une association de couches minces de silicium amorphe hydrogéné a-Si :H (typiquement 20 nm) avec du silicium monocristallin c-Si, permettent d'obtenir un rendement de conversion record de 24,7% (25,6% avec les contacts inter-digités en face arrière), supérieur au rendement record des cellules solaires en silicium entièrement monocristallin. Ces cellules tirent bénéfice de l'excellente passivation des défauts de surface du silicium dont les liaisons pendantes sont saturées par hydrogénation. Le décalage des bandes électroniques entre le silicium cristallin et le silicium amorphe joue aussi un rôle important pour éviter les recombinaisons des porteurs aux interfaces.

La croissance des couches de silicium amorphe est réalisée au LPICM par dépôt assisté plasma (PE-CVD) par décomposition de silane (SiH_4) en phase gazeuse à basse température (200°C). Cette méthode est donc peu coûteuse et permet de couvrir de grandes surfaces de matériaux. Toutefois, un problème important concerne la dégradation des interfaces a-Si :H/c-Si sous l'effet d'une exposition prolongée à la lumière [DeWolf2011, Elmhamdi2014] ou sous l'effet d'un bombardement ionique de très basse énergie correspondant par exemple à un dépôt assisté plasma d'une couche anti-reflet sur la cellule [Illiberi2011]. De façon générale, les paramètres de dépôt du silicium amorphe hydrogéné ont été optimisés pour obtenir une bonne passivation. Il a été tout d'abord montré qu'il fallait éviter une relation d'épitaxie entre la couche déposée et le substrat cristallin [Fujiwara2007, Das2008]. Une autre étude a ensuite montré qu'une épitaxie de la couche amorphe intrinsèque ne nuisait pas forcément à la passivation si la jonction était abrupte. Il faut toutefois éviter de déposer une phase mixte cristal/amorphe avec une interface aléatoire [DamonLacoste2009]. Des conditions de dépôt de l'amorphe proches de celles pour un dépôt micro-cristallin permettent d'obtenir une passivation optimale [Descoedres2010]. On peut intercaler une fine couche de silicium carbonée entre l'amorphe et le cristal ou bien introduire de l'oxygène dans la couche de silicium amorphe hydrogéné pour éviter l'épitaxie [FujiwaraB2007]. Des traitements par plasma d'hydrogène des couches de silicium amorphe pendant le dépôt du film [Descoedres2011, Geissbuhler2013] ou a posteriori [Mews2013] montrent une améliora-

tion de la passivation. Le problème de la stabilité de cette passivation pour des recuits à des températures au-delà de 200°C reste toutefois posé. En effet un des problèmes majeurs posés par ce système concerne la dégradation de la passivation pour des températures supérieures à 200°C dans le cas d'un assemblage correspondant à celui d'une cellule à hétérojonction, c'est à dire avec une couche amorphe hydrogénée dopée (p) déposée sur une couche intermédiaire amorphe hydrogénée intrinsèque (i) sur substrat de silicium cristallin dopé (n) [Schuttauf2012]. Une meilleure tenue en température permettrait des procédés, comme par exemple le dépôt d'électrodes sur ces cellules, à plus haute température typiquement dans la gamme 200°C-400°C, de façon à réduire les résistances de contact.

Pour aborder ces problématiques de manière originale, nous nous intéressons au rôle des défauts à l'interface a-Si :H/c-Si sur les recombinaisons des paires électrons-trous. Dans ce but, nous introduisons des défauts ponctuels dans la couche mince de a-Si :H ou directement à l'interface a-Si :H/c-Si par irradiation ionique avec des ions Argon. En effet, en modifiant l'énergie des ions, nous pouvons contrôler la profondeur ainsi que la concentration de défauts introduits dans le matériau du fait de la perte d'énergie des ions. La guérison des défauts et l'évolution de la passivation avec la température est abordée par une série de recuits à des températures comprises entre 200°C et 400°C.

8.1.2 Irradiation des cellules solaires à hétérojonction silicium

Nous réalisons tout d'abord un dépôt de couches minces de silicium amorphe hydrogénées par PECVD sur un substrat de 4 pouces de silicium monocristallin dopé n, préalablement nettoyé à l'aide d'un bain d'acide fluorhydrique dilué à 5

La méthode consiste à irradier les échantillons avec un faisceau d'ions argon issu d'un implantateur disponible au CSNSM [Chaumont1981]. L'implantation ionique permet un contrôle précis à la fois des énergies et des fluences d'irradiation. Dans le cas présent, l'énergie des ions argon est comprise entre 5 keV et 30 keV de façon à obtenir un profil de défauts localisé essentiellement dans le silicium amorphe. Les simulations réalisées à l'aide du logiciel TRIM montrent des profils de concentration de défauts avec une queue plus ou moins étendue dans le silicium cristallin dans le cas des irradiations entre 10 keV et 30 keV. Une illustration des profils de défauts ponctuels obtenus à des énergies entre 1 keV et 17 keV est présentée sur la figure 31. Les fluences typiques utilisées pour la méthode présentée ici sont $10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ à 5 keV, $10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ à 10 keV et $10^{12} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ à 17 keV et 30 keV. Pour illustrer l'impact de l'irradiation ionique sur notre système : l'irradiation à 10 keV et $10^{14} \text{ ions}/\text{cm}^2$ entraîne au maximum du profil de défauts à 17 nm le déplacement d'un atome sur 5 et l'implantation d'atomes d'Argon en proportion atomique de l'ordre de 1/1000. L'impact de cette irradiation sur la diffusion de l'hydrogène initialement présent doit a priori jouer aussi un rôle important pour la passivation de surface du silicium cristallin. Les irradiations entre 10 keV et 30 keV entraînent aussi l'introduction de défauts en proportion très faible (1/10000 à 17 keV et $10^{12} \text{ ions}/\text{cm}^2$ par exemple) à l'interface amorphe/cristal. Dans cette gamme d'énergie les défauts d'irradiation du cristal conduisent en premier lieu à une dégradation des durées de vie à travers la formation de centres de recombinaisons pour les porteurs de charge. Nous étudions cette durée de vie effective des porteurs dans le silicium par photoconductance (Sinton WCT-100). Cette méthode apporte une très bonne indication de la qualité de l'interface et du rôle des défauts dans les recombinaisons. À 5 keV,

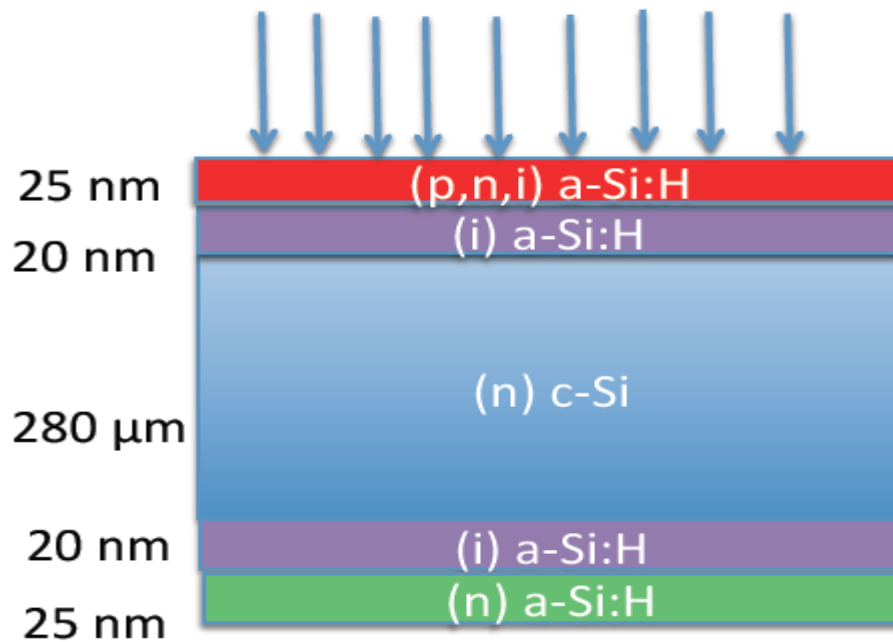


FIGURE 30 – Représentation schématique des cellules étudiées et de la géométrie d'irradiation ionique.

nous affectons le silicium amorphe hydrogéné sans impacter le cristal et cette irradiation n'amène donc aucune baisse significative de la durée de vie des porteurs minoritaires. Après irradiation à des énergies supérieures à 10 keV, les mesures de photoconductance montrent une décroissance significative des durées de vie de porteurs minoritaires dans le silicium cristallin. On passe par exemple d'une durée de vie de 3.6 ms à 0.4 ms après l'irradiation d'argon à 10 keV et 10^{14} ions/cm² (pour une densité de porteurs en excès de 10^{15} ions/cm³). On observe une baisse de durée de vie similaire avec une irradiation d'argon à 17 keV et une fluence de 10^{12} ions/cm², indiquant l'introduction d'une concentration semblable de défauts dans le cristal.

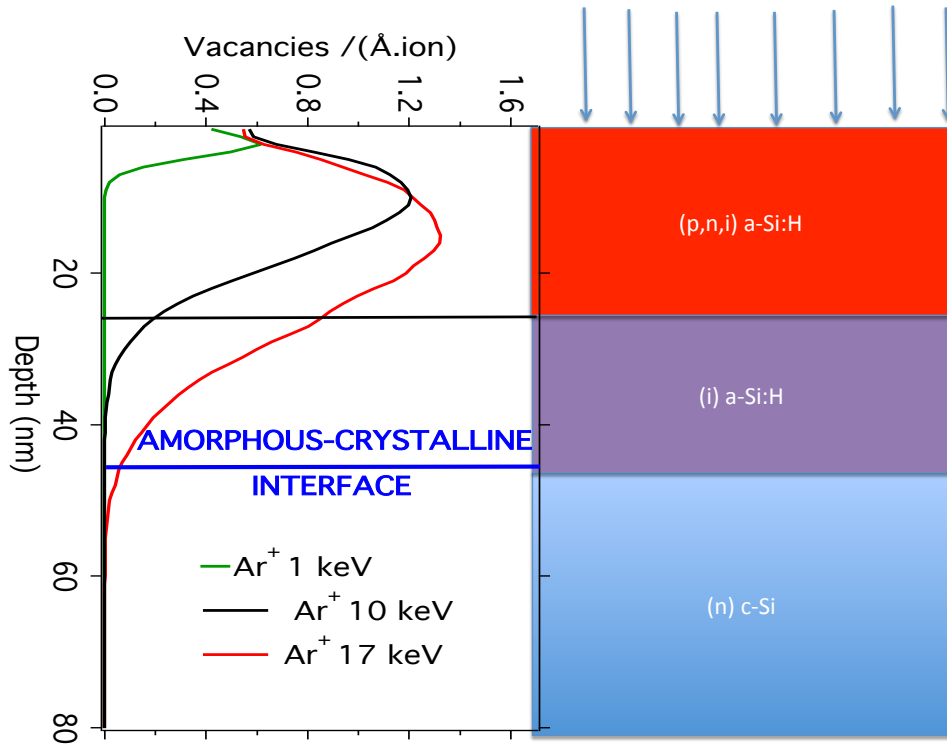


FIGURE 31 – Profils d’atomes déplacés par des irradiations avec des ions argon entre 1 keV et 17 keV de cellules solaires à hétérojonction silicium.

Nous étudions aussi la photoluminescence du silicium, dont l’intensité est tout aussi limitée par les mécanismes de recombinaison non radiatifs à l’interface et dont l’évolution de l’intensité est utile pour sonder les défauts d’interface [Datta2012] créés par irradiation ionique comme illustré sur la figure 32 où l’on observe la diminution de l’intensité de photoluminescence du silicium cristallin après différentes fluences d’irradiation, c’est à dire après l’introduction d’une concentration croissante de défauts dans le cristal [Defresne2015].

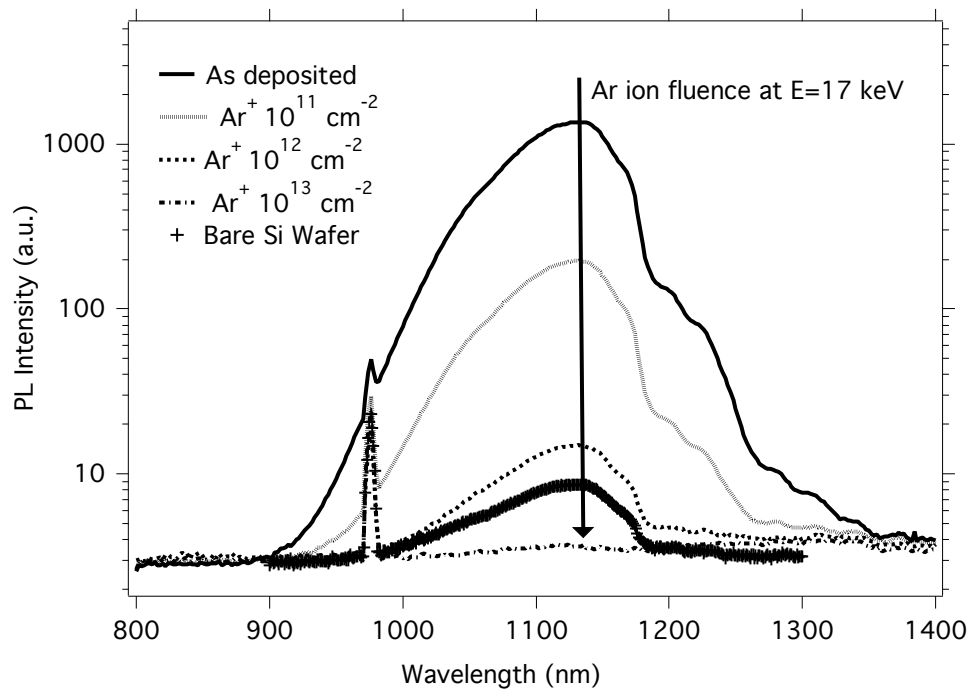


FIGURE 32 – Spectres de photoluminescence du silicium cristallin passivé par du silicium amorphe hydrogéné après différentes fluences d’irradiation avec des ions Argon de 17 keV. Tiré de [Defresne2015]

On observe sur la figure 33, qui représente les durées de vie effectives en fonction de la densité de porteurs excédentaires, que des recuits post-irradiation permettent de récupérer une excellente passivation. Chaque recuit est effectué sous une atmosphère contrôlée de N_2/H_2 pendant 30 min. On récupère progressivement une bonne passivation à partir d’une température de recuit de 200°C alors que, pour comparaison, la durée de vie d’un échantillon non-irradié commence à diminuer pour des températures supérieures à 200°C , dans le cas d’un dopage (p) [Schuttauf2012]. Pour les échantillons irradiés, la température de recuit optimum est de 300°C , à laquelle on obtient une durée de vie significativement supérieure au point de départ. On conserve une bonne durée de vie jusqu’à 380°C , comme on peut le voir sur la figure 34, ce qui indique que l’irradiation permet d’obtenir une meilleure robustesse de la passivation. Le traitement préalable par l’irradiation ionique assure aux précurseurs de cellules une meilleure tenue en température vis à vis de la dégradation des propriétés électroniques de l’interface. On peut aussi remarquer que dans certains cas le recuit post-irradiation permet d’obtenir des durées de vie supérieures au point de départ d’environ 1 ms, ce qui correspond à une amélioration notable de notre système du point de vue de la passivation.

De façon remarquable, nous avons aussi obtenu une amélioration de la durée de vie avec des échantillons irradiés dans des conditions où les ions implantés n’atteignent pas l’interface amorphe-cristal. Par exemple, un échantillon de durée de vie initiale de 2.64 ms évolue vers une durée de vie de 2.38 ms après une irradiation avec des ions argon de 5 keV et une fluence de 10^{15} ions/cm². Après un recuit de 30 min à 300°C , ce même échan-

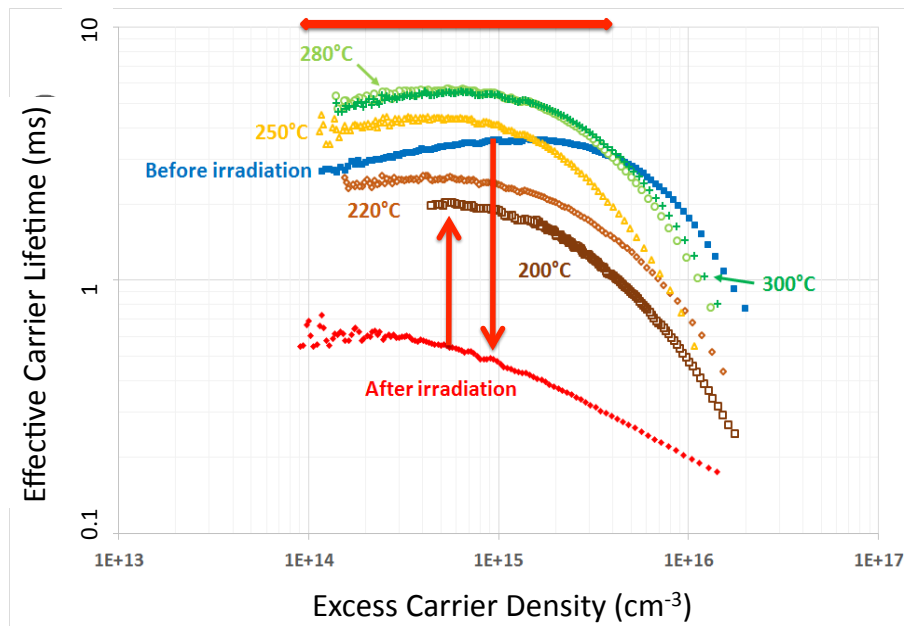


FIGURE 33 – Mesures de photoconductance sur un précurseur de cellule solaire avant et après irradiation à une énergie de 10 keV et une fluence de $10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. L'échantillon est ensuite mesuré après des recuits à différentes températures entre 200°C et 300°C comme indiqué sur le graphique.

tillon montre une durée de vie améliorée à une valeur de 3.15 ms. Ce résultat confirme que le procédé d'irradiation à basse énergie avec des ions argon suivi d'un recuit de la couche mince de silicium amorphe permet d'améliorer à la fois la passivation du silicium cristallin ainsi que sa tenue en température dans une gamme de températures d'intérêt technologique.

Au contraire, si les dommages affectent le silicium cristallin sur une épaisseur trop importante au-delà de l'interface amorphe-cristal, comme c'est le cas après une irradiation à 30 keV, les recuits à des températures modérées ne permettent plus de récupérer de bonnes durées de vie. Nous pouvons donc déterminer une gamme de paramètres optimaux adaptée à nos épaisseurs (45 nm) : énergie comprise entre 5 keV et 17 keV et fluence entre $10^{12} \text{ ions}/\text{cm}^2$ à haute énergie et $10^{15} \text{ ions}/\text{cm}^2$ à basse énergie. Ces irradiations conduisent à des durées de vie optimales pour des recuits à 300°C et permettent de conserver de bonnes durées de vie jusqu'à des températures de recuits de 380°C. Par comparaison les durées de vie d'échantillons non irradiés chûtent notablement pour des températures supérieures à 300°C. Sur la figure 35, on peut voir que la valeur passe d'environ 1.2 ms avant recuit à 0.7 ms après recuit à 350°C, alors que la littérature montre des chûtes de durées de vie encore plus drastiques entre 1 ms et 50 μs après une série de recuits jusqu'à 300°C sous une atmosphère d'azote [Schuttauf2012]. De façon générale, la gamme en énergie des ions doit être adaptée de manière à localiser le profil de défauts d'irradiation dans le silicium amorphe, c'est à dire entre quelques 100 eV et environ 20 keV, dépendant de l'épaisseur de la couche d'amorphe.

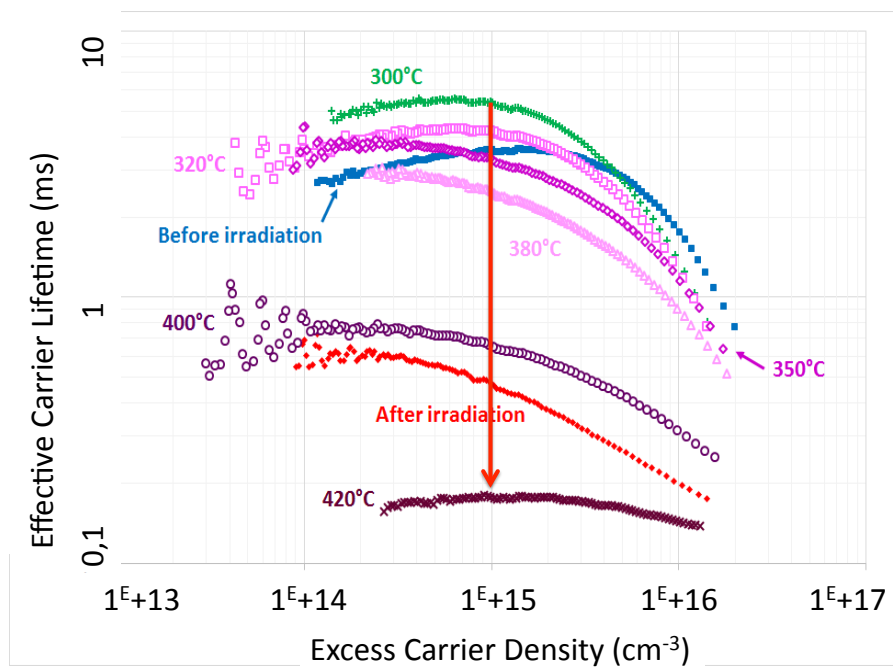


FIGURE 34 – Mesures de photoconductance sur un précurseur de cellule solaire avant et après irradiation à une énergie de 10 keV et une fluence de 10^{14} Ar^+/cm^2 . L'échantillon est ensuite mesuré après des recuits à différentes températures entre 300°C et 420°C comme indiqué sur le graphique.

Une extension de cette méthode à basse énergie permettrait d'envisager des irradiations à partir de plasmas d'Argon, qui pourraient être compatibles avec les méthodes de dépôt des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Étant donné l'intérêt applicatif de nos résultats pour améliorer la passivation des interfaces a-Si:H/c-Si, en lien direct avec le rendement des cellules solaires à hétérojonction Si, nous avons déposé le 7 septembre 2015 un brevet concernant notre méthode.

Nous cherchons par ailleurs à comprendre ces résultats à l'aide de différentes sondes spectrométriques ou structurales comme l'ellipsométrie spectroscopique, le SIMS, l'exodiffusion de l'hydrogène ou la microscopie électronique en transmission. Cette approche expérimentale et le travail d'analyse associé sont le coeur du travail doctoral d'Alice Defresne dont la soutenance est prévue actuellement pour novembre 2016.

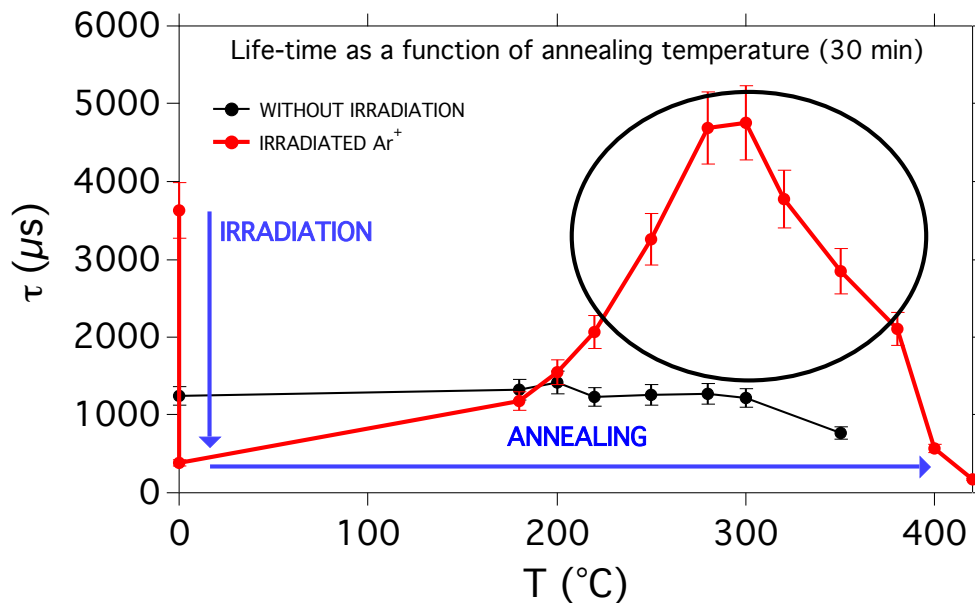


FIGURE 35 – Évolution de la durée de vie d'un précurseur de cellule solaire en fonction de la température de recuit pour un échantillon non irradié et pour un échantillon irradié avec des ions argon d'une énergie de 10 keV avec une fluence de 10^{14} ions/cm².

8.1.3 Publication *O. Plantevin et al., phys. stat. sol. (a) In press (2016)*

O. Plantevin, A. Defresne, P. Roca i Cabarrocas, *Suppression of the thermal quenching of photoluminescence in irradiated silicon heterojunction solar cells*, phys. stat. sol. (a) In press (2016)

Comme présenté dans la publication ci-dessous, nous avons mis en évidence un effet de l'irradiation des précurseurs de cellules solaires sur la dépendance en température de l'intensité intégrée de photoluminescence du silicium cristallin. On s'attend à ce que l'intensité de PL diminue quand on chauffe, et c'est ce qu'on observe pour un

échantillon de silicium cristallin passivé par du silicium amorphe hydrogéné. De manière surprenante, cet effet disparaît quand on a irradié et recuit au préalable nos échantillons : l'intensité intégrée de photoluminescence reste à peu près constante sur la gamme 200 K- 500 K. Nous pensons que cet effet, qui n'est pas encore totalement élucidé, est lié avec la meilleure tenue en température de la passivation de surface du silicium cristallin que nous avons décrite plus haut.

Suppression of the thermal quenching of photoluminescence in irradiated silicon heterojunction solar cells

Olivier Plantevin^{*1}, Alice Defresne^{**1,2}, and Pere Roca i Cabarrocas²

¹ CSNSM, CNRS, Univ.Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex, France

² LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau, France

Received ZZZ, revised ZZZ, accepted ZZZ

Published online ZZZ (Dates will be provided by the publisher.)

Keywords silicon heterojunction, solar cell, photoluminescence, irradiation.

* Corresponding author: e-mail plantevin@csnsm.in2p3.fr, Phone: +33 1 69 15 52 62, Fax: +33 1 69 15 52 68

** e-mail defresne@csnsm.in2p3.fr, Phone: +33 1 69 15 52 09, Fax: +33 1 69 15 52 68

We report on the decrease in photoluminescence (PL) intensity with the increase of the sample temperature (thermal quenching) in crystalline silicon and its suppression after ion irradiation. The crystalline silicon surface was passivated with intrinsic and doped hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) layer stacks as for making silicon heterojunction solar cell precursors. Low energy argon ion irradiation, in the range between 5 keV and 17 keV, was used for controlled defect formation either in the thin a-Si:H top layer or at the interface with the crystalline silicon beneath. The irradiation defects

introduce radiative recombination centers in the a-Si:H as can be measured from PL at low temperature. Moreover, the irradiation and annealing result in a strong modification of the thermal quenching of the PL intensity up to 500 K, showing evidence for the strong reduction of thermally activated non-radiative recombinations at the amorphous-crystalline interface. This result can have implications in the field of crystalline silicon surface passivation.

Copyright line will be provided by the publisher

maharani spices

1 Introduction

Silicon heterojunction (SHJ) solar cell technology holds great promise for high-efficiency solar cell production on an industrial scale. So-called HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) solar cells have reached record conversion effi-

ciencies of 25.6% in interdigitated back contact geometry [1], and show above 20% energy conversion efficiency at the industrial production level. The appropriate combination of crystalline silicon with intrinsic and doped hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin layers (typical thickness ~10 nm) leads to a photovoltaic device

Copyright line will be provided by the publisher

with a rich physical behaviour. In particular, the record values for the open-circuit voltage (V_{oc} up to 750 mV) are related to the excellent crystalline silicon surface passivation by hydrogenation of the silicon dangling bonds, leading to a reduction of the interface defect density. Several groups have shown that interface passivation represents a challenge for SHJ solar cell improvement and may be addressed using hydrogen plasma treatment for example [2,3,4]. Also, one critical aspect regarding surface passivation, in the frame of silicon heterojunction solar cells, is its degradation with annealing at temperatures above 200°C [5,6]. Here we use ion irradiation to modify the a-Si:H thin layer and its interface with the crystalline silicon substrate. The competition between radiative and non-radiative recombination processes is probed using photoluminescence spectroscopy. Photoluminescence from amorphous silicon/crystalline silicon heterostructures has been proven to be an efficient tool for estimating wafer surface defects and interface recombinations [7,8]. We have previously shown that a fine tuning of ion irradiation parameters at low energy (10-17 keV) and low fluences (10^{10} - 10^{14} cm⁻²) may lead to controlled degradation of the solar cell where one can correlate lifetime and PL intensity decrease with a given interface defect density [9]. We study here the PL as a function of the temperature, and provide evidence for a strong modification of the photoluminescence thermal quenching after ion irradiation and annealing of the a-Si:H thin film.

2 Experimental We used high quality float zone phosphorus-doped c-Si(100) wafers, about 280 µm thick, as a substrate for thin film deposition. The 4" wafers were first cleaned for 30 s in a solution of 5% diluted hydrofluoric (HF) acid, which allows for native oxide removal. The wafers were then loaded into a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor operating at a RF frequency of 13.56 MHz. The samples were maintained at a temperature ~200°C during deposition. Intrinsic hydrogen-

ated amorphous silicon layers (i)a-Si:H were coated on both faces of the wafer (21 nm on top face and 45 nm on back face). Top faces were further coated with either n type or p type hydrogenated amorphous silicon. For such thickness of the i layer, the PL emission does not depend on the doping type of the top amorphous silicon layer. Thin film thicknesses were determined by modelling the spectroscopic ellipsometry measurements performed on the samples. After a-Si:H deposition, the samples were cut into four pieces for implantation at CSNSM using the IRMA implanter [10]. Argon ion irradiation was performed with an energy in the range of 5 keV to 17 keV and fluences between 10^{12} cm⁻² and 10^{15} cm⁻². The implantations were performed at room temperature with ion currents below 2 µA/cm² over a typical swept surface of 28 cm² (homogeneous implantation of one fourth of wafer). After irradiation, the samples were annealed for 30 min in N₂-H₂ gas mixtures. Effective carrier lifetimes were measured before and after irradiation by using a Sinton Consulting WCT-120 tester in transient mode. The photoluminescence was measured in reflection geometry at 45° using an argon laser ($\lambda=488$ nm) at a power of 20 mW as an excitation source, and a spectrometer TRIAX320 from Horiba equipped with a liquid nitrogen cooled InGaAs photodiode detector. For these measurements samples of 10 mm x 5 mm were glued with silver paste in an optical closed-cycle cryostat from ARS Instruments equipped with two quartz windows. The PL data were corrected from the instrument response function as measured using a halogen lamp with a known spectrum and are represented in arbitrary units scale.

3 Results and discussion

3.1 Defect profile due to ion irradiation

The profile of displaced atoms has been calculated using the SRIM simulation program [11], the mean projected range for the argon ions is 11.6 nm, 15.5 nm and 23.2 nm for ion implantation energies of 5 keV, 10 keV and 17 keV respectively, while straggle also increases with en-

1 energy from 5 nm to 10 nm. The depth distribution
 2 of displaced atoms was determined using the de-
 3 tailed calculation with full damage cascade in the
 4 SRIM program. As can be seen in Fig.1, at 5 keV
 5 ion energy, damages are located in the top amor-
 6 phous layer. At this energy, the estimated sput-
 7 tering yield is about 0.87 atoms/ion, resulting in
 8 a negligible sputtering of only one monolayer at
 9 the highest fluence used here (10^{15} cm^{-2}). At 10
 10 keV, as can be seen from Fig.1, the damages are
 11 located in the amorphous layer down to a depth
 12 of about 40 nm. The defect concentration per ion
 13 at the amorphous/crystalline interface is about
 14 100 times less with 10 keV than what is obtained
 15 at an energy of 17 keV, so that we reach a com-
 16 parable level of interface defects for an irradiation
 17 with a fluence 100 times higher, i.e. 10 keV
 18 and $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ and 17 keV and $10^{12} \text{ ions.cm}^{-2}$
 19 introduce about the same defect concentration at
 20 the a/c interface. At an energy of 10 keV and a
 21 fluence of 10^{14} cm^{-2} the concentration of dis-
 22 placed atoms is about $1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (about 25
 23 at.%) at the profile maximum, i.e. at a depth of
 24 about 10 nm. The vacancy concentration at the
 25 amorphous-crystalline interface, which corre-
 26 sponds to the argon ions end-of-range, is esti-
 27 mated to be about $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ as compared to
 28 the initial interface state density usually consid-
 29 ered at about some 10^{10} cm^{-2} . As presented in
 30 Defresne *et al.* [9], such an irradiation lowers the
 31 effective carrier lifetime from about 4 ms down
 32 to 100 μs for an injection corresponding to an
 33 excess carrier density of 10^{15} cm^{-3} . Interestingly,
 34 when the irradiation is performed at 5 keV and
 35 $10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ the effective carrier lifetime is not
 36 changed, as only the top a-Si:H layer is affected
 37 by the irradiation. In that case, every atom is
 38 moved twice at the profile maximum, corre-
 39 sponding to 2 dpa - displacement per atom - and
 40 the amorphous/crystalline interface is not
 41 reached by the ions.
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57

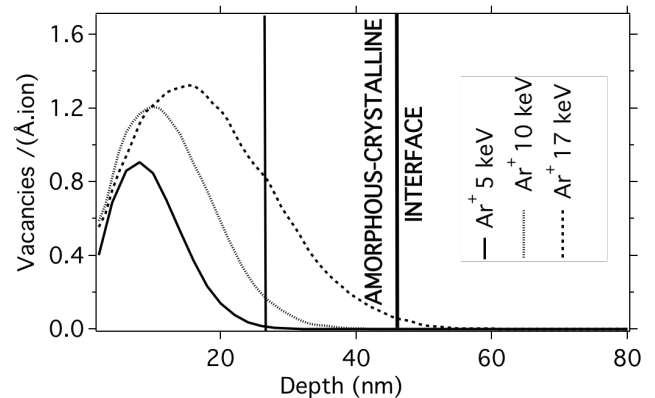


Figure 1 Vacancy profiles normalized by the ion fluence, generated by Ar^+ ion implantation at 5 keV, 10 keV and 17 keV, as obtained from the SRIM simulation.

3.2 Low temperature Photoluminescence The irradiation introduces defect levels in the band gap of amorphous silicon that give rise to radiative recombination mechanisms. We observe two broad contributions (at 1.2 eV and 1.4 eV) at low temperature (10 K), as shown in Fig.2. These contributions are quenched when the temperature rises above 100 K. They indicate two main recombination paths that may be associated to different defect configurations. As the energies involved (1.2 eV and 1.4 eV) are rather high, one can attribute these emissions to tail-to-tail recombinations due to structural disorder introduced by the ion irradiation, instead of dangling bonds, expected at low energy (about 0.8 eV) [12]. Such a low energy region was not explored in the present measurements because the InGaAs detector did not allow accessing this energy range. After annealing at 300°C (573 K), the higher energy PL contribution vanishes, indicating that we have annealed out the corresponding defects, while the PL at $\sim 1.2 \text{ eV}$ decreases but is still present up to 300°C , which is rather unexpected for such a metastable structure as a-Si:H.

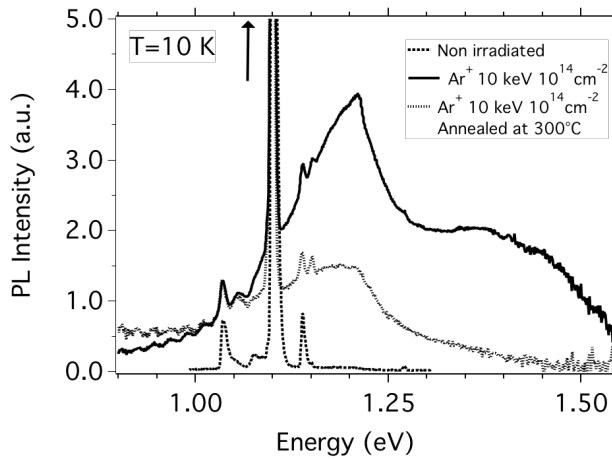


Figure 2 Photoluminescence (PL) spectra measured at 10 K from a c-Si wafer passivated by a-Si:H in its as-deposited state, after irradiation with an Ar⁺ beam at 10 keV and a fluence of 10¹⁴ cm⁻², and after annealing the irradiated sample at 300 °C.

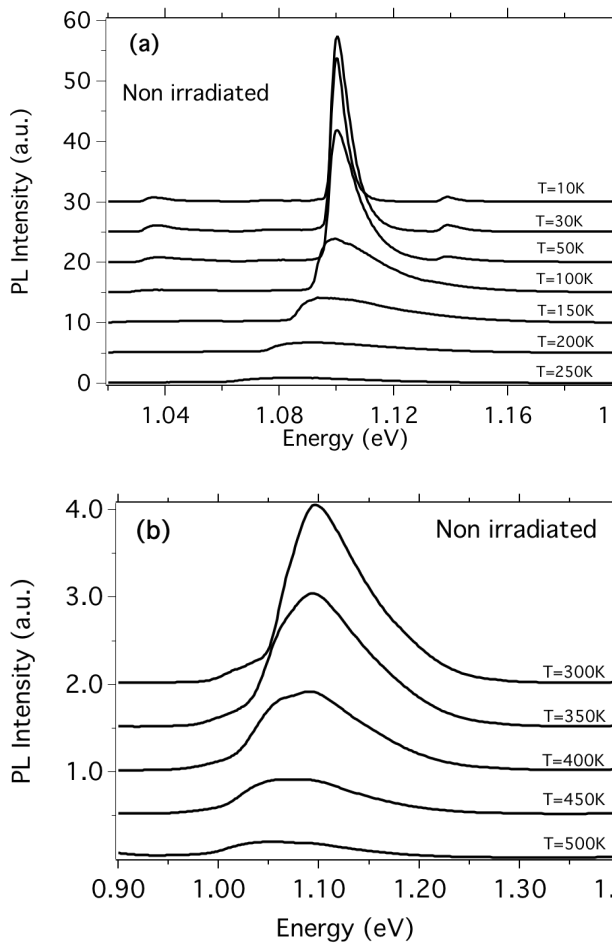


Figure 3 Temperature dependence of the photoluminescence between (a) T=10 K and T=250 K and (b) between T=300 K and T=500 K for an as-deposited sample (without irradiation).

3.3 Thermal quenching of Photoluminescence

Let us focus on the PL from the crystalline silicon wafer. Firstly, we present in Fig. 3 the temperature dependence of the PL from the as-deposited sample in the range 10 K to 250 K (a) and 300 K to 500 K (b). At the lowest temperature (10 K), we observe in the PL spectrum a main sharp peak centered at 1.1 eV related to the free exciton recombination assisted with transverse optical phonon. At this temperature the energy gap is about 1.165 eV. We observe in the spectrum, with a much smaller intensity, the transverse acoustic assisted free exciton recombination at about 1.14 eV, as well as other multiphonon assisted recombinations at lower energy (about 1.04 eV). As the temperature increases, the main peak shifts to lower energies and broadens as the band gap narrows and the density of states for electrons and holes broadens. The PL intensity can be described through the spontaneous radiative recombination rate per energy interval $dr_{sp}(\hbar\omega)$ of electrons and holes via band-band transitions by :

$$dr_{sp}(\hbar\omega, T) = B(\hbar\omega, T) \cdot n_e \cdot n_h \cdot d(\hbar\omega) \quad (1)$$

with n_e and n_h the electron and hole concentrations, and $B(\hbar\omega, T)$ the spectral radiative recombination coefficient as a function of the photon energy $\hbar\omega$ and of temperature T [13]. The rate of spontaneous emission in excited crystalline silicon is also described by the generalized Kirchhoff's law that allows to model the PL spectra and obtain an estimation of quasi-Fermi level splitting [14] as well as interface defect densities [8].

The temperature dependence of the PL from crystalline silicon was measured and analysed in detail by Trupke *et al.* [13] in the range 77K-300K, where the absorption coefficient of c-Si was inferred from the PL data over more than 20 decades and where the radiative recombination coefficient $B(T)$ (in equation (1)) was found to strongly decrease with increasing temperature.

Considering the irradiated samples, we studied the temperature dependence of the PL after annealing at 300°C (573K) under N₂-H₂ gas, in order to separate the effect of annealing and PL

quenching. To begin with, let's first consider the PL intensity at room temperature. As, we have shown in Defresne *et al.* [9], the irradiation at high enough energy lowers the PL intensity together with the effective carrier lifetime. Indeed when the argon ions used for the irradiation reach the amorphous-crystal interface, we can observe a strong PL intensity decrease. For instance after irradiation at 10 keV with a fluence of 10^{14} ions/cm² or 17 keV with a fluence of 10^{12} ions/cm², we observed that the PL intensity is decreased by a factor about 100 while the carrier lifetime is decreased at the same time from about 4 ms down to 100 μ s. However, after annealing at 300°C we recover a PL intensity on the same order of magnitude than the initial sample together with a good lifetime (manuscript under preparation). The irradiation at lower energy (5 keV 10^{15} ions/cm²), at which the argon ions do not reach the crystal, shows only little effect on the PL intensity which stays on the same order of magnitude. We show now in Fig. 4 the temperature dependence of the PL from the sample irradiated at 10 keV and 10^{14} ions.cm⁻². The temperature dependence of the spectra is presented in the range 8 K to 200 K (a) and 300 K to 500 K (b). In the low temperature range (a), the broadening and shift to lower energy of the spectra agrees with the observation on the non-irradiated sample. However, in the high temperature range 300K-500K (b) the sample shows a clear modification of the PL evolution.

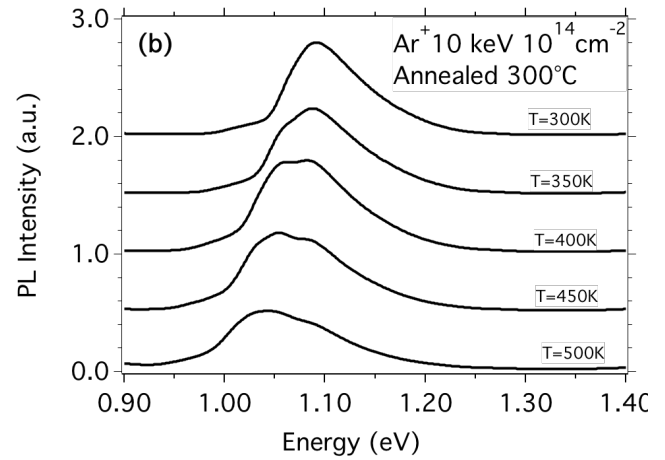
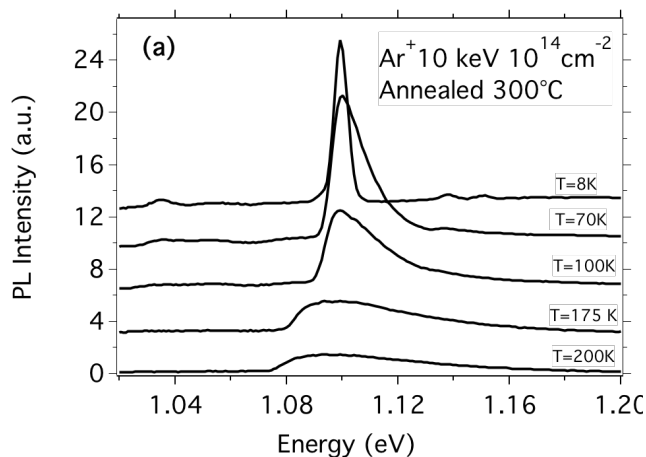


Figure 4 Temperature dependence of the photoluminescence between (a) $T=8$ K and $T=200$ K and (b) between $T=300$ K and $T=500$ K for a sample irradiated with Ar^+ ions at an energy of 10 keV and a fluence of 10^{14} cm⁻² and annealed at 300°C (573K) for 30 min.

This change in the PL spectra with temperature is emphasized in Fig. 5 where the spectra measured at 300 K and 500 K on both - irradiated and non-irradiated samples - are plotted together. One can observe a strong decrease (quenching) of the PL for the non irradiated sample when the temperature is increased from 300 K to 500 K. On the contrary, the PL spectra of the irradiated sample shows almost no quenching, but a shift of the spectra.

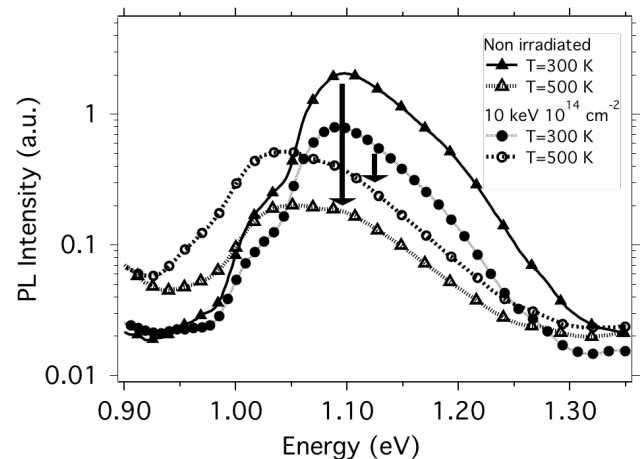


Figure 5 Comparison of the PL spectra in logscale at $T=300$ K and $T=500$ K for a non-irradiated sample and a sample irradiated with Ar^+ ions at an energy of 10 keV and a fluence of 10^{14} cm⁻² annealed at 300°C (573K) for 30 min.

Fig.6 shows the temperature dependence of the integrated PL for the irradiated samples (5 keV, 10 keV and 17 keV) together with the non-irradiated one. The integrated PL intensities were normalized to 1 at the maximum value at 50 K. The non-irradiated sample shows 2 regions, between 50 K and 200 K and for temperatures above 200 K, where the intensity drops with different slopes. Interestingly, this result was not reported before and shows a different behavior than that observed with an oxide passivation layer [15]. Indeed, the temperature dependence of the integrated PL intensity was discussed by Trupke *et al.* [15], showing a maximum at $T=130$ K due to a competition between enhanced surface recombination (decreased lifetime) and increased radiative recombination coefficient at low temperature. This maximum has been shown to occur between 150 K and 200 K in the frame of efficient silicon light-emitting diodes [16]. In our study, the samples have a different passivation, with hydrogenated amorphous silicon instead of silicon dioxide, which may explain the shift of the integral PL maximum to lower temperature (50 K). This temperature where the PL intensity is maximum is not affected by the irradiation. However, the two-step behavior is more pronounced after irradiation and annealing where the integral PL intensity is seen to decrease between 50K and 200K as for the non irradiated sample, while it stays constant or even shows a slight increase when the temperature rises above 200 K. In that case the surface passivation has been modified in such a way that the PL quenching has been suppressed in the range 200K-500K. In this range, and following Trupke *et al.* [13], the radiative recombination coefficient $B(T)$ decreases with temperature, which should lead to the lowering of the PL intensity, as observed with the non irradiated sample. Thus some other mechanism, as increased surface passivation, should act to the benefit of PL emission to explain such a modified behavior. We could gain some deeper understanding of the phenomena with the measurement of the temperature dependence of carrier lifetime in the range 200K-

500K, for instance with modulated PL [17,18]. We also reported in Fig.6 the integral PL temperature dependence for the sample irradiated at 5 keV and 10^{15} ions. cm^{-2} . As mentioned, in that case the ions do not reach the amorphous/crystalline interface. We do not observe the suppression of PL quenching, indicating that the ions must reach the interface for inducing the beneficial structural reorganisation. Also, this sample was not annealed, which will be further studied to exclude any possible annealing effect over the PL quenching behavior.

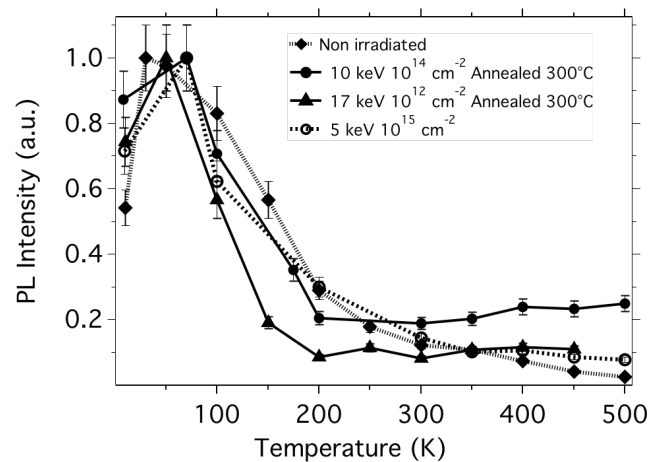


Figure 6 PL integrated intensity as a function of temperature between $T=10$ K and $T=500$ K. The intensities are compared between non-irradiated sample and samples annealed at 300°C after Ar^+ ion irradiation at $10\text{ keV } 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ and $17\text{ keV } 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ as well as for the sample irradiated at $5\text{ keV } 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ without annealing. The data are normalized to 1 at $T=50$ K for comparison. Lines provide as a guide to the eyes.

4 Conclusion

Argon ion irradiation of heterojunction solar cell precursors introduces structural disorder in a-Si:H leading to tail-to-tail radiative recombinations as observed with low-temperature PL. The radiative recombination through irradiation induced defect levels in a-Si:H was still present even after annealing at 300°C . Moreover, the PL intensity quenching between 200 K and 500 K was shown to be cancelled by the irradiation

1 and annealing of the top hydrogenated amor-
2 phous silicon passivating layer, for irradiation
3 conditions where the ions reach the amorphous-
4 crystalline interface. The lowering of the radiative
5 recombination coefficient must be compensated
6 by some other mechanism to explain this
7 result. We assume that this compensating
8 mechanism is intimately related to surface pas-
9 sivation as the carrier lifetime is dominated by
10 thermally activated non-radiative recombi-
11 nations at the amorphous-crystalline interface. In-
12 terestingly, the irradiation and annealing pro-
13 cess allows to stabilize the PL intensity. We can
14 conclude that the absence of thermal quenching
15 for the PL in the irradiated and annealed sam-
16 ples, associated with a similar level of passiva-
17 tion than in the initial samples (similar PL inten-
18 sity at room temperature), indicates that the pas-
19 sivation itself must be more robust for tempera-
20 tures higher than room temperature, at least up to
21 500 K. As a matter of perspective, it would be in-
22 teresting to have access to the carrier lifetime as
23 a function of temperature for the different sam-
24 ples to confirm this indication of increased ro-
25 bustness. These results are relevant in the field
26 of silicon heterojunction photovoltaic solar cells
27 where some improvements may be related to
28 better tuning of interface passivation. Ion irra-
29 diation appears to be an interesting option for
30 near-surface modification and improved pas-
31 sivation of amorphous hydrogenated sili-
32 con/crystalline silicon interfaces.

33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45 **Acknowledgements** We acknowledge Jérôme Bourçois
46 for the irradiations at the implanter IRMA. A. Defresne thanks
47 doctoral school PHENICS for financial support. The authors
48 thank R. Brüggemann for discussion about the PL from hetero-
49 junction solar cell.

50 References

- 51 [1] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M.
52 Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T.
53 Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M.
54 Taguchi, E. Maruyama, S. Okamoto, IEEE J. Photovolt. 4
55 (6), 1433 (2014).
- [2] S. De Wolf, in: Physics and Technology of Amorphous-
Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells, edited by W.
G.J.H.M. van Sark, L. Korte and F. Roca, Springer-Verlag,
223-259 (2012).
- [3] J. Geissbühler, S. De Wolf, B. Demareux, J. P. Seif, D. T.L.
Alexander, L. Barraud, and C. Ballif, Appl. Phys. Lett. 102,
231604 (2013).
- [4] D. Deligiannis, R. Vasudevan, A.H.M. Smets, R.A.C.M.M.
van Swaaij, M. Zeman, AIP Advances 5, 097165 (2015).
- [5] S. De Wolf and M. Kondo, Appl. Phys. Lett. 91, 112109
(2007).
- [6] J.W.A. Schüttauf, C.H.M. van der Werf, I.M. Kielen,
W.G.J.H.M. van Sark, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, J. Non-
Cryst. Sol. 358, 2245 (2012).
- [7] R. Brüggemann, in: Physics and Technology of Amorphous-
Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells, edited by W.
G.J.H.M. van Sark, L. Korte and F. Roca, Springer-Verlag,
261-299 (2012).
- [8] A. Datta, M.-H. Song, J. Wang, M. Labrune, S. Chakroborty,
P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, J. Non-Cryst. Solids
358, 2241 (2012).
- [9] A. Defresne, O. Plantevin, I.P. Sobkowicz, J. Bourçois and P.
Roca i Cabarrocas, Nucl. Instr. Meth. B, DOI
10.1016/j.nimb.2015.04.009 (2015).
- [10] J. Chaumont, F. Lahu, M. Salomé, A.-M. Lamoise and H.
Bernas, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 189 (1981) 193.
- [11] J. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping of
Ions in Matter*, Pergamon New York (1985) ;
<http://www.srim.org>
- [12] C. Ogihara, Y. Inagaki, A. Taketa, and K. Morigaki, J.
Non-Cryst. Solids 358, 2004 (2012)
- [13] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, P.P. Altermatt, A. Wang,
J. Zhao and R. Corkish, J. Appl. Phys. 94(8), 4930 (2003).
- [14] S. Tardon and R. Brüggemann, J. Phys. D: Appl. Phys. 43,
115102 (2010)
- [15] T. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish, and M.A. Green,
Appl. Phys. Lett. 82, 2996 (2003).
- [16] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, P.J. Reece, and M. Gal, Na-
ture 412, 805 (2001).
- [17] R. Brüggemann, S. Reynolds, J. Non-Cryst. Solids 352,
1888 (2006).
- [18] R. Chouffot, A. Brezard-Oudot, J.-P. Kleider, R. Brügge-
mann, M. Labrune, P. Roca i Cabarrocas, P.-J. Ribeyron,
Mat. Sci. Eng. B 159-160, 186 (2009).

8.2 Perovskites hybrides organiques-inorganiques

Les perovskites hybrides organiques-inorganiques sont devenues l'une des alternatives les plus prometteuses aux semi-conducteurs traditionnels dans le domaine de l'énergie photovoltaïque et des dispositifs émetteurs de lumière. Ces matériaux combinent les caractéristiques intéressantes des matériaux organiques et inorganiques dans un composé unique, par exemple avec une luminescence plus intense que les semi-conducteurs inorganiques tout en conservant des mobilités élevées, plusieurs ordres de grandeur plus grandes que dans les semi-conducteurs organiques. Une meilleure connaissance des propriétés électroniques de ces matériaux est évidemment une condition préalable à leur utilisation dans des dispositifs opto-électroniques. Dans ce projet, nous allons utiliser l'irradiation ionique comme un outil pour l'introduction de défauts ponctuels de manière contrôlée. Les défauts ponctuels devraient avoir un effet de dopage sur les propriétés électroniques. Ils permettront également de mieux comprendre la luminescence de ces matériaux, en particulier en surface par rapport au volume, et le rôle que jouent les défauts dans ces émissions lumineuses. L'irradiation ionique nous apportera une méthode originale pour modifier les propriétés de ces matériaux, dans la perspective de leur intégration dans des dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques.

8.2.1 Contexte scientifique

Ces deux dernières décennies, les pérovskites hybrides organiques-inorganiques (HOP) ont suscité l'intérêt en tant que nouveaux matériaux fonctionnels, d'abord pour leurs propriétés d'émission de lumière, avec les structures A_2MX_4 (pérovskites 2D) où A est un cation organique, M est un cation métallique et X est un anion halogénure comme représenté schématiquement sur la figure 36. Plus récemment, depuis 2012, les structures AMX_3 (pérovskites 3D) ont conduit à l'émergence très rapide d'une nouvelle classe de cellules solaires : après seulement 3 ans d'effort de recherche un rendement de conversion supérieur à 20% a été obtenu, comme le montre le tableau des rendements records établi par le National Renewable Energy Laboratory. Cependant, un certain nombre de questions liées au comportement d'hystérésis, à la stabilité thermique ainsi qu'à la sensibilité à l'humidité, doivent être résolus. Une meilleure connaissance des propriétés électroniques de ces matériaux est évidemment une condition préalable à leur utilisation dans de futurs dispositifs opto-électroniques.

8.2.2 Dopage électronique par une introduction contrôlée de défauts

Le matériau le plus fréquemment utilisé pour réaliser des cellules solaires photovoltaïques à base de perovskite hybride est $(CH_3NH_3PbI_3)$ qui a une structure tétragonale à température ambiante (Fig.36). Ce matériau subit deux transitions de phase structurales en fonction de la température : de orthorhombique à tétragonale à 160 K, et de tétragonale à cubique à environ 310 K. Des calculs théoriques ont montré que HOP peut être auto-dopé par des défauts ponctuels. Cet effet a été reporté en modifiant le rapport des précurseurs lors de la synthèse entre halogénure de méthylammonium (CH_3NH_3I) et iodure de plomb (PbI_2) et a permis de modifier la conductivité de type n au type p avec une concentration variable de porteurs sur plusieurs ordres de grandeur, comme illustré sur la Fig.37. Nous proposons dans ce projet d'explorer l'effet de l'irradiation

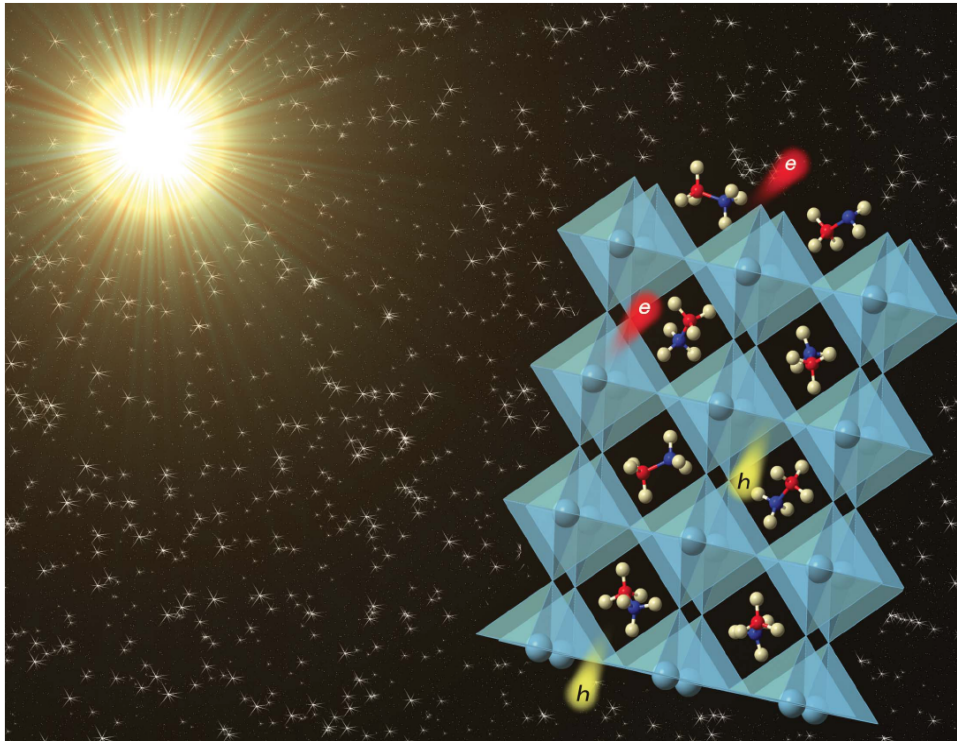


FIGURE 36 – Schéma de la structure 3D d'une pérovskite hybride de type $CH_3NH_3PbI_3$ (tiré de [Yin2015]).

ionique (Helium ou Argon à basse fluence et énergie modérée 10 keV-100 keV) sur les propriétés électroniques via la formation de défauts ponctuels. A titre d'exemple, les fig.38 et 39 représentent des résultats de simulations à l'aide du logiciel SRIM : une irradiation avec des ions hélium entre 10 keV et 100 keV permet de contrôler le profil de concentration des ions implantés entre quelques centaines de nanomètres et environ 2 microns. On observe aussi fig.39 qu'une irradiation avec des ions hélium de 10 keV permet de créer des défauts ponctuels sur une profondeur d'environ 400 nm, avec une majorité de déplacements sur les atomes d'hydrogène et d'iode. Le contrôle de la fluence nous permet d'ajuster la concentration de défauts créés. Par exemple, on s'attend à ce qu'une irradiation avec une fluence de $10^{15} He^+/cm^2$ conduisent à une concentration de lacunes d'iode et d'hydrogène de l'ordre de $6 \times 10^{20} cm^{-3}$. Une irradiation avec des ions argon de 100 keV permettra d'obtenir un profil de déplacement sur une profondeur équivalente mais avec une concentration de défauts environ 20 fois plus grande pour la même fluence. La réalisation d'un dopage par irradiation ionique ouvrirait des perspectives très riches sur cette famille de matériaux. Nous bénéficierons de l'expertise de l'équipe du LPS pour des études par photoémission, qui permettront notamment de sonder le niveau de dopage électronique des cristaux. L'équipe du LPS a déjà initié une collaboration active sur le sujet des pérovskites hybrides avec l'équipe du LAC qui porte à la fois sur des études structurales par diffraction des rayons X et des études des propriétés électroniques par spectroscopie de photo-électrons (ARPES).

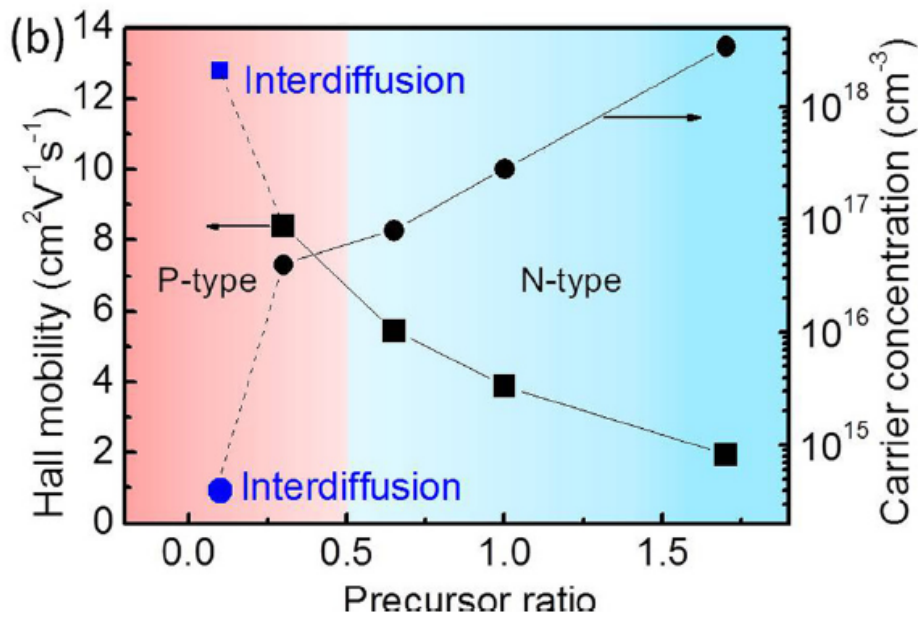


FIGURE 37 – Concentration et mobilité des porteurs dans des films de $CH_3NH_3PbI_3$ en fonction du rapport des précurseurs utilisés lors de la synthèse (tiré de [Wang2014]).

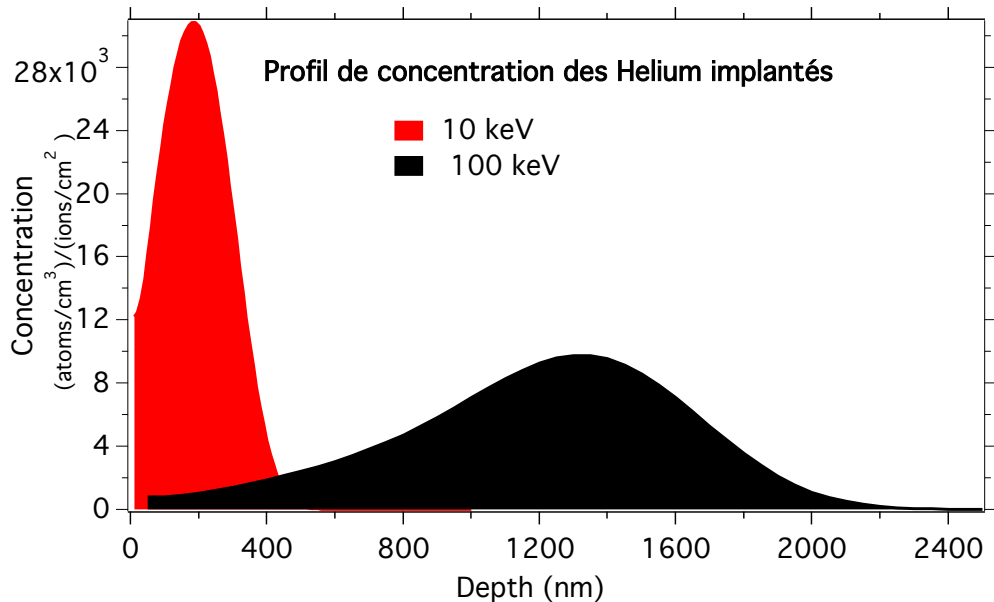


FIGURE 38 – Résultat de simulations SRIM montrant le profil de concentration des ions implantés dans la perovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$ suite à une irradiation avec des ions hélium de 10 keV et 100 keV.

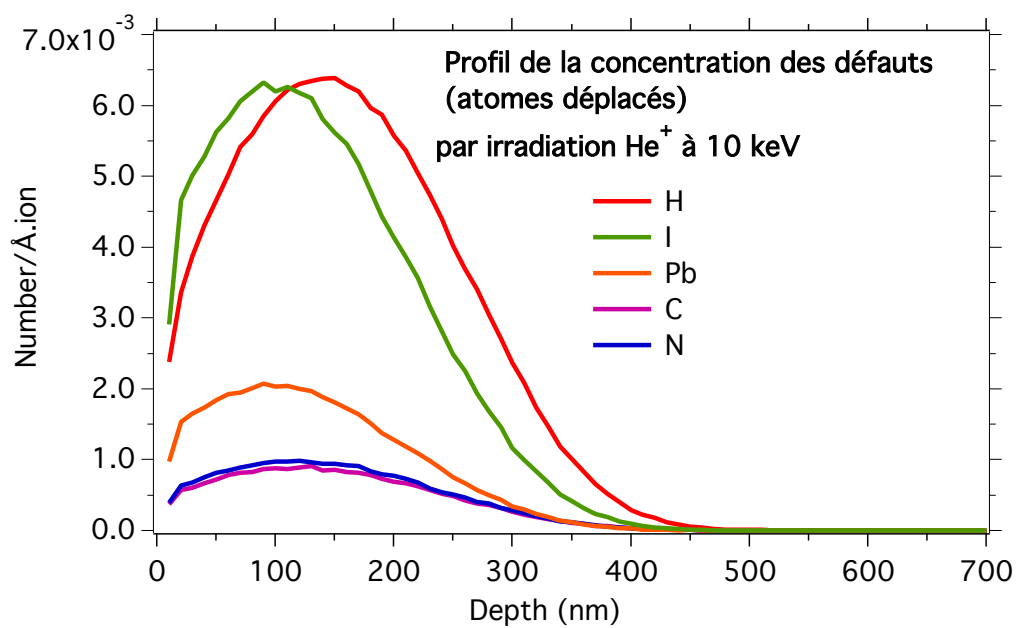


FIGURE 39 – Résultats de simulation SRIM montrant le profil des éléments déplacés dans la perovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$ suite à une irradiation avec des ions hélium de 10 keV.

8.2.3 Rôle des défauts ponctuels sur les propriétés optiques

En collaboration avec l'équipe du LAC, qui a 10 ans d'expertise dans la synthèse et l'étude des perovskites hybride, nous étudierons la relation entre la luminescence et la présence de défauts ponctuels. À titre d'exemple, les pics de luminescence provenant à la fois de la surface et du volume des cristaux peuvent être identifiés dans les spectres d'émission, et ces pics présentent des comportements différents notamment en termes de durées de vie. On peut clairement observer sur la photographie de la fig.40, prise par l'équipe du LAC, une émission de surface verte, différente de l'émission de volume jaune. Ce comportement n'est pas compris jusqu'à présent, et la possibilité de modifier l'état de surface du matériau par irradiation ionique devrait permettre d'apporter des éléments de réponse à ce problème. Nous avons commencé à aborder cette thématique en irradiant avec des ions Helium de 10 keV des monocristaux et des couches minces polycristallines de $CH_3NH_3PbI_3$ et de $CH_3NH_3PbBr_3$ avec différentes fluences comprises entre $10^{12} \text{ ions/cm}^2$ et $2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$. Seuls les échantillons de $CH_3NH_3PbI_3$ irradiés à la plus haute fluence montrent des effets importants sur le spectre de photoluminescence. Ces échantillons présentent donc une robustesse plus importante que ce que nous pouvions attendre du fait de la présence des groupements organiques dans la structure. En effet la tenue sous irradiation aux électrons par exemple est problématique pour observer les perovskites hybrides en microscopie électronique [Klein-Kedem2016]. On peut observer sur la figure 41 comment le spectre de photoluminescence est modifié par l'irradiation (mesures au LAC avec Damien Garrot). De façon surprenante nous observons une double bande indiquant deux types de processus. Lors de l'illumination avec le faisceau laser (325 nm environ 15 mW/cm^2), le spectre évolue progressivement vers une seule bande centrée à 740 nm et dont l'intensité augmente lors des mesures, indiquant un processus de guérison des défauts non-radiatifs sous lumière. La bande de luminescence après irradiation est donc stabilisée à une énergie plus haute que celle de l'échantillon avant irradiation, centrée à 780 nm. Nous avons prévu des mesures résolues en temps afin de mieux comprendre cette évolution. Afin de corréliser cette évolution des propriétés spectroscopiques avec les changements structuraux nous avons aussi prévu des mesures de diffraction des RX afin de caractériser la déformation des échantillons irradiés comme nous l'avons fait auparavant sur $SrTiO_3$ [AutierLaurent2010]. Par ailleurs, on s'attend à ce que la présence de défauts à la surface ou dans le volume, influe fortement sur le gain optique. Les études optiques réalisées au LAC en vue de la réalisation de lasers à partir de cristaux pérovskites bénéficieront d'un contrôle précis de la position des défauts dans le cristal et seront tout à fait originales. La possibilité de caractériser les effets de l'irradiation au CSNSM par spectroscopie optique permettra d'avoir une vision des effets les plus intéressants qui pourront être étudiés avec les moyens sophistiqués disponibles au LAC.

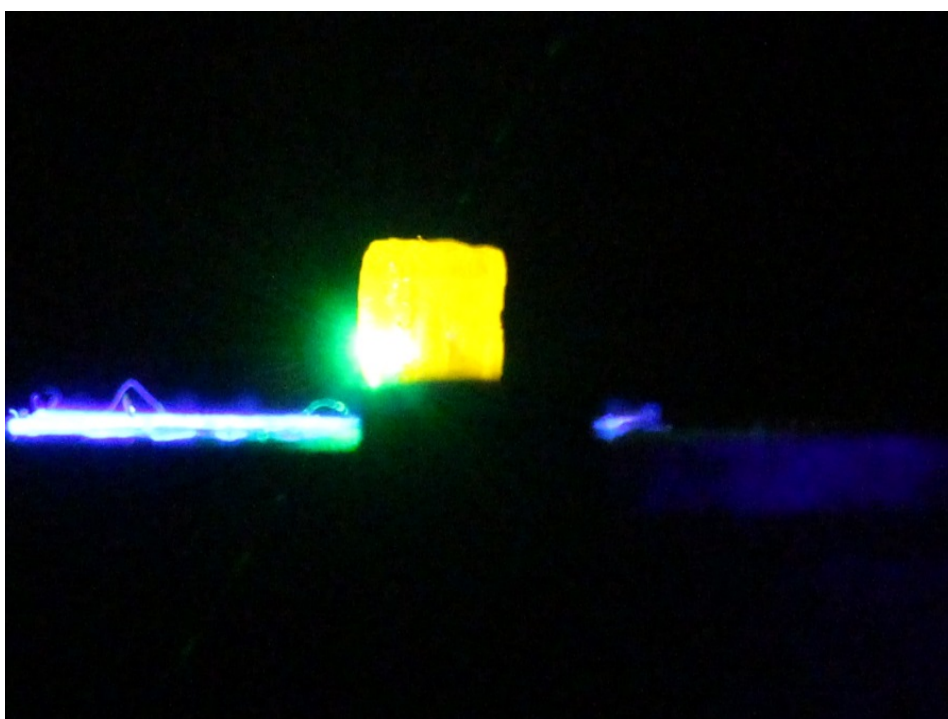


FIGURE 40 – Photographie d'un cristal de $CH_3NH_3PbI_3$ illuminé avec une diode laser (405 nm), montrant clairement la différence entre les émissions de surface et de volume.

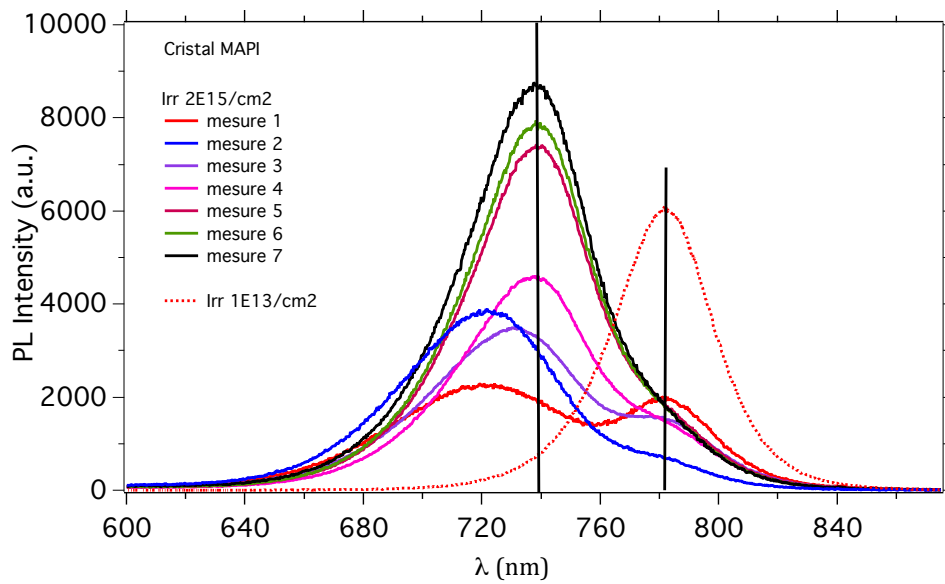


FIGURE 41 – Spectres de photoluminescence mesurés à différents instants espacés environ d’une minute sur un monocristal de $CH_3NH_3PbI_3$ irradié avec des ions Helium de 10 keV à une fluence de $2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$. Le spectre de l’échantillon irradié à une fluence de $10^{13} \text{ ions/cm}^2$ est montré pour référence (correspond au spectre de l’échantillon non irradié).

8.2.4 Collaboration - Interdisciplinarité

Ce projet de recherche interdisciplinaire concerne les propriétés électroniques, optiques et structurales fondamentales de pérovskites hybrides organique-inorganique 2D et 3D. Il est basé sur l'utilisation d'outils d'irradiation ionique peu répandus dans la communauté des physiciens de la matière condensée. Nous allons étudier la possibilité de contrôler le dopage et l'émission de lumière de ces matériaux avec l'irradiation ionique en utilisant l'implanteur IRMA du CSNSM (plateforme SEMIRAMIS). La nouveauté de cette approche fait son attractivité dans un contexte très concurrentiel. En effet, les pérovskites ont émergé comme l'un des sujets les plus brûlants en science des matériaux aujourd'hui. Pour ce projet, nous avons obtenu du Labex PALM (projet HOPIRR) le financement d'un spectromètre optique QuantaMaster (HORIBA Jobin-Yvon). Ce spectromètre permettra d'étudier les mécanismes d'émission de lumière : spectres d'excitation et spectres d'émission pourront être mesurés avec une lampe Xe intense continue. Nous aurons aussi accès à des mesures résolues en temps via une lampe Xe pulsée et l'électronique de détection pour mesurer les durées de vie d'émission pour des déclinés lents (temps supérieurs à la microseconde), adaptés aux émissions lumineuses dues aux niveaux de défauts. Ce type de mesure permettra d'identifier les processus de recombinaisons à l'origine des émissions lumineuses : excitons libres, excitons liés et recombinaisons sur les niveaux de défauts se distinguent en particulier par leurs durées de vie. L'équipe du LAC, spécialiste d'optique ultra-rapide, n'a pas accès aux déclinés lents qui nécessitent de mettre en oeuvre une électronique de mesure spécifique (technique SSTD Single Shot Transient Digitizer). Un tel équipement sera donc complémentaire des autres techniques de mesures résolues en temps disponibles chez le partenaire du projet au Laboratoire Aimé Cotton (expériences de type pompe-sonde avec laser femtoseconde). Les études de spectroscopie optique pourront être menées entre 10K et 300K car l'équipe au CSNSM est déjà équipée d'un cryostat optique à hélium gazeux de type "pulse tube".

En conclusion, ce projet exploratoire est basé sur une idée nouvelle qui nous permet de nous distinguer dans la compétition actuellement très intense sur cette famille de matériaux. L'utilisation des techniques d'irradiation ionique pour moduler les propriétés des pérovskites nous permettra de nous intéresser à des mécanismes d'émission lumineuse de surface encore incompris, et très probablement liés à la présence de défauts. La capacité des pérovskites 3D à émettre de la lumière blanche peut potentiellement propulser les pérovskites hybrides comme une nouvelle filière pour l'éclairage par OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Le caractère très innovant d'un possible dopage par les défauts d'irradiation représenterait une véritable avancée et pourrait déboucher sur un procédé brevetable pour aboutir à la réalisation d'OFETs (Organic Field Effect Transistors) ou de dispositifs photovoltaïques de troisième génération. L'équipe du LAC est impliquée par ailleurs dans le projet européen GotSolar (2016-2019) financé dans le cadre de l'appel à projets H2020. Les objectifs à plus long terme auxquels nous pourrions contribuer en collaboration avec l'équipe du LAC sont la réalisation de lasers (vert en particulier) et de sources à photons uniques basés sur des pérovskites hybrides.

9 Conclusion

J'espère avoir montré à travers ces quelques exemples que les méthodes d'irradiation ionique peuvent contribuer aux thématiques actuelles en science des matériaux à travers leur structuration et fonctionnalisation. Deux exemples ont été plus particulièrement abordés : nanostructuration des semi-conducteurs, en particulier du silicium et GaSb, et la mise en ordre d'alliages magnétiques d'intérêt par exemple pour le stockage magnétique de l'information.

Des perspectives ont été dessinées à travers de nouvelles approches de l'irradiation ionique pour des thématiques très actuelles concernant les matériaux pour l'énergie solaire photovoltaïque. Dans une étude prospective, nous avons choisi de nous intéresser aux cellules solaires à hétérojonction a-Si :H/c-Si et à la question de la passivation de surface du silicium cristallin. Cette problématique de la passivation de surface a une portée très générale qui concerne aussi bien la micro-électronique que le solaire photovoltaïque. Nous avons découvert une méthode d'irradiation et recuit qui permet d'améliorer la passivation du c-Si et sa tenue en température. L'extension à d'autres matériaux connus pour leur haute qualité de passivation, comme le nitrure de silicium hydrogéné, présenterait aussi un intérêt considérable.

Par ailleurs, nous souhaitons contribuer aussi à une ingénierie des défauts dans les perovskites hybrides avec un double objectif : une meilleure compréhension des mécanismes intrinsèques de luminescence, et donc des propriétés électroniques, ainsi qu'une utilisation des défauts d'irradiation par exemple pour le dopage électronique de ces matériaux. L'orientation qui se dessine donc à l'avenir pour mes futures activités de recherche se déploiera autour de la spectrométrie optique et de l'irradiation ionique avec pour objectif la compréhension du rôle des défauts dans le cas des cellules solaires à hétérojonction silicium ou des perovskites hybrides. D'autres thématiques ne concernent que la spectrométrie optique : caractérisation des mécanismes de luminescence en lien avec les détecteurs à scintillation (ANR Clymene si le projet est accepté cette année); et aussi luminescence des terres rares (cristaux pour l'optique développés par Matías Velazquez à l'ICMCB, Bordeaux).

Un nouveau sujet que j'aborde aussi concerne la luminescence des terres rares comme une sonde structurale indirecte (composés d'oxydes de terres rares modifiés par irradiation aux ions lourds, collaboration avec Gaël Sattonay au CSNSM).

J'envisage aussi, si le projet est accepté, d'étudier la luminescence de films minces de nitrure de silicium amorphe contenant des nanocristaux de silicium modifiés par irradiation, en collaboration avec Santanu Ghosh à IIT Delhi (projet CEFIPRA de collaboration franco-indienne déposé le 01/04/2016).

Les interactions rayonnements-matière à la fois comme outil de modification des propriétés et comme moyen d'étude resteront au centre de mes préoccupations de chercheur, avec le souci de contribuer aux différentes thématiques en maintenant la créativité et le caractère exploratoire qui permettent la découverte et l'acquisition de nouveaux savoirs.

Cinquième partie

Enseignement

Sommaire

10 Du métier d'enseignant-chercheur	95
11 Activités d'enseignement	95
12 TP de laboratoire : Irradiation de cellules solaires	97
12.1 Sujet de TP	99
13 Annexe : Curriculum Vitae	104
Références	121

10 Du métier d'enseignant-chercheur

"Enseigner, ce n'est pas remplir un vase, c'est allumer un feu." Montaigne

Dans la vie d'un enseignant-chercheur, l'enseignement prend une part importante. Cela représente non seulement un volume horaire quantitatif de 192h équivalent-TD par an, mais aussi qualitativement une organisation du travail très différente de celle d'un chercheur CNRS par exemple. Une des difficultés principales consiste à faire face à un temps morcelé, dispersé en une multitude de tâches différentes comme le prochain cours ou TD à préparer, la salle à réserver pour le prochain cours, les collègues à contacter afin de s'assurer de leur disponibilité pour participer à des TP par exemple, les copies à corriger, etc. Il devient difficile de s'organiser pour être en mesure de dominer à la fois les activités de recherche et d'enseignement, toutes les deux aux multiples facettes. Dans le contexte actuel où il est nécessaire de faire la preuve de son adaptation et de son "excellence" permanente, il est clair que ces multiples injonctions se traduisent souvent en mal-être au travail. Il paraît nécessaire, d'une part d'alléger le volume horaire consacré à l'enseignement, et donc d'embaucher des enseignants-chercheurs, et d'autre part de relâcher la pression productiviste (au nombre de projets, de publications..) de façon à permettre la disponibilité et la mobilité intellectuelle qui fertilisent à la fois la création et la transmission des savoirs. Il ne faut pas perdre de vue que la vocation des universitaires consiste à l'examen critique des savoirs, leur discussion et leur nouvelle élaboration ainsi que leur transmission [Prado2009]. Malheureusement, la nécessité de plus en plus individualiste de "réussir" sa carrière, c'est à dire de se comporter en entrepreneur qui gère ses projets de recherche, recrute ses équipes, etc entraîne le plus souvent un manque d'investissement dans une construction coopérative de l'université. Dans ce contexte, l'enseignement est souvent considéré comme une charge par des enseignants trop pressés de retourner dans leurs laboratoires, et à la recherche de stratégies pour que la face éducative de leur métier se retrouve valorisée à moindre "coût". Évidemment les réformes d'inspiration libérale que subissent l'université et le monde académique depuis une dizaine d'années ne font qu'aggraver cet état de fait [Granger2015]. Le néo-management veut des indicateurs de performance comme l'"employabilité" des étudiants ou la capacité à obtenir des crédits et développer son activité pour les chercheurs. L'université représente toutefois encore une brèche où peut souffler un vent de liberté dans une société où un travail aliénant représente la norme. Il ne tient qu'à nous de maintenir et amplifier ce courant d'air salubre à visée émancipatrice, individuelle et collective.

11 Activités d'enseignement

Je détaille ci-dessous mon service d'enseignement sur ces quatre dernières années avec les responsabilités d'unités d'enseignement sur la même période. On trouvera un contenu complet de mes activités d'enseignement depuis mon recrutement en tant que maître de conférences à l'Université Paris-Sud sous forme de tableau dans mon CV en annexe ci-dessous.

ENSEIGNEMENTS

2012-13

Cours et TD - Lois d'évolution en physique - L1 - 55h

Cours-TD - Energie - M1 Education et Enseignement Primaire - 10h

Cours Interaction rayonnement-matière - M2 Matériaux Couches minces - 30h

Cours Ressources et conversion de l'énergie - M1 PAM - 35h

Cours Matériaux pour l'Energie - Mutualisé entre M2 APIM et M2 PIE - 25h

TP Caractérisation par faisceaux d'ions - Mutualisé entre M2 APIM et M2 PIE -20h

TP Diffusion inélastique des neutrons LLB - M2 CFP - 8h

2013-14

Cours et TD - Mécanique - L1 -60h

Cours-TD - Ondes - Polytech, Matériaux 3ème année - 25h

Cours Interaction rayonnement-matière - M2 Matériaux Couches minces - 30h

Cours Ressources et conversion de l'énergie - M1 PAM - 15h

Cours Matériaux pour l'Energie - M2 PIE - 25h

TP Diffusion inélastique des neutrons LLB - M2 CFP - 16h

TP Irradiation de cellules solaires - M2 OSAE et M2 PIE - 30h

2014-15

J'ai bénéficié d'une demi-délégation au CNRS, accordée par l'INSIS, dans le cadre d'un projet de recherche avec le LPICM, École Polytechnique. TD L1 - Mécanique - 25h

Cours Ressources et conversion de l'énergie - M1 PAM - 15h

Cours Matériaux pour l'Energie - M2 PIE - 18h

TP Irradiation de cellules solaires - M2 OSAE et M2 PIE- 40h

2015-16

J'ai bénéficié du renouvellement de ma demi-délégation au CNRS.

TD Structure de la matière - L3 PA - 20h

Cours Ressources et conversion de l'énergie - M1 PAM - 30h

Cours Matériaux pour l'Energie - M2 PIE - 30h

TP Irradiation de cellules solaires - M2 OSAE et M2 PIE - 40h

RESPONSABILITÉS

2012-2016

Responsable UE Matériaux pour l'énergie M2 Accélérateurs de Particules et Interaction avec la Matière (2012-13) et Physique et Ingénierie de l'Energie (PIE) (2012-16) - Cours mutualisés entre les 2 masters sur l'année 2012-13.

2012-2014

Responsable d'UE Interactions rayonnement-matière M2 Matériaux-Couches minces.

2012-16

Responsable d'UE « Ressources et conversion de l'énergie » du M1 PAM

2013-2016

Responsable TP de laboratoire Vieillessement de cellules solaires sous irradiation pour les M2 OSAE (Outils et Systèmes pour l'Astronomie et l'Espace) et M2 PIE (Physique et Ingénierie de l'Energie). Financement du Labex P2IO (appel d'offres formation TP plateforme).

2013-2014

Responsable d'un nouveau Cours-TD Ondes, réalisation du support de cours, parcours Matériaux 3 (Apprentissage) Polytech Paris-Sud.

12 TP de laboratoire : Irradiation de cellules solaires

J'ai pu mettre en place depuis 2013 un TP au CSNSM sur l'implanteur IRMA, dédié à des petits groupes de 2-3 étudiants. Ce TP est suivi par des étudiants du M2 OSAE (Outils et systèmes pour l'astronomie et l'espace) et des étudiants du M2 PIE (Physique et ingénierie de l'énergie) auxquels s'ajoutent des étudiants de l'ENS Cachan et de Supélec qui suivent l'UE Solaire photovoltaïque du M2 (Resp. Sylvain Le Gall et Jean-Paul Kleider). Ce TP permet de suivre *in-situ* l'endommagement de la cellule via ses caractéristiques électriques $I(V)$ mesurées sous lumière et à l'obscurité. On choisit d'irradier les cellules avec différents faisceaux d'ions : Argon, Helium, protons,... Les étudiants montent eux-mêmes la cellule à mesurer comme sur la photographie de la figure 42 (mesure 4- fils entre la face avant et la face arrière, qui doit être isolée électriquement du support via une feuille de téflon). Ils acquièrent des notions sur la manipulation d'un faisceau d'ions (participation de mon collègue Jérôme Bourçois), ainsi que la mesure de courant, la notion de fluence, etc. Nous faisons en parallèle des simulations SRIM de l'interaction ion-matière pour décrire la pénétration des ions et la création de défauts dans la cellule. Finalement, nous discutons des articles scientifiques pour comparer à nos résultats et mieux les interpréter. Des résultats typiques de l'évolution des caractéristiques sont représentés sur la figure 43 après une irradiation avec des ions Argon de 150 keV. Les étudiants en déduisent les évolutions de la tension de circuit ouvert V_{OC} , du courant de court-circuit I_{CC} et du facteur de forme FF, en fonction de la fluence d'irradiation utilisée.

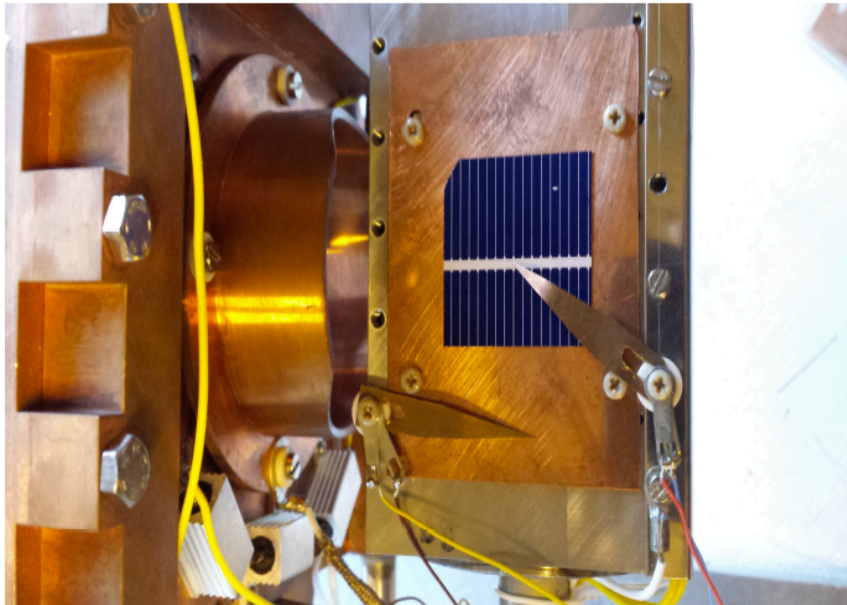


FIGURE 42 – Montage d'une cellule solaire de type homojonction en silicium sur le support d'irradiation pour les caractérisations électriques *in-situ* sur l'implanteur IRMA.

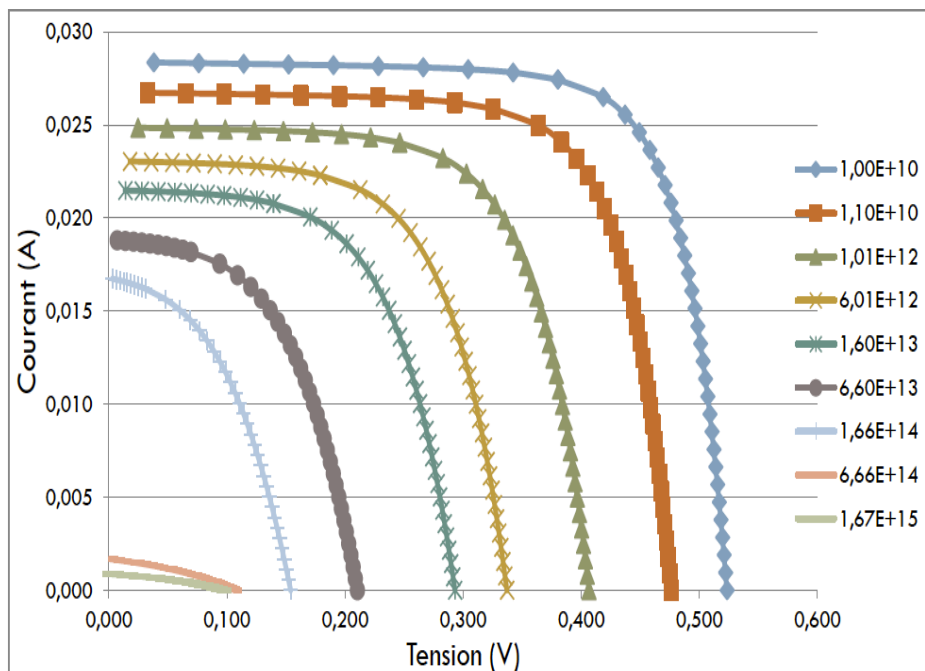


FIGURE 43 – Exemple de caractéristiques I(V) sous lumière obtenues lors du TP d'irradiation d'une cellule solaire à homojonction silicium par des ions Argon de 150 keV avec des fluences croissantes.

12.1 Sujet de TP

M2 PIE
Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la
Matière Bat.104-108 Orsay

TP dégradation des cellules solaires sous irradiation

O. Plantevin,, J. Bourçois



Fig. 1 : Station spatiale internationale (ISS).

L'alimentation électrique des missions spatiales est assurée par des panneaux solaires photovoltaïques. Actuellement les panneaux solaires des satellites offrent des puissances électriques de l'ordre de la dizaine de kW (18 kW de puissance crête pour un satellite de télécommunications de type Boeing 702), alors que la station spatiale internationale (cliché ci-dessus Fig.1) permet de délivrer une puissance crête de 245 kW.

Une des problématiques que rencontrent ces cellules solaires réside en leur sensibilité aux effets des radiations présentes dans l'espace, qui dégradent leurs performances. Il est nécessaire de sélectionner des types de cellules et des technologies qui résistent au mieux à ces contraintes d'environnement.

C'est dans ce contexte que nous aborderons la physique des cellules solaires, leur caractérisation électrique et l'étude de leur endommagement par irradiation. Pour le TP nous nous intéresserons particulièrement à l'irradiation par des protons, des ions Helium ou Argon de basse énergie (qqes 10 keV à qqes MeV). Dans l'espace, comme on peut le voir sur la Fig.2, les flux d'ions helium et hydrogène est environ 2 ordres de grandeur au-dessus des flux d'ions plus lourds comme le carbone et l'oxygène. De plus, les ions plus lourds interagissant plus fortement seront arrêtés dans une région superficielle de la cellule. Les ions helium ou hydrogène, interagissant plus faiblement, peuvent pénétrer dans la cellule jusqu'à la zone de la jonction p-n. Cette zone est critique pour le dispositif, car c'est là que se fait la séparation des paires électron-trou à l'origine de l'établissement d'un courant électrique aux bornes de la cellule. Nous étudierons donc l'influence de l'énergie et de la fluence (ions/cm²) des protons

ou ions helium sur les performances des cellules en se basant sur les caractéristiques de l'interaction ion-matière. Les flux typiques de protons dans l'espace sont représentés sur la Fig.3 en fonction de la distance à la Terre et de l'énergie des particules.

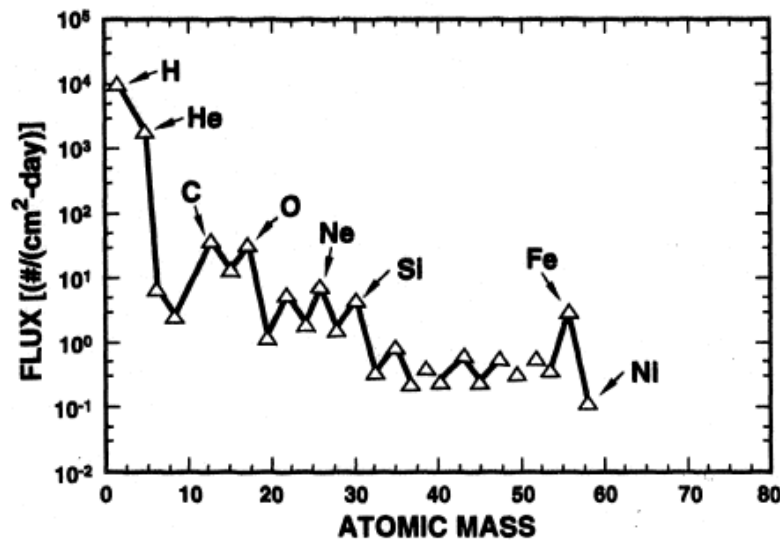


Figure 5: Flux of galactic cosmic ray particles for atomic masses up to 60. (After Refs. 2 and 7)

Fig 2 : Comparaison des flux de particules cosmiques en fonction de la masse des ions.

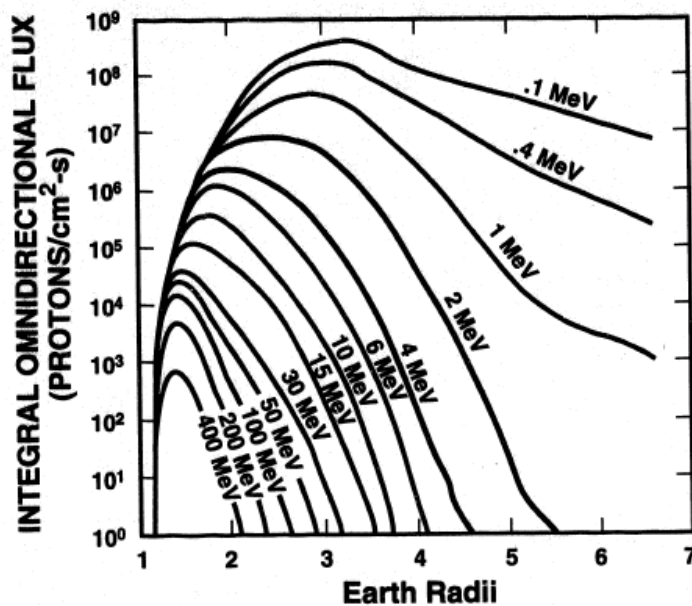


Figure 3: Distribution of proton flux as a function of energy and radial distance. (After Ref. 1)

Fig. 3 : Distribution des flux de protons dans l'espace en fonction de leur énergie et de la distance à la Terre.

Ce TP se déroulera sur une journée, il comprendra la mise en œuvre de l'expérience, i.e. : montage des cellules et câblage, mise sous vide, puis la gestion de l'acquisition des données et les manipulations associées, de manière à obtenir la cinétique du vieillissement.

1- Caractérisation de cellules solaires photovoltaïques

Méthode de caractérisation courant-tension $I(V)$ des cellules photovoltaïques, à l'obscurité et sous éclairage, et détermination expérimentale des paramètres caractéristiques : courant de court-circuit, tension de circuit ouvert, facteur de forme et efficacité quantique. Utilisation d'une source-mètre Keithley, interfacé sous Labview. Intérêt de la mesure 4-fils. On comparera les caractéristiques de différentes cellules solaires : silicium multicristallin, silicium monocristallin, hétérojonction silicium amorphe/cristallin, multijonction III-V GaAs/GaInP.

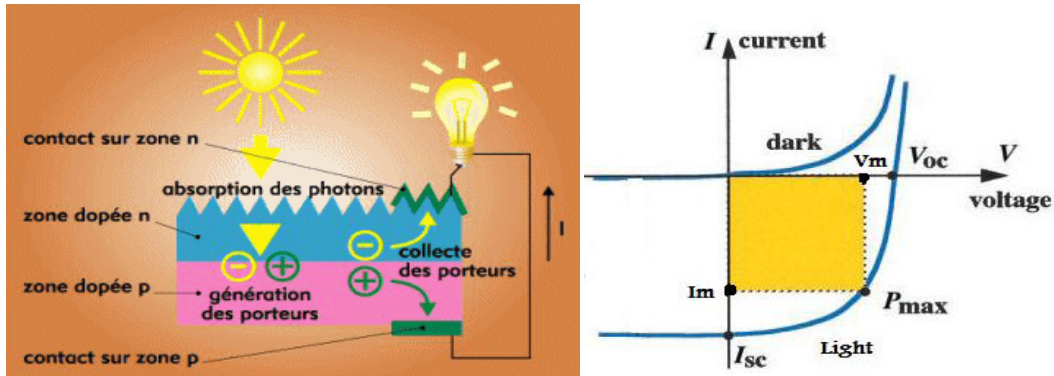


Fig. 4 : Fonctionnement schématique d'une cellule solaire photovoltaïque sous illumination et caractéristiques d'une cellule solaire à l'obscurité et sous éclairage.

2- Interaction ion-matière

Interaction ion-matière : effet de l'introduction contrôlée de défauts sur les performances des cellules. Perte d'énergie des ions dans le matériau, relation avec la profondeur de pénétration, la densité et la nature des défauts formés, dépendance avec la masse et l'énergie des ions utilisés. Cette partie sera illustrée par une introduction au logiciel de simulations TRIM.

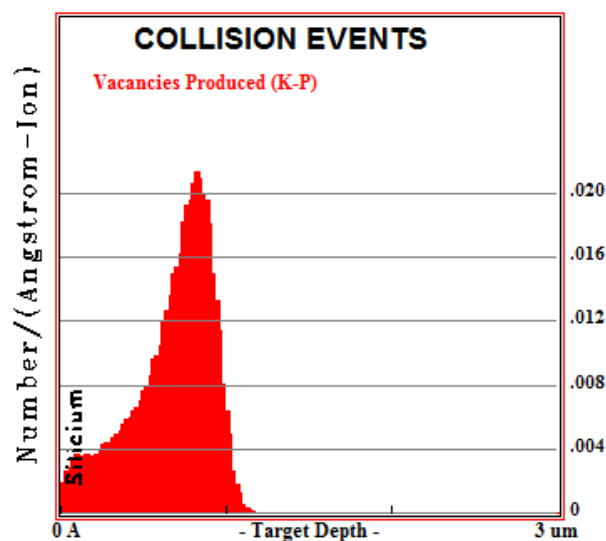


Fig. 5 : Distribution des défauts ponctuels créés par un faisceau d'ions helium de 150 keV dans le silicium.

3- Caractérisation *in-situ* des cellules solaires pendant l'irradiation

Nous monterons un caisson expérimental en bout de ligne sur l'accélérateur de type tandem Aramis (500 keV-3 MeV) ou sur l'implanteur Irma (10 keV-150 keV) en fonction de la gamme en énergie à explorer. Le caisson, équipé d'un hublot, permettra séquentiellement d'irradier la cellule et de mesurer sa caractéristique (à l'obscurité et sous illumination). Nous pourrons ainsi comparer la résistance à l'irradiation de différents types de cellules en fonction de l'énergie des ions et de la fluence. L'évolution des paramètres caractéristiques en fonction de la fluence sera discuté à la lumière d'une modélisation du rôle des défauts sur le fonctionnement de la cellule.

Pour que ce TP vous soit pleinement profitable, il est souhaitable que vous étudiez la bibliographie citée ci-dessous et jointe en annexe avant le TP :

G.C. Sun, S. Makham and J.C. Bourgoïn, "Degradation of solar cells in space: physics and prediction", *Space Radiation Environment and its Effects on Spacecraft Components and Systems, Space Technology Course, Edition Cepadues (2004)*, pp. 327-34

Autres références :

Basic mechanisms of radiation effects in the natural space radiation environment, James R. Schwank, Sandia National Laboratories, 1994.

J.C. Bourgoïn, N. de Angelis, *Radiation-induced defects in solar cell materials*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **66** (2001) 467

S. Makham, G.C. Sun, J.C. Bourgoïn, *Modeling of solar cell degradation in space*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94** (2010) 971

Y. Morita *et al.*, *Anomalous degradation in silicon solar cells subjected to high-fluence proton and electron irradiations*, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 6491

13 Annexe : Curriculum Vitae

Maître de conférences
Département de Physique - Université Paris-Sud - CSNSM

Olivier PLANTEVIN	adresse personnelle :
43 ans, né le 29 novembre 1972 à Arles (13)	7, rue Ampère
nationalité française	91300 Massy
en couple, deux enfants : 4 et 6 ans	tel. : 06 86 02 15 02
Laboratoire : CSNSM Bat.104-108 Campus d'Orsay 91405 Orsay Cedex	
tel. : 01 69 15 52 62	e-mail : plantevin@csnsm.in2p3.fr

**Depuis 09/2004 : Maître de conférences en physique à l'Université Paris Sud (Orsay)
Section 28-Milieus denses et matériaux.**

Activité de recherche au Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM-UMR8609), Groupe de Physique des solides, Équipe "Matière Condensée et Irradiation"

Titres Universitaires

1996-99 Thèse de physique au CEA Grenoble (Laboratoire de Magnétisme et Diffraction Neutronique, DRFMC/SPSMS).

Directeurs de thèse : Dr. Henri Godfrin (CRTBT, CNRS), Dr. Björn Fåk (CEA, Laboratoire Magnétisme et Diffraction Neutronique - MDN).

Étude des excitations de ^4He liquide dans des milieux poreux par diffusion inélastique de neutrons.

Soutenue le 19/10/1999, Mention très honorable.

1995 DEA Physique de la Matière et du Rayonnement, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Stage de DEA au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel (CNRS) avec B. Barbara.

Étude de la relaxation de l'aimantation d'un composé de terre rare en couche mince.

1995 Ingénieur ENSPG (INP Grenoble), option Physique des Matériaux.

Parcours

07/2001-07/2004 Post-doctorat à l'ESRF, Grenoble

Ligne de lumière ID01 (T. H. Metzger). *Diffraction des rayons X en incidence rasante.*

11/2000-04/2001 Vacations à l'Institut Laue-Langevin (Groupe Théorie).

Collaboration avec le Prof. H. R. Glyde (Université du Delaware (USA)) dans la continuité du travail de thèse.

1999-2000 ATER à temps plein à l'Université Joseph Fourier-Grenoble 1 et au CEA Grenoble (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, DRFMC/SI3M). Coll. F. Rieutord. *Réflexométrie des rayons X à l'ESRF pour l'étude d'une interface de silicium obtenue par collage moléculaire (wafer bonding).*

1995-96 Scientifique du contingent au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay).

Encadrement: B. Gillon, A. Gukasov. *Étude de composés magnétiques moléculaires par diffraction de neutrons polarisés.*

1994 Stage ingénieur au Laboratoire d'Étude et de Modélisation des Combustibles au CEA Cadarache (3 mois).

Activités d'Enseignement

Mon activité d'enseignement depuis 09/2004 en tant que Maître de Conférences à l'Université Paris Sud a été diverse et stimulante. Susciter l'intérêt et la curiosité des étudiants pour les amener à une démarche active est pour moi un but très motivant.

Décharges

02-07/2015 et 02-07/2016 : ½ Délégation CNRS pour 6 mois au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM, UMR7647 CNRS-Ecole Polytechnique)

2008-2010 : Deux ½ CRCT - Congés pour Recherche ou Conversion Thématique

Licence L1 PCST, MPI, BCST	Cours et TD Phys101 <i>Lois d'évolution en physique</i> (2008-12) <i>Mécanique</i> (2013-16) TP Phys103 <i>Mécanique</i> (2006-08) TP Phys160 <i>Optique géométrique</i> (2010-11)
Licence L2	TP de <i>Physique expérimentale : Les grandes expériences du XXème siècle</i> et <i>Les ondes</i> Phys202 (2004-07) TP <i>Ondes électromagnétiques</i> Phys205 (2006-07)
Licence L3 Physique et Applications	TD <i>Structure de la matière condensée</i> (2015-16)
Licence L3 Magistère de physique fondamentale	TD <i>d'électromagnétisme</i> PhysF312 (2004-08)
Master 1 PAM Physique et Applications et M1 STEPE	TP au LPS <i>Synthèse et étude de nanotubes de carbone au MET</i> (2004-06) Cours , TD et suivi de projet <i>Ressources et conversion de l'énergie</i> (2007-2016). Resp. UE 2010-13
Master 1 EEP Education et Enseignement Primaire	Cours <i>Energie, Environnement et Pollution</i> (partie Energie) (2011-13)
Master 2 Pro Nano	TP labo de <i>Spectroscopie de photoémission (XPS)</i> au CSNSM (2005-08)
Master 2 CFP Parcours Matière condensée	TD <i>Structure de la matière</i> (2006-2011). TP <i>Diffraction des RX</i> au LPS (2006-2011) Resp. TP 2008-11 TP <i>Diffusion inélastique des neutrons</i> au LLB (2011-14)

Master 2 APIM et PIE	Cours Interaction particules-matière/Matériaux pour l'énergie (2011-16) Resp. UE TP de laboratoire associés : <i>Caractérisation par faisceau d'ions au CSNSM (2011-16), Visite au LLB (2011-14)</i> TP labo <i>Vieillissement de cellules solaires sous irradiation au CSNSM (2013-2016) Resp. TP</i>
Master 2 Matériaux en couches minces	Cours Interaction particules-matière (2011-14) Resp UE
Master 2 OSAE	TP labo <i>Vieillissement de cellules solaires sous irradiation au CSNSM (2013-2016) Resp TP</i>
IFIPS-Polytech Paris Sud	TD <i>Electronique (2004-05)</i> TP <i>Physique Expérimentale</i> dans le parcours Matériaux 3 (2004-06) TP labo de <i>Spectroscopie de photoémission (XPS)</i> au CSNSM (2008-10) Cours-TD Ondes parcours Matériaux 3 (2013-14) - Resp. Réalisation contenu du cours. Tutorat apprentie Matériaux 3-4 (2014-16)

2010-11 : TD de *Physique statistique* à l'ENSTA (cours G. Chardin)

04/2008, 6 h de cours à l'Ecole Doctorale en Sciences de la Terre, Université Paris-Sud, Module *Outils de la physique au service des géosciences*

05/2007 : mission SOCRATES (programme ERASMUS de mobilité des enseignants) - Enseignement d'une semaine en anglais au niveau master et école doctorale à l'Université de Gênes- Italie *Interaction rayonnement-matière : diffusion des rayons X et des neutrons appliquée à l'étude des nanostructures*

Responsabilités

2011-2016 Responsable UE Interactions rayonnement-matière/Matériaux pour l'énergie **M2 Accélérateurs de Particules et Interaction avec la Matière (jusqu'en 2013) et Physique et Ingénierie de l'Energie (PIE) (2011-16) - Cours mutualisés entre les 2 masters sur la période 2011-13.**

2013-2016 : Mise en place et responsabilité TP de laboratoire *Vieillissement de cellules solaires sous irradiation* pour les **M2 OSAE (Outils et Systèmes pour l'Astronomie et l'Espace) et M2 PIE (Physique et Ingénierie de l'Energie)**. Financement du **Labex P2IO (appel d'offres formation TP plateforme)**.

2013-2014 : Nouveau Cours-TD *Ondes*, parcours Matériaux 3 (Apprentissage) Polytech Paris-Sud, Responsabilité et réalisation du contenu du cours.

2011-2014 Responsable d'UE Interactions rayonnement-matière **M2 Matériaux-Couches minces**

2010-2013 et 2015/16 Responsable d'UE « *Ressources et conversion de l'énergie* » du **M1 PAM**

2008-2011 Responsable TP *Diffraction RX* **M2 CFP-Physique de la Matière Condensée**

Activités liées à l'administration

2015-2019 : Elu au **Conseil National de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (CNESER)** sur liste syndicale Sud Education.

11/2015 : Elu suppléant au **CHS de laboratoire** du CSNSM.

07/2012-12/2014 et depuis 03/2015 : Elu Suppléant au **CHSCT de l'Université Paris-Sud** sur liste syndicale Sud-Education.

01/2011-11/2014 et depuis 12/2014 : Elu au **Conseil du Département de Physique** de l'UFR des Sciences de l'Université Paris-Sud. Examen des demandes de promotion, CRCT et ATER.

09/2010-09/2014 : Responsable des **séminaires du CSNSM**.

09/2006-06/2010 : Membre nommé du **Conseil de Laboratoire**.

2005-2014 : Membre de la **CS28 (CCSU28)** de l'Université Paris Sud.

Dont : 01/2007-06/2010 : Membre du **bureau de la CCSU28** de l'Université Paris Sud.

Participation aux jurys de recrutement des Maîtres de conférences et commissions pour le recrutement des ATER.

2005-2014 : Correspondant du laboratoire pour le C'NANO Île de France

Activités liées à la recherche

Membre du comité d'organisation local de la conférence internationale REI2017 (Radiation Effects in Insulators), Versailles 07/2017

Rapporteur pour JAP (Journal of Applied Physics), JMMM (J. of Magnetism and Magnetic Materials), et NIMB (Nucl. Instr. and Meth. in Phys. B)

Articles récents à examiner :

Photoluminescence of microcrystalline silicon at low temperatures, phys. stat. solidi (a) (01/2016)

Electrical properties of swift heavy ion irradiated ZnO/Pt semiconductor-metal junction, Nucl. Instr. Meth. Phys. B (01/2016)

Influence of 120 MeV Au⁺⁹ ion irradiation on resistive switching properties of Cr:SrZrO₃/SRO junctions, Nucl. Instr. Meth. Phys. B (12/2015)

Dependence of implantation sequence on surface blistering characteristics due to H and He ions co-implanted in silicon, Nucl. Instr. Meth. Phys. B (01/2015)

A comparative study of optical and radiative characteristics of X-ray-induced luminescent defects in Ag-doped glass and LiF thin films and their applications in 2D imaging, Nucl. Instr. Meth. Phys. B (07/2013)

Persistent luminescence, TL and OSL characterization of beta-irradiated SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ combustion synthesized phosphor, Nucl. Instr. Meth. Phys. B (07/2013)

Design and focused ion beam fabrication of transmission optical gratings of quasi-sinusoidal profile in glass, Nucl. Instr. Meth. Phys. B (07/2013)

GaAs nanostructuring by self-organized stencil mask lithography, J. Appl. Phys. (2011)

Expertise

Depuis 11/2015 : Expert pour l'évaluation des propositions d'expérience au GANIL CIMAP-CIRIL - Interdisciplinary Program Advisory Committee

Projets scientifiques

04/2016 : Porteur français du projet CEFIPRA - collaboration franco-indienne avec S. Ghosh IIT Delhi, *Photonic emission and photoconductivity of Si quantum dots embedded in silicon nitride thin films* - **projet soumis le 01/04/2016.**

01/2016 : Projet de recherche pour la Mission Interdisciplinaire du CNRS, *Perovskites hybrides modifiées par irradiation ionique*, en collaboration avec E. Deleporte (ENS Cachan, Laboratoire Aimé Cotton Orsay), Antonio Tejada et Vincent Jacques (LPS, Orsay) - **Réponse attendue pour fin Mai 2016.**

12/2015- Audition le 08/02/2016 : Porteur du projet Labex PALM HOP-IRR *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites under Irradiation*, avec E. Deleporte (ENS Cachan, Laboratoire Aimé Cotton Orsay), Antonio Tejada et Vincent Jacques (LPS, Orsay) - **Budget accordé 70 k€ pour l'achat d'un spectromètre optique.**

02/2015 : Participation au dépôt du projet européen M-ERA.net C3PO (Computationally-guided non-equilibrium processing for enhanced physical properties: application to ion beam shaped luminescent rare-earth oxides)- coordinateur : A. Debelle (CSNSM) - **Non financé.**

Depuis 2015 : IPVF (Institut Photovoltaïque d'île de France) - Dans le cadre de ma délégation CNRS au LPICM, participation au projet A : Thin materials and processes for high efficiency silicon based PV - Development of new thin film materials and processes for the surface passivation of silicon wafers.

2013-14 / 2014-15 et 2015-16 : Participation au dépôt du projet ANR CLYMENE - Czochralski growth of Li_2MoO_4 crystals for the scintillating bolometers used in the rare events searches - coordinateur M. Velazquez (ICMCB, Bordeaux) - **Projet soumis pour la troisième fois en 04/2016.**

2012-16 : Participation au projet **ANR LUMINEU** (Luminescent Underground Molybdenum Investigation for NEUtrino mass and nature) coordonnée par A. Giuliani (CSNSM).

2006-08 : Participation au réseau européen **Marie-Curie ULTRASMOOTH** (encadrement d'un post-doctorant Robert Drese).

12-2005/12-2008 : **Coordinateur du projet ANR CAMAIEU** – Contrôler l'Anisotropie Magnétique d'Agrégats Identiques- (ANR PNANO) (encadrement d'un ingénieur de recherche Hervé Cruguel).

Encadrement

10/2013-09/2016 : Direction de la thèse d'Alice Defresne ED MIPEGE - PHENIICS, 50% (co-direction avec Pere Roca i Cabarrocas du LPICM), Sujet : **Nouveaux matériaux pour le photovoltaïque et irradiation ionique**

05-06/2014 : Encadrement d'une stagiaire de *L3-Physique Chimie* Stéphanie Valère, **Auto-organisation de surface de SiC par irradiation ionique**

06-07/2013 : Encadrement d'un stagiaire *Erasmus du Magistère de physique (L3)* George Christian (Univ. Manchester), 100% **Photoluminescence dans des oxyborates de lithium dopés à l'europlum** (coll. Matias Velazquez ICMCB Bordeaux), a continué en thèse à l'Université de Manchester

04-07/2012 : Encadrement d'un stagiaire du *Master 1 Physique Appliquée et Mécanique* Emmanuel France, 100% **Tenue sous irradiation de cellules solaires photovoltaïques**, en collaboration avec J.P. Kleider (LGEP)

05-07/2011 : Encadrement de 2 stagiaires du *Master 1 de Physique Fondamentale* (Nicolas Lamarre et Mélanie Pedrazzani), 100% **Photoluminescence d'ions optiquement actifs dans SrTiO₃ irradié et Photoluminescence de cristaux ZnSe pour la détection : 1 publication**

10/2009-06/2010 : Encadrement d'un stagiaire *Erasmus du Magistère de physique (L3/M1)* Ciaran Walmsley (Imperial College), 100% **Photoluminescence of defects in SrTiO₃**

06-07/2008 : Encadrement d'un stagiaire de *L3-Magistère de physique fondamentale* Pierre Marquès, 80% **Nanostructuration par faisceau d'ions focalisé**

05-2006/11-2007 : Encadrement d'un *ingénieur de recherche*, Hervé Cruguel dans le cadre de l'ANR CAMAIEU, 70% **Contrôler l'Anisotropie Magnétique d'Agrégats Identiques : 1 publication**

06-2006/05-2007 : Encadrement d'un *post-doctorant*, Robert Drese dans le cadre du projet européen ULTRASMooth en collaboration avec T. Devolder (IEF) et J. Ferré (LPS), 70% **Elaboration de couches minces magnétiques à anisotropie magnétique perpendiculaire**

04-06/2006 : Co-encadrement avec A.M. Haghiri (IEF) d'un stage *M2-Nano*, Olivier Essner, 30% **Etude de films minces de manganite irradiés**

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

Magnétisme moléculaire

1. V. Baron, B. Gillon, **O. Plantevin**, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, *Spin-density maps for an oxamido-bridged Mn(II)Cu(II) binuclear compound. Polarized neutron diffraction and theoretical studies*, J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 11822.
2. M. A. Aebersold, B. Gillon, **O. Plantevin**, L. Pardi, O. Kahn, P. Bergerat, I. von Seggern, F. Tuczek, L. Öhrström, A. Grand, E. Lelièvre-Berna, *Spin density maps in the triplet ground state of [Cu₂ (t-Bupy)₄ (N₃)₂] (ClO₄)₂ (t-Bupy = para-tert-butylpyridine) ; a polarized neutron diffraction study*, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 5238.

⁴He superfluide

3. **O. Plantevin**, B. Fåk, H. R. Glyde, J. Bossy, J. R. Beamish, *Elementary excitations of liquid ⁴He in aerogel*, Phys. Rev. B **57** (1998) 10775.
4. H. R. Glyde, B. Fåk, **O. Plantevin**, *Excitations of liquid ⁴He in disorder*, J. Low Temp. Phys. **113** (1998) 537.
5. H. R. Glyde, **O. Plantevin**, B. Fåk, G. Coddens, P. S. Danielson, H. Schober, *Dynamics of liquid ⁴He in Vycor*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2646.
6. B. Fåk, **O. Plantevin**, H. R. Glyde, N. Mulders, *Phonons, rotons, and layer modes of liquid ⁴He in aerogel*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 3886.
7. **O. Plantevin**, B. Fåk, H. R. Glyde, N. Mulders, J. Bossy, G. Coddens, H. Schober, *Excitations of superfluid ⁴He in porous media : aerogel and Vycor*, Phys. Rev. B **63** (2001) 224508.
8. **O. Plantevin**, H. R. Glyde, B. Fåk, J. Bossy, F. Albergamo, N. Mulders, H. Schober, *Excitations of liquid ⁴He in Geltech silica and localized Bose condensation*, Phys. Rev. B **65** (2002) 224505.

Interfaces

9. F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, **O. Plantevin**, H. Moriceau, B. Aspar, *High energy X-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding*, Phys. Rev. B **63** (2001) 125408.
10. V. Ferrando, C. Tarantini, E. Bellingeri, P. Manfrinetti, I. Pallecchi, D. Marré, **O. Plantevin**, M. Putti, R. Felici, C. Ferdeghini, *Epitaxial MgB₂ thin films on ZrB₂ buffer layers: structural characterization by synchrotron radiation*, Superconductor Sci. Technol. **17** (2004) 1434.

Nanostructures

11. R. Gago, L. Vázquez, **O. Plantevin**, J.A. Sánchez-García, M. Varela, M.C. Ballesteros, J.M. Albella, T. H. Metzger, *Temperature influence on the production of nanodot patterns by ion beam sputtering of Si(001)*, Phys. Rev. B **73** (2006) 155414.

12. R. Gago, L. Vázquez, **O. Plantevin**, T. H. Metzger, J. Muñoz-García, R. Cuerno and M. Castro, *Order enhancement and coarsening of self-organized silicon nanodot patterns induced by ion-beam sputtering*, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 1.

13. **O. Plantevin**, R. Gago, L. Vázquez, A. Biermanns, T.H. Metzger, *In-situ x-ray scattering study of self-organized nanodot pattern formation on GaSb(001) by ion beam sputtering*, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 113105.

14. D. Carbone, A. Alija, **O. Plantevin**, R. Gago, S. Facsko, T.H. Metzger, *Early stage of ripple formation on Ge(001) surfaces under near-normal ion beam sputtering*, Nanotechnology **19** (2008) 35304.

15. D. Carbone, **O. Plantevin**, R. Gago, C. Mocuta, O. Bikondoa, L. Petit, H. Djazouli, A. Alija, T.H. Metzger, *Versatile vacuum chamber for in-situ surface x-ray scattering studies*, J. Synchrotron. Rad. **15** (2008) 414.

16. A. Keller, S. Facsko, J. Grenzer, A. Biermanns, G. Carbone, T. H. Metzger, **O. Plantevin**, R. Gago, *Transient smoothing and roughening behavior of ion-eroded GaSb surfaces*, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 193103.

17. D. Carbone, A. Biermanns, B. Ziberi, F. Frost, **O. Plantevin**, U. Pietsch, T.H. Metzger, *Ion-induced nanopatterns on semiconductor surfaces investigated by grazing incidence x-ray scattering techniques*, J. Phys. Cond. Matt. **21** (22) (2009) 224007.

Irradiation Ionique et modification contrôlée des propriétés

18. A. Mougin, J. Ferré, **O. Plantevin**, H. Cruguel, F. Fortuna, H. Bernas, A. Marty, C. Beigné, Y. Samson, *Magnetic reversal in ion-irradiated FePt thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010) 365002.

19. S. Autier-Laurent, **O. Plantevin**, P. Lecoœur, B. Decamps, A. Gentils, C. Bachelet, O. Kaitasov, G. Baldinozzi, *Tailoring strain in the SrTiO₃ compound by low-energy He⁺ irradiation*, Eur. Phys. Lett. **92** (2010) 36005.

Scintillateurs

20. J.W. Beeman, A. Gentils, A. Giuliani, M. Mancuso, G. Pessina, **O. Plantevin**, C. Rusconi, *Effect of SiO₂ coating in bolometric light detectors for rare event searches*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **709** (2013) 22-28.

21. L. Bergé, R.S. Boiko, M. Chapellier, D.M. Chernyak, N. Coron, F.A. Danevich, R. Decourt, V.Y. Degoda, L. Devoyon, A. Drillien, L. Dumoulin, C. Enss, A. Fleischmann, L. Gastaldo, A. Giuliani, M. Gros, S. Hervé, V. Humbert, I.M. Ivanov, V.V. Kobychév, Y.P. Kogut, F. Koskas, M. Loidl, P. Magnier, E.P. Makarov, M. Mancuso, P. de Marcillac, S. Marnieros, C. Marrache-Kikuchi, S.G. Nasonov, X.F. Navick, C. Nones, E. Olivieri, B. Paul, Y. Penichot, G. Pessina, **O. Plantevin**, D.V. Poda, T. Redon, M. Rodrigues, V.N. Schlegel, O. Strazzer, M. Tenconi, L. Torres, V.I. Tretyak, Y.V. Vasiliev, M. Velazquez, O. Viraphong, V.N. Zhankov, *Purification of molybdenum, growth and characterization of medium volume ZnMoO₄ crystals for the LUMINEU program*, J. Instrum. **9** (2014) P06004.

22. R. Belhoucif, M. Velázquez, Y. Petit, **O. Plantevin**, M. A. Couto dos Santos, F. Adamietz, V. Rodriguez, M. Couzi, O. Pérez, O. Viraphong, P. Veber, D. Denux, R. Decourt, D. Oudjaout, *Anisotropy of the spectroscopic, optical and thermo-mechanical properties of Li₆Eu_{1-x}Gd_x(BO₃)₃*

crystals optimized for heat-scintillation cryogenic bolometers, Opt. Mat. Express **4** (10) (2014) 2042.

23. E. Armengaud, Q. Arnaud, C. Augier, A. Benoît, A. Benoît, L. Bergé, R.S. Boiko, T. Bergmann, J. Blümer, A. Broniatowski, V. Brudanin, P. Camus, A. Cazes, M. Chapellier, F. Charlieux, D.M. Chernyak, N. Coron, P. Coulter, F.A. Danevich, T. de Boissière, R. Decourt, M. De Jesus, L. Devoyon, A.-A. Drillien, L. Dumoulin, K. Eitel, C. Enss, D. Filosofov, A. Fleischmann, N. Foerster, N. Fourches, J. Gascon, L. Gastaldo, G. Gerbier, A. Giuliani, D. Gray, M. Gros, L. Hehn, S. Henry, S. Hervé, G. Heuermann, V. Humbert, I.M. Ivanov, A. Juillard, C. Kéfélian, M. Kleifges, H. Kluck, V.V. Kobychyev, F. Koskas, V. Kozlov, H. Kraus, V.A. Kudryavtsev, H. Le Sueur, M. Loidl, P. Magnier, E.P. Makarov, M. Mancuso, P. de Marcillac, S. Marnieros, C. Marrache-Kikuchi, A. Menshikov, S.G. Nasonov, X.-F. Navick, C. Nones, E. Olivieri, P. Pari, B. Paul, Y. Penichot, G. Pessina, M.C. Piro, **O. Plantevin**, D.V. Poda, T. Redon, M. Robinson, M. Rodrigues, S. Rozov, V. Sanglard, B. Schmidt, S. Scorza, V.N. Shlegel, B. Siebenborn, O. Strazzer, D. Tcherniakhovski, M. Tenconi, L. Torres, V.I. Tretyak, L. Vagneron, Ya.V. Vasiliev, M. Velazquez, O. Viraphong, R.J. Walker, M. Weber, E. Yakushev, X. Zhang, and V.N. Zhankov (the LUMINEU and the EDELWEISS collaborations), *Development and underground test of radiopure ZnMoO₄ scintillating bolometers for the LUMINEU 0v2β project*, J. Instrum. **10**, P05007 (2015).

24. D.M. Chernyak, F.A. Danevich, V. Ya Degoda, A. Giuliani, I.M. Ivanov, Ya P. Kogut, H. Kraus, B.N. Kropivnyansky, E.P. Makarov, M. Mancuso, P. de Marcillac, V.B. Mikhailik, V.M. Mokina, I.M. Moroz, S.G. Nasonov, **O. Plantevin**, D.V. Poda, V.N. Shlegel, M. Tenconi, V.I. Tretyak, M. Velazquez, V.N. Zhankov, *Effect of tungsten doping on ZnMoO₄ scintillating bolometer performance*, Opt. Mat. **49** (2015) 67-74.

25. P. Veber, M. Velazquez, P.-A. Douissard, T. Martin, **O. Plantevin**, R. Belhoucif, *Flux growth and physical properties characterizations of $Y_{1.866}Eu_{0.134}O_3$ and heavily substituted $Lu_{1.56}Gd_{0.41}Eu_{0.03}O_3$ single crystals*, Opt. Mat. Express **6** (1) (2016) 207.

Brevet

O. Plantevin, A. Defresne, P. Roca i Cabarrocas, *Procédé de fabrication d'un dispositif à jonction électronique et dispositif associé*, Dossier d'invention « *Amélioration de la passivation des cellules solaires à hétérojonction a-Si:H/c-Si par irradiation ionique* », déposé le 07/09/2015 par CNRS, Université Paris-Sud et Ecole Polytechnique.

Chapitre de livre

O. Plantevin, R. Gago, L. Vázquez, A. Biermanns, D. Carbone and T.H. Metzger, *X-ray scattering studies of nanodot pattern formation on semiconductor surfaces by low-energy ion beam sputtering*, in “Synthesis and engineering of nanostructures by energetic ions”, D.K. Avasthi and J.C. Pivin editors, Nova science publishers, USA NY, (2011).

Publications dans des actes de conférences internationales avec comité de lecture

⁴He superfluide

1. B. Fåk, **O. Plantevin**, H. R. Glyde, *Excitations of liquid ⁴He in porous media*, Physica B **276-278** (2000) 806, European Conference on Neutron Scattering, Budapest, Hongrie, 1999.
2. **O. Plantevin**, B. Fåk, H. R. Glyde, *Dynamics of liquid ⁴He in Gel-Tek*, J. Phys. IV France **10** (2000) 177, International Workshop on “Dynamics in Confinement” ILL, Grenoble, France, 01/00.
3. B. Fåk, **O. Plantevin**, H. R. Glyde, *Liquid Helium in Confinement*, J. Phys. IV France **10** (2000) 163, International Workshop on “Dynamics in Confinement” ILL, Grenoble, France, 01/00.

Irradiation ionique et magnétisme

4. C. Bilzer, T. Devolder, C. Chappert, **O. Plantevin**, A.K. Suszka, B.J. Hickey, A. Lamperti, B.K. Tanner, B. Mahrov, S.O. Demokritov, *Ferromagnetic resonance linewidth reduction in Fe/Au multilayers using ion beams*, J. Appl. Phys. **103**, 07B518 (2008), 52th MMM Conference, Tampa, Floride, USA, 2007.

Spectroscopie optique

5. M. Tenconi, A. Giuliani, C. Nones, G. Pessina, **O. Plantevin**, C. Rusconi, *Characterization of a ZnSe scintillating bolometer prototype for neutrinoless double beta decay search*, EPJ Web of Conferences **65**, 04005 (2014) <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20136504005> - RPSCINT 2013 - International Workshop on Radiopure Scintillators, Kiev, Ukraine.
6. V.N. Shlegel, L. Berge, R.S. Boiko, M. Chapellier, D.M. Chernyak, N. Coron, F.A. Danevich, R. Decourt, V.Ya. Degoda, L. Devoyon, A. Drillien, L. Dumoulin, C. Enss, A. Fleischmann, L. Gastaldo, A. Giuliani, M. Gros, S. Herve, I.M. Ivanov, V.V. Kobychiev, Ya.P. Kogut, F. Koskas, M. Loidl, P. Magnier, E.P. Makarov, M. Mancuso, P. de Marcillac, S. Marnieros, C. Marrache-Kikuchi, S.G. Nasonov, X.F. Navick, C. Nones, E. Olivieri, B. Paul, Y. Penichot, G. Pessina, **O. Plantevin**, D.V. Poda T. Redon, M. Rodrigues, O. Strazzer, M. Tenconi, L. Torres, V.I. Tretyak, Ya.V. Vasiliev, M. Velazquez, O. Viraphong and V.N. Zhdankov, *Purification of molybdenum oxide, growth and characterization of medium size zinc molybdate crystals for the LUMINEU program*, - EPJ Web of Conferences **65**, 03001 (2014) <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20136503001> - RPSCINT 2013 - International Workshop on Radiopure Scintillators, Kiev, Ukraine.
7. M. Mancuso, J.W. Beeman, A. Giuliani, L. Dumoulin, E. Olivieri, G. Pessina, **O. Plantevin**, C. Rusconi, M. Tenconi, *An experimental study of antireflective coatings in Ge Light detectors for scintillating bolometers*, - EPJ Web of Conferences **65**, 04003 (2014) <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20136504003> - RPSCINT 2013 - International Workshop on Radiopure Scintillators, Kiev, Ukraine.
8. **O. Plantevin**, E. Oliviero, G. Dantelle, L. Mayer, *Luminescence of a titanate compound under europium ion implantation* Nucl. Instr. Meth. Phys. B **326**, 106 (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.058> - 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators 2013, Helsinki, Finlande, 07/2013.

9. A. Defresne, **O. Plantevin**, I.P. Sobkowicz, J. Bourçois, P. Roca i Cabarrocas, *Interface defects in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells*, Nucl. Instr. Meth. Phys. B **365**, 133 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.009>, Ion Beam Modification of Materials IBMM2014, Leuven, Belgique 09/2014.

Autres publications

1. B. Bataillou, **O. Plantevin**, H. Moriceau, J. Eymery, F. Rieutord, *Wafer bonding : relation between interfacial structure and bonding energy*, SOITEC Publication interne (2003).

2. R. Gago, L. Vázquez, **O. Plantevin**, J.A. Sánchez, M. Varela, M.C. Ballesteros, J.M. Albella, T.H. Metzger, *Temperature influence on silicon nanodot pattern formation by ion sputtering*, ESRF Highlights 2006.

3. A. Keller, A. Biermanns, G. Carbone, J. Grenzer, S. Facsko, **O. Plantevin**, R. Gago, and T.H. Metzger, *Transition from smoothening to roughening of ion-eroded GaSb surfaces*, ESRF Highlights 2009.

4. C. Quantin, **O. Plantevin**, *La recherche ou l'évaluation permanente*, N'Autre École n°25 (02/2010), <http://www.cnt-f.org/nautrecole/?La-recherche-ou-l-evaluation>

Conférences invitées

1. **O. Plantevin**, R. Gago, L. Vázquez, A. Biermanns, D. Carbone and T.H. Metzger, *X-ray scattering studies of nanodot pattern formation on semiconductor surfaces by low-energy ion beam sputtering*, Workshop "Synthesis and engineering of nanostructures by energetic ions" Bhubaneswar, Inde (02/2009).

2. **Baldinozzi G.**, Simeone D., Gosset D., Lunéville L., Desgranges L., Garcia P., Bouffard S., Monnet I., Lecoer P., **Plantevin O.**, Fischer H.E., Hansen T., Moncoffre N., *Radiation Effects in Ceramics: Ceramics dislike strain, so they react to adapt*, Radiation Effects and Materials Development Workshop (2012) Menai, NSW Australie.

3. **O. Plantevin**, A. Defresne, P. Roca i Cabarrocas, *Ion beams for photovoltaic solar cells*, REI2015 - Radiation Effects in Insulators (27-31/10/2015), Jaipur Inde.

Présentations orales dans des conférences internationales depuis 2006

1- **R. Gago**, L. Vázquez, J.A. Sánchez-García, **O. Plantevin**, T.H. Metzger, J. Muñoz- García, M. Castro, R. Cuerno, J.M. Albella, A. Redondo, A. Climent-Font, *Nanodot patterning of silicon surfaces by ion beam sputtering*, TNT, Trends in Nanotechnology, Grenoble, France, 09/2006.

2- **D. Carbone**, **O. Plantevin**, R. Gago, S. Facsko, A. Alija, A. Biermanns, T. H. Metzger, *Real-time study of ripple formation during ion sputtering by in-situ x-ray scattering techniques*, Workshop "Nanopatterning via ions, photon beam and epitaxy", Sestri Levante, Italie, 09/2007.

3- **O. Plantevin**, H. Cruguel, O. Kaitasov, F. Fortuna, H. Bernas, M. Delalande, Y. Samson, R. Morel, A. Brenac, V. Monnier, P. Reiss, A. Mougín, J. Ferré, *Magnetic anisotropy control of*

nanometric objects using ion irradiation, Workshop “Nanopatterning via ions, photon beam and epitaxy”, Sestri Levante, Italie, 09/2007.

4- A. Mougin, H. Cruguel, C. Beigné, A. Marty, J. Ferré, Y. Samson, **O. Plantevin**, F. Fortuna, H. Bernas, *Magnetic anisotropy control using ion irradiation*, IEEE, International Magnetics Conference, Madrid, Espagne 05/2008.

5- **O. Plantevin**, H. Cruguel, O. Kaïtasov, F. Fortuna, H. Bernas, C. Beigné, M. Delalande, Y. Samson, A. Marty, R. Morel, A. Brenac, V. Monnier, P. Reiss, A. Mougin, J. Ferré, *Can we control the magnetic anisotropy of nanocluster arrays via ion irradiation ?*, IBMM (Ion Beam Modification of Materials), Dresde, Allemagne, 09/2008.

6- R. Morel, D. Leroy, **O. Plantevin**, A. Brenac, H. Cruguel, L. Notin, *Role of nitrogen in the magnetic and structural properties of Co and CoPt clusters*, JEMS (Joint European Magnetic Symposia), Dublin, Irlande 09/2008.

7- A. Brenac, D. Le Roy, L. Notin, R. Morel, **O. Plantevin**, and Oier Bikondoa, *Magnetic and structural properties of Co and CoPt nanoparticles prepared in presence of nitrogen*, 53th conference on magnetism and magnetic materials, Austin, Texas, USA, 10-14/11/2008.

8- **O. Plantevin**, A. Mougin, J. Ferré, F. Fortuna, E. Oliviero, H. Cruguel, H. Bernas, C. Beigné, Y. Samson, R. Morel, A. Brenac, *Ion induced ordering of FePt thin films*, International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, PTM 2010, Avignon, France, 06-11/06/2010.

9- A. Debelle, A. Boule, F. Garrido, L. Thomé, M. Backman, A. Declémy, M.-F. Beaufort, **O. Plantevin**, F. Paumier, D. Chaussende, *Experimental study of defect recovery induced by swift heavy ions in 6H-SiC and 3C-SiC*, MRS Spring Meeting 2012, San Francisco USA, 09-13/04/2012.

10- Matias Velázquez, Philippe Veber, Grégory Gadret, **Olivier Plantevin**, Daniel Rytz, Mark Peltz, Rodolphe Decourt, *Flux growth at 1230°C of cubic Tb₂O₃ single crystals and characterization of their optical and magnetic properties*, Fifth European Conference on Crystal Growth ECCG5, Bologne, Italie 9-11/09/2015.

11- Matias Velázquez, Philippe Veber, Gabriel Buşe, Yannick Petit, Philippe Goldner, **Olivier Plantevin**, Daniel Rytz, Emmanuel Véron, Rekia Belhoucif, Véronique Jubera, Patrick Aschehough, Gérard Aka, *Flux growth and characterization of highly Yb³⁺-substituted cubic RE₂O₃ (RE=Gd, Y, Lu) laser crystals and of cubic Lu_{1.56}Gd_{0.41}Eu_{0.03}O₃ crystals*, Fifth European Conference on Crystal Growth ECCG5, Bologne, Italie 9-11/09/2015.

12- **O. Plantevin**, A. Defresne, P. Roca i Cabarrocas, *Interface tuning in heterojunction solar cells with ion irradiation*, International conference on amorphous and nanocrystalline semiconductors ICANS26, Aachen, Allemagne, 13-18/09/2015.

13- M. Velazquez, P. Veber, G. Buşe, G. Gadret, **O. Plantevin**, P. Goldner, D. Rytz, M. Peltz, E. Véron, R. Belhoucif, P.-A. Douissard, T. Martin, *Crystal growth between 1250°C and 1100°C of cubic rare-earth sesquioxides by the flux method*, ICACC2016, 40th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 24-29/01/2016 Daytona Beach, Floride, USA.

14- M. Velazquez, P. Veber, G. Buşe, G. Gadret, **O. Plantevin**, P. Goldner, D. Rytz, M. Peltz, E. Véron, R. Belhoucif, P.-A. Douissard, T. Martin, *Crystal growth between 1250°C and 1100°C of cubic rare-earth sesquioxides by the flux method*, 7th International Symposium on Laser, Scintillator and Nonlinear Optical Materials, 29/02-04/03/2016, Lyon, France.

15- **O. Plantevin**, A. Defresne, P. Roca i Cabarrocas, *Improved interface passivation in heterojunction solar cells with ion irradiation*, 19th International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM'16), 10-15/07/2016, Lyon, France.

16- M. Velazquez, P. Veber, G. Buşe, G. Gadret, **O. Plantevin**, P. Goldner, D. Rytz, M. Peltz, E. Véron, R. Belhoucif, P.-A. Douissard, T. Martin, *Crystal growth between 1250°C and 1100°C of cubic rare-earth sesquioxides by the flux method*, 7th International Workshop on Advanced Ceramics, 26-28/09/2016, Limoges, France.

Autres présentations orales

1- 24/02/2005 - Séminaire du CSNSM *Synthèse de nanostructures auto-organisées par irradiation ionique à basse énergie.*

2- 01/07/2010 - Séminaire du CSNSM *Introduction à la photoluminescence.*

3- 18/03/2015 - Séminaire du LPICM, Ecole Polytechnique, *Ion irradiation : a tool for photovoltaics ?*

4- P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, **O. Plantevin**, D. Rytz, M. Peltz et R. Decourt, *Croissance en flux à 1230°C de monocristaux cubiques de Tb_2O_3 et caractérisations de leurs propriétés optiques et magnétiques*, Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Rennes 07/2015.

5- 02/11/2015 - Séminaire à IIT Delhi (Inde), *Interface tuning in heterojunction solar cells with ion irradiation.*

6- A. Defresne, **O. Plantevin**, P. Roca i Cabarrocas, *Excellente tenue en température de la passivation d'un wafer c-Si passivé par une couche de a-Si:H dopé p grâce au bombardement ionique*, Journées Nationales du PhotoVoltaire (JNPV 2015), Dourdan, 01-04/12/2015.

7- Min-I Lee, A. Defresne, K. Ouaras, K. Hassouni, D. Ceolin, J.-P. Rueff, **O. Plantevin**, P. Roca i Cabarrocas, A. Tejada, *Photoemission study of irradiation impact on amorphous/crystalline (a-Si:H/c-Si) silicon heterojunction*, Hi-Spear workshop (High Resolution Spectroscopies for Applied Research), 19-20/01/2016, Synchrotron SOLEIL.

Posters depuis 2006

1- **O. Plantevin**, H. Cruguel, F. Fortuna, H. Bernas, O. Kaitasov, A. Mougin, J. Ferré, Y. Samson, A. Marty, R. Morel, A. Brenac, P. Reiss, M. Delalande, V. Monnier, *Contrôler l'anisotropie magnétique d'agrégats identiques*, J3N, Journées Nationales en Nanosciences et Nanotechnologies, Besançon, France, 11/2006.

- 2- R. Drese, **O. Plantevin**, F. Fortuna, H. Bernas, J. Ferré, J.P. Jamet, A. Mougin, T. Devolder, B.J. Hickey, V. Baltz, B. Mahrov, S. Demokritov, A. Beck, B. Hillebrands, *Growth of smooth magnetic layers*, ULTRASMOOTH Workshop, Cracovie, Pologne, 03-08/07/2007.
- 3- J.A. Sánchez-García, L. Vázquez, R. Gago, **O. Plantevin**, T.H. Metzger, J. Munoz- García, M. Castro, R. Cuerno, *Influence of sputtering rate on nanopatterning of crystalline silicon surfaces by low-energy ion beam erosion*, Workshop “Nanopatterning via ions, photon beam and epitaxy”, Sestri Levante, Italie, 09/2007.
- 4- H. Cruguel, **O. Plantevin**, F. Fortuna, H. Bernas, O. Kaïtasov, A. Mougin, J. Ferré, Y. Samson, A. Marty, R. Morel, A. Brenac, P. Reiss, M. Delalande, V. Monnier, *Contrôler l'anisotropie magnétique d'agrégats identiques*, J3N, Journées Nationales en Nanosciences et Nanotechnologies, Paris, France, 09/2007.
- 5- R. Morel, D. Leroy, **O. Plantevin**, A. Brenac, H. Cruguel, L. Notin, *Role of nitrogen in the magnetic and structural properties of Co and CoPt clusters*, JEMS (Joint European Magnetic Symposia), Dublin, Irlande 09/2008.
- 6- A. Delattre, V. Monnier, M. Delalande, Y. Samson, P. Reiss, **O. Plantevin**, *Irradiation par des ions He⁺ de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique : vers l'obtention de la phase L1₀*, Colloque Louis Néel, La Grande Motte, France, 10/2008.
- 7- A. Mougin, H. Cruguel, C. Beigné, A. Marty, Y. Samson, J. Ferré, **O. Plantevin**, F. Fortuna, H. Bernas, *Contrôle de l'anisotropie magnétique par irradiation ionique*, Colloque Louis Néel, La Grande Motte, France, 10/2008.
- 8- H. Cruguel, **O. Plantevin**, F. Fortuna, H. Bernas, O. Kaïtasov, A. Mougin, J. Ferré, Y. Samson, A. Marty, R. Morel, A. Brenac, P. Reiss, M. Delalande, V. Monnier, *Contrôler l'anisotropie magnétique d'agrégats identiques*, J3N, Journées Nationales en Nanosciences et Nanotechnologies, Grenoble, France 10/2008.
- 9- **O. Plantevin**, A. Gentils, B. Décamps, F. Fortuna, A. Delattre, V. Monnier, P. Reiss, Y. Samson, *Irradiation aux ions He⁺ de nanoparticules FePt*, Colloque de la Société Française des Microscopies Sfm2009, Paris, France 06/2009.
- 10- **O. Plantevin**, E. Oliviero, G. Dantelle, L. Mayer, *Rare earth ion implantation in a non-linear optical compound*, Radiation Effects in Insulators (REI2013), Helsinki, Finlande, 07/2013.
- 11- M. Tenconi, A. Giuliani, S. Marnieros, E. Olivieri, **O. Plantevin**, C. Marrache, L. Bergé, M. Rodrigues, C. Nones, F. Koskas, P. de Marcillac, M. Loidl, X.-F. Navick, V. Shlegel, F. Danevich, M. Velázquez et O. Viraphong, *LUMINEU : a pilote scintillating bolometer for neutrinoless double beta decay searches*, 13th International Conference on Topics in Astroparticle and Underground Physics, TAUP 2013, Asilomar (U.S.A), 8-13 septembre 2013.
- 12- A. Defresne, **O. Plantevin**, J. Bourçois, P. Roca i Cabarrocas, *Étude des modifications de l'interface a-Si:H/c-Si des cellules solaires à hétérojonction sous irradiation ionique*, École Energies & Recherches, Roscoff, France, 03/2014.

13- A. Defresne, **O. Plantevin**, I. P. Sobkowicz, P. Roca i Cabarrocas, *Irradiation as a tool for interface defect modification in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells*, E-MRS Spring meeting 2014 (26-30/05/2014), Lille, France.

14- **O. Plantevin**, A. Defresne, I. P. Sobkowicz, P. Roca i Cabarrocas, *Interface defects in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells*, Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2014), Leuven, Belgique (09/2014).

15- A. Defresne, **O. Plantevin**, I. P. Sobkowicz, J. Bourçois, P. Roca i Cabarrocas, *Implantation of Argon in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells*, Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2014), Leuven, Belgique (09/2014).

16- Matias Velázquez, Rekia Belhoucif, Yannick Petit, **Olivier Plantevin**, Benoît Glorieux, Oudomsack Viraphong, Pierre de Marcillac, Noël Coron, Lidia Torres, Philippe Veber, Rodolphe Decourt, *Czochralski growth and physical properties characterizations of ⁶Li- and ¹⁰B-enriched crystals for heat-scintillation cryogenic bolometers used in the rare events searches*, Fifth European Conference on Crystal Growth ECCG5, Bologne, Italie 9-11/09/2015.

17- A. Defresne, **O. Plantevin**, P. Roca i Cabarrocas, *Ion bombardment induced robustness up to 400 °C of the passivation of c-Si wafers by p-type a-Si:H*, Journée Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), Paris, 05/10/2015.

18- A. Defresne, **O. Plantevin**, P. Roca i Cabarrocas, *"Qui perd gagne" : Dégradation et amélioration d'une cellule solaire photovoltaïque*, Colloque Alain Bouyssy, Université Paris-Sud, Orsay, 04/02/2016.

Articles soumis

1- **O. Plantevin**, A. Defresne, P. Roca i Cabarrocas, *Suppression of the thermal quenching of photoluminescence in irradiated silicon heterojunction solar cells*, Submitted to phys. stat. sol. (a) on 18/11/2015, acceptée le 29/03/2016, Special Issue Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors

2- A. Defresne, **O. Plantevin**, P. Roca i Cabarrocas, *Robustness up to 400 °C of the passivation of c-Si wafer by p-type a-Si:H thanks to ion bombardment*, Under preparation for Phys. Rev. Appl.

Références

- [Aberle2000]A.G. Aberle, Surface passivation of crystalline silicon solar cells : A review ; Prog. Photovolt. : Res. Appl. **8** 473 (2000)
- [Albergamo2007]F. Albergamo, J. Bossy, J.V. Pearce, H. Schober, H.R. Glyde, Boson localization and excitations of liquid ^4He confined in gelsil, Phys. Rev. B **76** 064503 (2007)
- [AutierLaurent2010]S. Autier-Laurent, O. Plantevin, P. Lecoeur, B. Decamps, A. Gentils, C. Bachelet, O. Kaitasov, G. Baldinozzi, Tailoring strain in the SrTiO_3 compound by low-energy He^+ irradiation, Eur. Phys. Lett. **92** 36005 (2010)
- [Avasthi2010]D.K. Avasthi, J.C. Pivin, Ion beam for synthesis and modification of nanostructures, Current Science **98** 780 (2010)
- [Avasthi2011]D.K. Avasthi, G.K. Mehta, Swift heavy ions for materials engineering and nanostructuring, Springer series in Materials Science, Springer (2011)
- [Averback2010]R.S. Averback, P. Bellon, Fundamental concepts of ion-beam processing, Topics Appl. Physics **116** 1-28, Harry Bernas ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)
- [Babonneau2012]D. Babonneau, S. Camelio, E. Vandenhecke, S. Rousselet, M. Garel, F. Pailloux, P. Boesecke, Quantitative analysis of nanoripple and nanoparticle patterns by grazing incidence small-angle x-ray scattering 3D mapping, Phys. Rev. B **85** 235415 (2012)
- [Bader2006]S.D. Bader, Colloquium : Opportunities in nanomagnetism, Rev. Mod. Phys. **78** 1 (2006)
- [Balanzat1993]E. Balanzat, S. Bouffard, Basic phenomena of the particle-matter interaction, in Materials under irradiation, Solid State Phenomena vol**30-31**, Ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, J. Davenas, TransTech Publications 1993
- [Bansmann2005]J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuaille, Y. Xie, Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters, Surf. Sci. Rep.**56** (6-7) 189-275 (2005)
- [Bauer2005]M. Bauer, A. Mougin, J. P. Jamet, V. Repain, J. Ferré, R. L. Stamps, H. Bernas, C. Chappert, Deroughening of Domain Wall Pairs by Dipolar Repulsion, Phys. Rev. Lett. **94** 207211 (2005)
- [Beeman2013]J.W. Beeman, A. Gentils, A. Giuliani, M. Mancuso, G. Pessina, O. Plantevin, C. Rusconi, Effect of SiO_2 coating in bolometric light detectors for rare event searches, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **709** 22-28 (2013) 22-28
- [Belhoucif2014]R. Belhoucif, M. Velázquez, Y. Petit, O. Plantevin, M. A. Couto dos Santos, F. Adamietz, V. Rodriguez, M. Couzi, O. Pérez, O. Viraphong, P. Veber, D. Denux, R. Decourt, D. Oudjaout, Anisotropy of the spectroscopic,

- optical and thermo-mechanical properties of $Li_6Eu_{1-x}Gd_x(BO_3)_3$ crystals optimized for heat-scintillation cryogenic bolometers, *Opt. Mat. Express* **4**(10) 2042 (2014)
- [Bernas2003]H. Bernas, J.P. Attané, K.-H. Heinig, D. Halley, A. Marty, P. Auric, D. Ravelosona, C. Chappert, Y. Samson, Ordering intermetallic alloys by ion irradiation : a new way to tailor magnetic media, *Phys. Rev. Lett.* **91** 77203 (2003)
- [Bernas2007]H. Bernas, R. Espiau de Lamaestre, Ion beam synthesis and tailoring of nanostructures, in *Radiation Effects in Solids*, K.E. Sickafus et al. (eds) Springer (2007)
- [Biermanns2008]A. Biermanns, U. Pietsch, J. Grenzer, A. Hanisch, S. Facsko, G. Carbone, T.H. Metzger, X-ray scattering and diffraction from ion beam induced ripples in crystalline silicon, *J. Appl. Phys.* **104** 044312 (2008)
- [Bikondoa2013]O. Bikondoa, D. Carbone, V. Chamard, T.H. Metzger, Ageing dynamics of ion bombardment induced self-organization processes, *Sci. Rep.* **3** 1850 (2013)
- [Blasse1994]G. Blasse et B.C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag (1994)
- [Boragno2009]C. Boragno, R. Felici, Synchrotron x-ray scattering from metal surfaces nanostructured by IBS, *J. Phys. Cond. Mat.* **21** 224006 (2009)
- [Bossy2015]J. Bossy, H. Schober, H.R. Glyde, Localized Bose-Einstein condensation in disordered liquid 4He films, *Phys. Rev. B* **91** 094201 (2015)
- [Bourgoin1983]J. Bourgoin, M. Lannoo, *Point defects in semiconductors II Experimental aspects*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1983)
- [Bradley1988]R.M. Bradley, J.M.E. Harper, Theory of ripple topography induced by ion bombardment, *J. Vac. Sci. Tech. A* **6** (4) 2390 (1988)
- [Brown2005]A.-D. Brown, J. Erlebacher, Temperature and fluence effects on the evolution of regular surface morphologies on ion-sputtered Si(111), *Phys. Rev. B* **72** 075350 (2005)
- [Carbone2008]D. Carbone, A. Alija, O. Plantevin, R. Gago, S. Facsko, T.H. Metzger, Early stage of ripple formation on Ge(001) surfaces under near-normal ion beam sputtering, *Nanotechnology* **19** 35304 (2008)
- [CarboneB2008]D. Carbone, O. Plantevin, R. Gago, C. Mocuta, O. Bikondoa, L. Petit, H. Djazouli, A. Alija, T.H. Metzger, Versatile vacuum chamber for in-situ surface x-ray scattering studies, *J. Synchrotron. Rad.* **15** 414 (2008)
- [Carbone2009]D. Carbone, A. Biermanns, B. Ziberi, F. Frost, O. Plantevin, U. Pietsch, T.H. Metzger, Ion-induced nanopatterns on semiconductor surfaces investigated by grazing incidence x-ray scattering techniques, *J. Phys. Cond. Mat.* **21** (22) 224007 (2009)
- [Carter2001]G. Carter, The physics and applications of ion beam erosion, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **34** R1-R22 (2001)

- [Castro2005]M. Castro, R. Cuerno, L. Vázquez, R. Gago, Self-organized ordering of nanostructures produced by ion-beam sputtering, *Phys. Rev. Lett.* **94** 16102 (2005)
- [Chappert1998]C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, H. Launois, Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation, *Science* **280** 1919 (1998)
- [Chaumont1981]J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, A.-M. Lamoise, and H. Bernas, A medium energy facility for variable temperature implantation and analysis, *Nucl. Instr. Meth. B* **189** 193 (1981)
- [Cuerno1995]R. Cuerno, H.A. Makse, S. Tomassone, S.T. Harrington, H.E. Stanley, Stochastic model for surface erosion via ion sputtering - Dynamical evolution from ripple morphology to rough morphology, *Phys. Rev. Lett.* **75**(24) 4464 (1995)
- [CuernoB1995]R. Cuerno, A.L. Barabasi, Dynamic scaling of ion-sputtered surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **74**(24) 4746 (1995)
- [DamonLacoste2009]J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, Toward a better physical understanding of a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* **105** 63712 (2009)
- [Das2008]U.K. Das, M.Z. Burrows, M. Lu, S. Bowden, R.W. Birkmire, Surface passivation and heterojunction cells on Si(100) and (111) wafers using dc and rf plasma deposited Si :H thin films, *Appl. Phys. Lett.* **92** 63504 (2008)
- [Datta2012]A. Datta, M.-H. Song, J. Wang, M. Labrune, S. Chakroborty, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, Photoluminescence spectrum from heterojunction with intrinsic thin layer solar cells : An efficient tool for estimating wafer surface defects, *J. Non-Cryst. Sol.* **358** 2241 (2012)
- [Defresne2015]A. Defresne, O. Plantevin, I.P. Sobkowicz, J. Bourçois, P. Roca i Cabarrocas, Interface defects in a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells, *Nucl. Instr. Meth. B* **365** 133 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.009>
- [Delalande2007]M. Delalande, P. Marcoux, P. Reiss, Y. Samson, Core-shell structure of chemically synthesised FePt nanoparticles : a comparative study, *J. Mater. Chem.* **17** (16) 1579 (2007)
- [Descoedres2010]A. Descoedres, L. Barraud, R. Bartlome, G. Choong, S. De Wolf, F. Zicarelli, C. Ballif, The silane depletion fraction as an indicator for the amorphous/crystalline silicon interface passivation quality, *Appl. Phys. Lett.* **97** 183505 (2010)
- [Descoedres2011]A. Descoedres, L. Barraud, S. De Wolf, B. Strahm, D. Lachenal, C. Guérin, Z.C. Holman, F. Zicarelli, B. Demaurex, J. Seif, J. Holovsky, C. Ballif, Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment, *Appl. Phys. Lett.* **99** 123506 (2011)
- [Devolder2001]T. Devolder, J. Ferré, C. Chappert, H. Bernas, J.P. Jamet, V. Mathet, Magnetic properties of He^+ irradiated Pt/Co/Pt ultrathin films, *Phys. Rev. B* **64** 64415 (2001)

- [Devolder2010]T. Devolder, H. Bernas, Magnetic properties and ion beams : why and how, Topics Appl. Physics **116** 227-250, Harry Bernas ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)
- [DeWolf2011]S. De Wolf, B. Demaurex, A. Descoedres, C. Ballif, Very fast light-induced degradation of a-Si :H/c-Si(100) interfaces, Phys. Rev. B **83** 233301 (2011)
- [DeWolf2012]S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, High-efficiency silicon heterojunction solar cells : a review, Green **2** 7-24 (2012)
- [Diallo2014]S.O. Diallo, R.T. Azuah, D.L. Abernathy, J. Taniguchi, M. Suzuki, J. Bossy, N. Mulders, H.R. Glyde, Evidence for a common physical origin of the Landau and BEC theories of superfluidity, Phys. Rev. Lett. **113** 215302 (2014)
- [Dmitrieva2007]O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kästner, G. Dumpich, Quantitative structure analysis of L_{10} -ordered FePt nanoparticles by HRTEM, J. Cryst. Growth **303** (2) 645 (2007)
- [Elliman2015]R.G. Elliman, J.S. Williams, Advances in ion beam modification of semiconductors, Current Opinion in Solid State Mat. Sci. **19** (1) 49-67 (2015)
- [ElMhamdi2014]E.M. El Mhamdi, J. Holovsky, B. Demaurex, C. Ballif, S. De Wolf, Is light-induced degradation of a-Si :H/c-Si interfaces reversible?, Appl. Phys. Lett. **104** 252108 (2014)
- [Fassbender2004]J. Fassbender, D. Ravelosona, Y. Samson, Tailoring magnetism by light ion irradiation, J. Phys. D – Appl. Phys. **37** R179-R196 (2004)
- [Facsco1999]S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H.L. Hartnagel, Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering, Science **285** 1551 (1999)
- [Facsco2002]S. Facsko, T. Bobek, H. Kurz, T. Dekorsy, S. Kyrsta, R. Cremer, Ion-induced formation of regular nanostructures on amorphous GaSb surfaces, Appl. Phys. Lett. **80** (1) 130 (2002)
- [Facsco2004]S. Facsko, T. Bobek, A. Stahl, H. Kurz, T. Dekorsy, Dissipative continuum model for self-organized pattern formation during ion-beam erosion, Phys. Rev. B **69** 153412 (2004)
- [Fassbender2004]J. Fassbender, D. Ravelosona, Y. Samson, Tailoring magnetism by light-ion irradiation, J. Phys. D : Appl. Phys. **37** R179-R196 (2004)
- [Fassbender2008]J. Fassbender, J. McCord, Magnetic patterning by means of ion irradiation and implantation, J. Magn. Magn. Mat. **320** 579-596 (2008)
- [Favennec1993]P.-N. Favennec, L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique, Masson (1993)
- [Fortuna2009]F. Fortuna, E. Oliviero, M.-O. Ruault, Faisceaux d'ions - Théorie et mise en oeuvre, Techniques de l'ingénieur **M4395** (2009).
- [Frost2000]F. Frost, A. Schindler, F. Bigl, Roughness evolution of ion sputtered rotating InP surfaces : Pattern formation and scaling laws, Phys. Rev. Lett. **85**(19) 4116 (2000)

- [Fujiwara2007]H. Fujiwara and M. Kondo, Impact of epitaxial growth at the heterointerface of a-Si :H/c-Si solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **90** 13503 (2007)
- [FujiwaraB2007]H. Fujiwara, T. Kaneko, M. Kondo, Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **91** 133508 (2007)
- [Gago2001]R. Gago, L. Vázquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros, J.M. Albella, Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering, *Appl. Phys. Lett.* **78** 3316 (2001)
- [Gago2006]R. Gago, L. Vázquez, O.Plantevin, J.A. Sánchez-García, M. Varela, M.C. Ballesteros, J.M. Albella, T. H. Metzger, Temperature influence on the production of nanodot patterns by ion beam sputtering of Si(001), *Phys. Rev. B* **73** 155414 (2006)
- [GagoB2006]R. Gago, L. Vázquez, O.Plantevin, T. H. Metzger, J. Muñoz-García, R. Cuerno and M. Castro, Order enhancement and coarsening of self-organized silicon nanodot patterns induced by ion-beam sputtering, *Appl. Phys. Lett.* **89** 1 (2006)
- [GarciaSole2005]J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, John Wiley Sons, Ltd (2005)
- [Geissbuhler2013]J. Geissbühler, S. De Wolf, B. Demareux, J.P. Seif, D.T.L. Alexander, L. Barraud, C. Ballif, Amorphous/crystalline silicon interface defects induced by hydrogen plasma treatments, *Appl. Phys. Lett.* **102** 231604 (2013)
- [Granger2015]C. Granger, La destruction de l'université française, La fabrique éditions (2015)
- [Grob2011]J.J. Grob, Implantation ionique, in *Implantation ionique et traitements thermiques en technologie silicium*, dir. Annie Baudrant, Lavoisier (2011)
- [Guo2015]H. Guo, S. Dong, P.D. Rack, J.D. Budai, C. Beekman, Z. Gai, W. Siemons, C.M. Gonzalez, R. Timilsina, A.T. Wong, A. Herklotz, P.C. Snijders, E. Dagotto, T.Z. Ward, Strain doping : Reversible single-axis control of a complex oxide lattice via Helium implantation, *Phys. Rev. Lett.* **114** 256801 (2015)
- [Glyde1994]Henry R. Glyde, *Excitations in liquid and solid Helium*, Oxford University Press, NY (1994)
- [Hayes1985]W. Hayes et A.M. Stoneham, *Defects and defect processes in nonmetallic solids*, John Wiley Sons, Inc. (1985)
- [Holý1999]V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-resolution x-ray scattering from thin films and multilayers*, Springer-Verlag, Berlin (1999)
- [Illiberi2011]A. Illiberi, P. Kudlacek, A.H.M. Smets, M. Creatore, M.C.M. van de Sanden, Effect of ion bombardment on the a-Si :H based surface passivation of c-Si surfaces, *Appl. Phys. Lett.* **98** 242115 (2011)
- [Itoh2003]N. Itoh, A.M. Stoneham, *Materials modification by electronic excitation*, Cambridge University Press (2003)
- [Jain2011]I.P. Jain, G. Agarwal, Ion beam induced surface and interface engineering, *Surf. Sci. Rep.* **66** 77-172 (2011)

- [Järvi2007]T.T. Järvi, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Albe, Structural modification of a multiply twinned nanoparticle by ion irradiation : A molecular dynamics study, *J. Appl. Phys.* **102** (12) 124304 (2007)
- [Järvi2009]T.T. Järvi, D. Pohl, K. Albe, B. Rellinghaus, L. Schultz, J. Fassbender, A. Kuronen, K. Nordlund, *Europhys. Lett.* **85** (2) 26001 (2009)
- [Keller2009]A. Keller, S. Facsko, J. Grenzer, A. Biermanns, G. Carbone, T. H. Metzger, O. Plantevin, R. Gago, Transient smoothing and roughening behavior of ion-eroded GaSb surfaces, *Appl. Phys. Lett.* **94** 193103 (2009)
- [Klein-Kedem2016]N. Klein-Kedem, D. Cahen, G. Hodes, Effects of light and electron beam irradiation on halide perovskites and their solar cells, *Acc. Chem. Res.* **49** (2) 347 (2016)
- [Krasheninnikov2010]A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials, *J. Appl. Phys.* **107** 071301 (2010)
- [Lannoo1981]M. Lannoo, J. Bourgoin, Point defects in semiconductors I : Theoretical aspects, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1981)
- [Lazzari2002]R. Lazzari, IsGISAXS : a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands, *J. Appl. Cryst.* **35** 406 (2002)
- [Libertino2010]S. Libertino, A. La Magna, Damage formation and evolution in ion-implanted crystalline Si, in *Materials science with ion beams*, Topics Appl. Physics **116** 147-212, Harry Bernas ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)
- [Makeev2002]M.A. Makeev, R. Cuerno, A.L. Barabasi, *Nucl. Inst. Meth. Phys. B* **197**(3-4) 185-227 (2002)
- [Mews2013]M. Mews, T.F. Schulze, N. Mingirulli, L. Korte, Hydrogen plasma treatments for passivation of amorphous-crystalline silicon heterojunctions on surfaces promoting epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **102** 122106 (2013)
- [Moine2014]B. Moine, *Matériaux luminescents pour l'éclairage et le photovoltaïque*, Techniques de l'ingénieur E6357 (2014)
- [Monnier2008]V. Monnier, M. Delalande, P. Bayle-Guillemaud, Y. Samson, P. Reiss, Synthesis of homogeneous FePt nanoparticles using a nitrile ligand, *Small* **4**(8) 1139 (2008)
- [Mougin2010]A. Mougin, J. Ferré, O. Plantevin, H. Cruguel, F. Fortuna, H. Bernas, A. Marty, C. Beigné, Y. Samson, Magnetic reversal in ion-irradiated FePt thin films, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **43** 365002 (2010)
- [Muñoz-García2014]J. Muñoz-García, L. Vázquez, M. Castro, R. Gago, A. Redondo-Cubero, A. Moreno-Barrado, R. Cuerno, *Mat. Sci. Eng. R* **86** 1-44 (2014)
- [Nastasi2006]M. Nastasi, J.W. Mayer, *Ion implantation and synthesis of materials*, Springer-Verlag (2006)
- [Oliviero2010]E. Oliviero, M.-O. Ruault, F. Fortuna, *Faisceaux d'ions - Applications*, Techniques de l'ingénieur **M4396** (2010)
- [Pelaz2004]L. Pelaz, L.A. Marqués, J. Barbolla, Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon, *J. Appl. Phys.* **96** 5947 (2004)

- [Plantevin2001]O. Plantevin, B. Fåk, H. R. Glyde, N. Mulders, J. Bossy, G. Coddens, H. Schober, Excitations of superfluid 4He in porous media : aerogel and Vycor, *Phys. Rev. B* **63** 224508 (2001)
- [Plantevin2002]O. Plantevin, H. R. Glyde, B. Fåk, J. Bossy, F. Albergamo, N. Mulders, H. Schober, Excitations of liquid 4He in Geltech silica and localized Bose condensation, *Phys. Rev. B* **65** 224505 (2002)
- [Plantevin2007]O. Plantevin, R. Gago, L. Vázquez, A. Biermanns, T.H. Metzger, *In situ* x-ray scattering study of self-organized nanodot pattern formation on GaSb(001) by ion beam sputtering, *Appl. Phys. Lett.* **91** 113105 (2007)
- [Plantevin2011]O. Plantevin, R. Gago, L. Vázquez, A. Biermanns, D. Carbone, T.H. Metzger, X-ray scattering studies of nanodot pattern formation on semiconductor surfaces by low energy ion beam sputtering, in *Synthesis and engineering of nanostructures by energetic ions*, ed. D.K. Avasthi, J.C. Pivin, Nova Science Publishers, Inc. NY (2011)
- [Plantevin2014]O. Plantevin, E. Oliviero, G. Dantelle, L. Mayer, Luminescence of a titanate compound under europium ion implantation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. B* **326** 106 (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.058> - 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators, Helsinki 2013
- [Prado2009]P. Prado, *Le principe d'université comme droit inconditionnel à la critique*, Nouvelles éditions lignes (2009), en téléchargement <http://www.editions-lignes.com/LE-PRINCIPE-D-UNIVERSITE,190.html>
- [Ravelosona2000]D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet, H. Bernas, Chemical order induced by ion irradiation in FePt(001) films, *Appl. Phys. Lett.* **76**(2) 236 (2000)
- [Ravelosona2002]D. Ravelosona, C. Chappert, H. Bernas, D. Halley, Y. Samson, A. Marty, Chemical ordering at low temperatures in FePd films, *J. Appl. Phys.* **91**(10) 8082 (2002)
- [Schuttauf2012]J.W.A. Schüttauf, C.H.M. van der Werf, I.M. Kielen, W.G.J.H.M. van Sark, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, Improving the performance of amorphous and crystalline silicon heterojunction solar cells by monitoring surface passivation, *J. Non-Cryst. Solids* **358** 2245 (2012)
- [Skomski2003]R. Skomski, Nanomagnetism, *J. Phys. : Condens. Matter* **15** R841-R896 (2003)
- [SRIM1985]J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, *The stopping of ions in matter*, Pergamon NY (1985)
- [Sun2000]S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science* **287** 1989 (2000)
- [Valbusa2002]U. Valbusa, C. Boragno, F. Buatier de Mongeot, Nanostructuring surfaces by ion sputtering, *J. Phys. C* **14** 8153 (2002)
- [Veber2016]P. Veber, M. Velazquez, P.-A. Douissard, T. Martin, O. Plantevin, R. Belhoucif, Flux growth and physical properties characterizations of $Y_{1.866}Eu_{0.134}O_3$ and heavily substituted $Lu_{1.56}Gd_{0.41}Eu_{0.03}O_3$ single crystals, *Opt. Mat. Express* **6** 207 (2016)

- [Wang2009]Q. Wang, High-efficiency hydrogenated amorphous/crystalline Si hetero-junction solar cells, *Phil. Mag.* **89** (28-30) 1-21 (2009)
- [Wang2014]Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, J. Huang, Qualifying composition dependent p and n self-doping in $CH_3NH_3PbI_3$, *Appl. Phys. Lett.* **105** 163508 (2014)
- [White2000]R.L.White, The physical boundaries to high-density magnetic recording, *J. Magn. Magn. Mat.* **209** 1 (2000)
- [Yin2015]W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, S.-H. Wei, Halide perovskite materials for solar cells : a theoretical review, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 8926
- [Ziegler1984]J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, Pergamon NY (1984)