# SiO2 sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds

Cristina Rotaru

▶ **To cite this version:**

Cristina Rotaru. SiO2 sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds. Physique [physics]. Université de Caen, 2004. Français. NNT : . tel-00005399

**HAL Id: tel-00005399**
**https://theses.hal.science/tel-00005399**

Submitted on 19 Mar 2004

**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.

**UNIVERSITE de CAEN/BASSE-NORMANDIE**

U.F.R des Sciences
Ecole doctorale : SIMEM

# THESE

Présentée par

**Mme. Cristina Constanta Stanescu**
**épouse Rotaru**

Et soutenue
le 5 mars 2004 en vue de l'obtention du

## DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

**Spécialité : Milieux denses et matériaux**
(Arrêté du 25 avril 2002)

# $SiO_2$ sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds

**MEMBRES du JURY:**

Mr Jacques Bonnet, Professeur à l'Université de Montpellier, France **(rapporteur)**
Mr Christian Dufour, Professeur à l'Université de Caen, France
Mme Bernadette Domenges, Professeur à l'Université de Caen, France
Mr Henning Lebius, Ingénieur CEA, Caen, France
Mme Marika Schleberger, Professeur à l'Université de Essen, Allemagne **(rapporteur)**
Mr Marcel Toulemonde, Directeur de Recherches CNRS, Caen, France (**directeur de thèse**)

Ce travail a été fait dans le cadre du contrat européen

EuNITT No. HPRN-CT-2000-00047

au

Centre Interdisciplinaire de Recherches Ions Laser, CIRIL-GANIL, rue Claude Bloch, BP 5133, 14070 Caen Cedex 5, France.

*A mon époux Iulian, ma fille Diana*

# *Remerciements*

*Cette thèse a été réalisée au Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions-Lasers. Je remercie ses directeurs successifs Jean-Pierre Grandin et Serge Bouffard de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.*

*Je tiens à exprimer plus particulièrement ma profonde gratitude à Marcel Toulemonde sans qui, au terme de mes trois mois de stage, je n'aurais pas pu effectuer cette thèse. Je le remercie également pour les discussions fructueuses que nous avons pu échanger, pour sa disponibilité et sa rigueur scientifique. Enfin, je lui suis reconnaissante du soutien qu'il a su me prodiguer lors des moments difficiles.*

*Je tiens également à remercier Henning Lebius pour son implication dans ma thèse, ses conseils et ses idées intéressantes. Je le remercie plus particulièrement pour m'avoir donné l'occasion d'étudier un sujet si intéressant et pour la confiance qu'il m'a accordée, préservant ainsi mon autonomie.*

*J'exprime ma reconnaissance à Jacques Bonnet et Marika Schleberger d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse et d'avoir donné leur point de vue et leurs conseils. Un merci spécial à Christian Dufour président de mon jury de thèse. Je remercie également Bernadette Dommenges, tout d'abord, pour avoir effectué les images de nos échantillons par microscopie électronique à balayage, puis, pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.*

*Je remercie les « spectroscopistes infrarouge » du laboratoire : Emmanuel Balanzat pour m'avoir initiée à la spectroscopie infrarouge, Yvette Ngono-Ravache pour les conseils qu'elle m'a donnés lors de l'analyse des spectres et Mickaël Mélot pour son permanent "coup de main" lorsque je lui demandais des renseignements sur cette technique d'analyse. Merci également à Jean-Marc Ramillon pour sa disponibilité lors du montage du dispositif qui a permis d'effectuer les mesures infrarouges en ligne et à Thierry Been toujours présent lors des expériences.*

*Je remercie Nassima Khalfaoui pour le temps qu'elle a passé à me former à l'AFM et sans qui je n'aurais pas pu réaliser les images présentées dans cette thèse. Serge Bouffard a toujours manifesté son intérêt pour les observations AFM et il m'a prodigué les conseils nécessaires à une bonne interprétation des images. Merci à Philippe Marie pour m'avoir permis faire les mesures d'éllipsométrie. Jean-Paul Stoquert et Florent Haas ont conduit les irradiations réalisées à Strasbourg et Christina Trautmann à GSI, qu'ils soient remerciés. Je remercie également Wolfhard Moeller le dépôt de $SiO_2$ sur substrat de Si.*

*Je remercie Sylviane et Linda pour leur amabilité à régler tous les problèmes administratifs et Francis pour son aide en informatique. Je fais un remerciement général à l'ensemble du laboratoire. Malgré quelques moments difficiles, j'ai bien apprécié mon séjour au CIRIL où il fait bon vivre : l'ensemble du personnel y est chaleureux.*

*Ce serait un outrage de ne pas exprimer ma profonde reconnaissance à Przemek pour sa gentillesse, sa disponibilité au quotidien ainsi que pour son perpétuel soutien qu'il soit matériel ou non. Il a su facilité mon séjour et mon intégration en France.*

*Je remercie mes deux collègues de bureau (Nadia et Gosia) et tous mes amis, thésards ou pas, que je n'ai pas encore cité (Yann, Fabien, Bruno, Guillaume, Nicolas, Sébastien, Auregane, Omar) pour toutes les soirées que nous avons passées ensemble. Je remercie mes copains roumains Lili, Corina, Marinela, Mihai, Radu, Vali, Iulian qui ont été à mes côtés les derniers mois de mon séjour en France. Bon courage à tous pour la suite!*

*Tout particulièrement je tiens à remercier ma famille qui m'a toujours soutenue pendant ces deux ans et demi : ma mère, ma belle-mère, ma sœur. Des pensés de tout mon cœur pour ma fille qui a su supporter mes deux ans et demi d'absence et pour Iulian sans lequel rien n'aurait pu être possible…*

*Le temps efface la mémoire, et j'ai certainement oublié des personnes qui m'ont aidé pendant ce séjour en France. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance…*

*TABLES DE MATIERES*

**INTRODUCTION**……...…1

**CHAPITRE 1 - INTERACTION ION – MATIERE**

Introduction……...3

1.I. - Paramètres de l'interaction ion-matière……4

1.II. - Le pouvoir d'arrêt et le parcours……4

1.II.A. - Pouvoir d'arrêt nucléaire ou collisions élastiques……...5

1.II.B. - Pouvoir d'arrêt électronique ou collisions inélastiques……...6

1. Régime de haute vitesse $v_1 >> Z_1^{2/3} v_0$……7

2. Régime de vitesse intermédiaire $v_1 \approx Z_1^{2/3} v_0$……7

3. Régime de basse vitesse lorsque $v_1 << Z_1^{2/3} v_0$……7

1.II.C. - Calcul du pouvoir d'arrêt avec le code TRIM95……8

1.III. - Création de défauts par excitation électronique……...…9

1.III.A. - Modèle de l'explosion coulombienne……..10

1.III.B. - Modèle de la pointe thermique……10

1.III.C. - Effet de la vitesse du projectile sur la création des traces……11

Bibliographie chapitre 1……..14

**CHAPITRE 2 - IRRADIATION $SIO_2$ VITREUX ET SI: ETAT ACTUEL DE CONNAISSANCES**


Introduction……15

2.I. - Silice vitreuse (a-$SiO_2$) irradié avec des ions: récapitulatif des aspects connus……15

2.I.A. - Structure cristalline du $SiO_2$……15

2.I.B. - Endommagements induits par l'irradiation dans le a-$SiO_2$ massif……16

2.I.B.a. - Effets nucléaires ……17

2.I.B.a.α. - Défauts microscopiques……17

2.I.B.a.β. - Défauts macroscopiques……17

1. Compaction……17
2. Diminution de la viscosité……18

2.I.B.b. - Effets électroniques ……18

2.I.B.b.α. - Défauts microscopiques……18

2.I.B.b.β. - Défauts macroscopiques ……19

1. Compaction et déformation anisotrope du a-$SiO_2$ massif……19
2. Diminution de la viscosité sur la silice amorphe épaisse……21
3. Déformation anisotrope des colloïdes de silice sous irradiation avec des ions lourds de moyenne énergie……21
4. Déformation sur des couches de quelques μm de a-$SiO_2$ sur un substrat de Si ……24

2.I.B.b.γ. – Traces latentes. Révélation des traces latentes……24

1. La géométrie de la trace……26
2. L'attaque chimique de la silice amorphe……27

2.II. - Endommagements induits par l'irradiation dans le Si……30

2.II.A. - Structure cristalline du Si……30

2.II.B. - Silicium cristallin sous irradiation……30

2.III. – Endommagements induits par l'irradiation dans le système a-$SiO_2$/Si……33

2.III.A. – Structure de l'interface a-$SiO_2$-Si……33

2.III.B. - Endommagements induits par l'irradiation dans le a-$SiO_2$/Si ……34

Bibliographie chapitre 2……37

## CHAPITRE 3 - IRRADIATION ET ANALYSES DES COUCHES MINCES DE A-$SiO_2$ SUR UN SUBSTRAT DE SI


Introduction……40

3.I. Choix du matériau……40

3.II. Accélérateurs mis en jeu……42

3.II.A. – Irradiation sur la ligne SME de GANIL (Caen)……42

3.II.B. – Irradiation à Vivitron de IRES (Strasbourg)……43

3.II.C. – Irradiation à GSI (Darmstadt)……44

3.III. Techniques d'analyse……45

3.III.A. Microscopie à force atomique (AFM)……45

3.III.A.a. Le microscope et le principe de mesure……45

3.III.A.b. Les modes de mesure en AFM ……48

Le Mode CONTACT……48

Le Mode NON CONTACT……48

Le Mode TAPPING……49

3.III.A.c. Exemple de mesures AFM……50

1. Echantillons vierges……50

2. Echantillons irradiés……51

3. Echantillons irradiés et soumis à une attaque chimique……54

3.III.A.d. La résolution de l'AFM……55

3.III.A.d. $\alpha$. Résolution latérale……55

3.III.A.d. $\beta$. Forme de la pointe……55

1. Pointe sphéri-conique……55

2. Pointe parabolique……56

3.III.A.d.$\gamma$. Estimation de la taille de la pointe……57

1. Estimation du rayon de la pointe avec des colloïdes d'or……57

2. Estimation du rayon de la pointe avec des trous nanométriques……60

3.III.A.d. $\eta$. Résolution verticale……61

3.III.B. Spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)……62

3.III.B.a. Conditions expérimentales……62

3.II.B.a.$\alpha$. C.E.S.I.R……63

3.III.B.b. Principe de la méthode……64

3.III.B.c. Analyse infrarouge……67

3.III.B.d. Méthode d'analyse des spectres……68

3.III.B.d.$\alpha$. Evolution des spectres IR avec la fluence d'irradiation……71

3.III.B.d.β. Evolution de la position moyenne du mode $TO_3$. Saturation. ……..……..73

3.III.B.d.γ. Première méthode d'ajustement des spectres IR……..……73

3.III.B.d.η. Deuxième méthode d'ajustement des spectres IR……78

Comparaison des deux méthodes……..80

3.III.B.f. Sources d'erreurs dans les spectres IR……..……..……81

3.III.C. Spectroscopie ellipsométrique……..……81

3.III.C.a. Principe de la méthode ellipsométrique……..……82

3.III.C.b. Instrumentation ellipsométrique……..83

3.III.C.c. Mesures ellipsométriques……85

3.III.D. La microscopie électronique à balayage (MEB)……85

3.III.D.α. - Préparation des échantillons. Le FIB……87

Bibliographie chapitre 3……..91

**CHAPITRE 4 - IRRADIATION DU A-SIO$_2$/SI. RESULTATS EXPERIMENTAUX . DISSCUSIONS**


Introduction…….92

4.I. – La microscopie à force atomique. Résultats expérimentaux……..92

4.I.A. Irradiation avec des ions uranium (plaquette I) ……..93

4.I.B. Irradiation avec des ions plomb (plaquette I) ……..94

4.I.C. Irradiation avec des ions or (plaquette I) ……..96

4.I.D. Irradiation avec des ions xénon (plaquette I) ……...97

4.I.E. Irradiation avec des ions iode (plaquette I) ……..99

4.I.F. Irradiation avec des ions étain (plaquette II) ……...……100

4.I.G. Irradiation avec des ions krypton (plaquette II) ……100

4.I.H. Irradiation avec des ions nickel (plaquette II) ……...….101

4.I.I. Irradiation avec des ions argon (plaquette II) ……..102

4.I.J. Irradiation avec des ions oxygène (plaquette II) ……102

4.II – La microscopie à force atomique. Analyse des résultats. ……...103

4.II.A. Efficacité de création des structures en surface pour une épaisseur d'oxyde de 100 nm…….…...…...105

4.II.B. Hauteurs des structures en surface dans le cas d'une couche d'oxyde de 100nm…….……106

4.II.C. Diamètres des structures en surface dans le cas d'une couche d'oxyde de 100nm…….……..106

4.II.D. Evolution de la hauteur en fonction de l'épaisseur d'oxyde……...……...107

4.III – La spectroscopie infrarouge. Résultats expérimentaux. …….……...108

4.III.A. Irradiation aux ions plomb (poli deux faces) ……...109

4.III.B. Irradiation aux ions xénon (poli une face) ……..…..110

4.III.C. Irradiation aux ions étain (poli deux faces) ……...……...111

4.III.D. Irradiation aux ions nickel (poli une face) ……...112

4.III.E. Irradiation aux ions argon (poli une face) ……....113

4.III.F. Irradiation aux ions soufre (poli deux faces)…….114

4.III.G. Irradiation aux ions carbone (poli une face)…….115

4.IV – La spectroscopie infrarouge. Analyse des résultats…….…...…116

4.IV.A. Pente initiale…….……117

4.IV.B. Section efficace d'endommagement…….……118

4.IV.C. Rayon des traces latentes…….119

4.V. – Attaque chimique. Résultats expérimentaux……...……120

4.V.A. - Efficacité de l'attaque chimique……..121

4.V.B. – Processus d'attaque chimique…….…...…....123

4.V.B.a. – Processus d'attaque chimique -étude théorique……...123
(a) Temps court d'attaque chimique (t < t0) ……124
(b) Temps long d'attaque chimique ($t > t_0$)……125
4.V.B.b. – Processus d'attaque chimique - étude AFM……126
4.V.B.b.α. - Evolution du diamètre en surface……128
4.V.B.b.β. - Evolution de la profondeur des trous……129
Correction de la profondeur des trous pour des temps courts d'attaque chimique……...……130
Etapes de correction……..……131
4.V.B.b.γ. - Evolution du diamètre à l'interface……..…...…132
Correction du diamètre à l'interface ……133
4.V.B.c. – Détermination de $v_B$, $v_T$, R, $D_0$ à partir des résultats AFM. Création des structures nanométriques……..135
Distribution $\chi^2$……...……135
Structures nanométriques en surface……136
Comparaison des résultats AFM avec les valeurs obtenues par la minimisation de $\chi^2$……137
4.V.B.d. - Problèmes sur la forme des trous……..138
4.V.C. – Vérification des résultats sur l'attaque chimique……139
4.V.C.a.– Détermination de $v_B$ par ellipsométrie (attaque chimique 22°C)……..139
4.V.C.b.– Dimensions des trous créés par attaque chimique. Etude MEB……...140
Bibliographie chapitre 4……143

**CHAPITRE 5 - INTERPRETATION DES RESULTATS**

Introduction……...…144

5.I. – Structures a-$SiO_2$/Si –sous irradiation……..144

5.I.A. – Seuil d'endommagement du a-$SiO_2$/Si (AFM) ……..144

5.I.B. – Seuil d'endommagement du a-$SiO_2$ (IR)…….145

5.II. Modèle de la pointe thermique……..146

5.II.A. Description succincte du modèle ……..146

5.II.B. Paramètre libre du modèle……147

5.II.C. Rayon des traces induites par irradiation……...…148

5.II.D. Seuils d'endommagement……..148

5.III. Comparaison de nos résultats avec le modèle de la pointe thermique a-$SiO_2$……..149

5.III.A. –a-$SiO_2$ ……...……...149

5.III.A. $\alpha$. Rayon des traces pour le a-$SiO_2$……..…..149

5.III.A.$\beta$. – Seuil d'endommagement pour le a-$SiO_2$…….…..150

5.III.B. - a-$SiO_2$/Si……...……...……....151

5.IV. Attaque chimique interprétation des résultats : nanostructuration……...153

5.IV.A. Phénoménologie du processus d'attaque chimique…….153

5.IV.B. Seuil d'attaque chimique……..155

5.IV.C. Comparaison des résultats AFM sur l'attaque chimique avec les résultats IR et avec le modèle de la pointe thermique……...…157

Bibliographie chapitre 5……...158

**CONCLUSION**……...159

**Grandeurs utilisées pour décrire les irradiations**

***E (MeV/u)*** : énergie incidente des ions par unité de masse atomique

***$(dE/dx)_e$ (keV/nm)*** : perte d'énergie électronique

***$R_p$ (µm)*** : parcours projeté de l'ion incident

***$\Phi$( ion·cm$^{-2}$ s$^{-1}$)*** : flux du faisceau incident sur le cibles

***F* (*ion·cm$^{-2}$*)** : fluence du faisceau qui ***arrive sur la cible***

***L(nm) :*** épaisseur de la couche a-$SiO_2$

***$t_{AFM}$*** (jours): temps écoulé entre l'irradiation de l'échantillon et l'analyse AFM

***d (nm)*** : diamètre des bosses en surface

***h (nm )*** : hauteur des bosses en surface

$\eta$ : efficacité de création des structures en surface = nombre de bosses en surface / nombre d'ions envoyés sur la surface

***t (s)*** : temps d'attaque chimique

***D (nm)*** : diamètre des trous en surface

***p (nm)*** : profondeur des trous

***w (nm)*** : diamètre des trous à l'interface a-$SiO_2$/Si

***$v_B$ (nm/s)*** : vitesse d'attaque chimique dans la partie vierge

***$v_T$ (nm/s)*** : vitesse d'attaque chimique dans la trace

***$\xi$ (%)*** : efficacité de l'attaque chimique = nombre de trous révélés par attaque chimique / nombre d'ions envoyés sur la cible

***A :*** absorbance

***S (u.a.)*** : aire des pics

$\alpha_i$ : angle d'irradiation

***$\sigma_1$ (nm$^2$)*** : section efficace d'endommagement obtenu avec la première méthode d'analyse

***$\sigma_2$ (nm$^2$)*** : section efficace d'endommagement obtenu avec la deuxième méthode d'analyse

***$R_1$ (nm)*** : rayon effectif d'endommagement trouvé par la première méthode d'ajustement

***$R_2$ (nm)*** : rayon effectif d'endommagement trouvé par la première méthode d'ajustement

***$p_1$ (u. a.)*** : pente initiale de la variation de l'aire du pic induit par l'irradiation (1042 cm$^{-1}$ ou 1044 cm$^{-1}$) trouvé avec la première méthode d'ajustement

***$p_2$ (u.a.)*** : pente initiale de la variation de l'aire du pic induit par l'irradiation (1038 cm$^{-1}$) trouvé avec la première méthode d'ajustement

# Introduction

# Introduction

L'objet de ce travail concerne l'étude du comportement du système « silice vitreuse sur du silicium mono-cristallin » irradié par des ions lourds rapides. Il comporte deux aspects : l'étude de la compréhension des phénomènes fondamentaux de l'interaction ion-matière à grande énergie (~7 MeV par nucléon ou 7 MeV/u) et son application aux développements de la nano-structuration. Pour répondre à ces objectifs ce mémoire est divisé en cinq parties.

La première partie résume les principes fondamentaux de l'interaction ion-matière avec des ions de masse supérieure à 12, délivrés par les grands accélérateurs de particules. Dans ce domaine de vitesse du projectile, les ions transfèrent leur énergie principalement aux électrons de la cible. Ce dépôt d'énergie s'appelle la perte d'énergie linéique (ou dE/dx). Il n'est pas le seul paramètre à prendre en compte puisqu'il faut aussi déterminer sa distribution radiale le long du passage de l'ion dont l'extension croit avec la vitesse de l'ion projectile : pour un même dE/dx, cette extension correspond à une diminution de la densité d'énergie déposée. Ce chapitre décrit aussi les modèles théoriques usuellement utilisés pour tenter d'expliquer le comportement des matériaux sous excitation électronique intense.

Le deuxième chapitre rappelle les connaissances de l'évolution de la silice vitreuse et du silicium sous irradiation avec des ions lourds rapides. La silice vitreuse présente un comportement spécifique qui est une compaction suivie, après une fluence d'incubation, de l'apparition d'une croissance anisotrope perpendiculairement à la direction de l'ion incident. Cette croissance apparaît après une modification de l'arrangement local des atomes d'oxygène autour du silicium dans un cylindre nanométrique. Cette transformation permet une attaque chimique sélective de la silice vitreuse. Par contre, d'après les résultats publiés jusqu'à présent, le silicium ne présente pas un comportement spécifique sous irradiation avec des ions lourds en volume. Des traces amorphes en volume peuvent être créées par irradiation seulement avec des clusters de C (n = 60). Toutefois la surface du silicium semble réagir car il a été déjà trouvé qu'il est possible d'induire des défauts en surface par des irradiations avec des clusters de C (n = 6-8) de très faible énergie (~0.05 MeV/u ).

Le troisième chapitre décrit les accélérateurs utilisés pour communiquer de l'énergie aux ions, les matériaux choisis ainsi que les méthodes d'analyses. C'est de la silice thermique

sur du silicium cristallin qui a été irradiée. L'évolution de la surface a été observée par microscopie à champ proche, uniquement par la microscopie à force atomique. C'est la spectroscopie infra-rouge qui a permis de détecter les changements d'ordre local dans le $SiO_2$. Ces deux techniques de caractérisations physiques ont été complétées par des mesures d'ellipsométrie et de microscopie électronique à balayage. De plus l'attaque chimique des traces a servi de révélateur pour l'apparition des trous nanométriques à la surface du silicium qui résultent des traces continues dans la silice vitreuse, induites par les ions lourds.

La présentation des résultats expérimentaux est faite dans le quatrième chapitre. Dans un premier temps les observations faites par microscopie à force atomique sont présentées, montrant l'apparition de bosses au dessus d'un seuil en dE /dx à la surface du système « $SiO_2$ sur silicium ». Ce seuil ne correspond ni au seuil en dE/dx d'apparition du changement de structure local autour des atomes de silicium dans la silice vitreuse, ni au seuil d'attaque chimique de ce même matériau. De plus, nous présentons étude très détaillée de l'attaque chimique des traces créées le long du passage de l'ion projectile. De cette manière l'attaque chimique des traces fait apparaître des trous nanométriques à la surface du silicium.

Dans le dernier chapitre, nous présentons une interprétation de nos résultats par comparaison avec les observations expérimentales précédentes et par l'intermédiaire du modèle de la pointe thermique.

*Chapitre 1*

# Interaction ion - matière

# Introduction

Le processus d'irradiation impose une étude double, l'une au niveau du projectile, l'autre au niveau de la cible. L'histoire de l'ion dans la matière ne renseigne pas sur les transformations du matériau cible. Toutefois, il est nécessaire de comprendre la façon dont l'énergie est déposée dans la matière pour en corréler l'endommagement induit. Dans ce chapitre nous allons présenter brièvement les processus auxquels un ion est soumis lors de son passage dans la matière ainsi que les processus d'endommagement dans la cible.

Lors de l'irradiation d'un matériau par des particules chargées, ces dernières transfèrent progressivement leur énergie au milieu traversé par une succession d'interactions plus ou moins violentes, pouvant conduire à un endommagement de la cible.

Les effets qu'une cible peut subir sont dus soit à l'énergie cinétique de la particule incidente, soit à l'énergie potentielle (liée à la charge du projectile).

Les ions que nous utilisons dans cette étude sont des ions rapides pour lesquels les effets de l'énergie cinétique sont dominants. Les principaux phénomènes de ralentissement des ions dans la matière, liés aux effets induits par le dépôt d'énergie cinétique, sont dus aux collisions nucléaires et électroniques, qui n'excluent pas l'existence d'autres processus (comme des excitations et réactions nucléaires et le rayonnement Cerenkov) beaucoup moins probables [Lehman 1977].

Ainsi un projectile rapide (comme dans notre cas) subira (1) majoritairement une "perte d'énergie électronique" dans la première partie de sa trajectoire, puis (2) à la fin du parcours, il sera freiné par la "perte d'énergie nucléaire".

**les collisions inélastiques liées à des excitations électroniques :**

(1) L'ion incident interagit de façon inélastique avec les atomes de la cible (capture électronique, excitation électronique, ionisation des atomes au voisinage de la trajectoire des ions).

(2) L'endommagement de la cible, qui peut en résulter, dépend de la nature métallique, conductrice ou isolante du matériau irradié.

**les collisions élastiques liées aux chocs nucléaires :**

(1) L'ion incident transmet de façon élastique de l'énergie cinétique au noyau de l'atome cible.

(2) Au cours de cette collision nucléaire, l'interaction est de type coulombien, plus ou moins écrantée. Ces transferts directs d'énergie conduisent à un endommagement pour tous les types de cible (isolants, métaux…).

# 1.I. - Paramètres de l'interaction ion-matière

Les paramètres pertinents de l'interaction ion-matière permettant de définir une irradiation sont :

→ *le pouvoir d'arrêt (dE/dx)* qui dépend des sections efficaces des collisions élastiques et inélastiques

→ *le parcours de l'ion dans la matière ($R_p$)* qui dépend de la vitesse de l'ion

→ *la densité d'énergie déposée* qui dépend de la vitesse de l'ion

→ *le flux ($\Phi$)* représentant le nombre de particules incidentes envoyées sur la cible, par unité de surface et par unité de temps ($cm^{-2}s^{-1}$)

→ *la fluence (F)* correspondant au nombre total de particules reçues par la cible par unité de surface ($ions/cm^2$)

# 1.II. - Le pouvoir d'arrêt et le parcours

Le ralentissement de la particule incidente chargée, dans la cible, s'effectue par une interaction directe avec les noyaux des atomes de la cible et par une interaction avec les électrons. La quantité d'énergie perdue par l'ion lors de son ralentissement dans la matière constitue alors un paramètre caractéristique des processus d'endommagement de la cible. Ce paramètre est appelé **pouvoir d'arrêt**. Le pouvoir d'arrêt est une caractéristique du milieu traversé et de la particule incidente (nature et énergie de l'ion projectile). Il est noté comme une perte d'énergie linéique du projectile (-dE/dx) ou comme une énergie déposée dans la cible (S), avec S = dE/dx. Il s'exprime en $MeV*cm^2/mg$ que l'on peut transformer en keV/nm si on connaît la densité massique du matériau.

Selon le processus collisionnel considéré, interactions inélastiques ou élastiques, **un pouvoir d'arrêt électronique** et **un pouvoir d'arrêt nucléaire** sont respectivement définis. Le pouvoir d'arrêt (ou la perte d'énergie) par unité de longueur dans la cible, est obtenu en sommant les pouvoirs d'arrêt nucléaire (n) et électronique (e) :

$$\left.\frac{dE}{dx}\right|_t = \left.\frac{dE}{dx}\right|_e + \left.\frac{dE}{dx}\right|_n$$

Le pouvoir d'arrêt total (t) permet d'évaluer le parcours réel de l'ion projectile dans la matière. Au cours de l'interaction, la vitesse de l'ion incident diminue et, à l'arrêt, l'ion se trouve piégé dans la matière. Il est alors possible de déterminer le parcours R de l'ion le long de sa trajectoire dans la cible, donné par la relation :

$$R = \int_0^{E_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE$$

où $E_1$ représente l'énergie cinétique initiale de la particule à son entrée dans le milieu. Le parcours projeté représente la projection du parcours de l'ion sur la direction initiale de la particule. Nous allons utiliser dans cette étude ce paramètre, noté $R_p$.

## 1.II.A. - Pouvoir d'arrêt nucléaire ou collisions élastiques

Les interactions entre l'ion incident et les atomes de la cible, sont traitées, en général, comme des chocs élastiques de deux particules, régis par les lois de la mécanique classique. Le transfert d'énergie conduit à des déplacements d'atomes, et à grande énergie l'interaction est purement coulombienne.

Le paramètre qui décrit les interactions ion-atome, est la section efficace du processus collisionnel ($\sigma$), définie comme la probabilité pour que le projectile cède de l'énergie à une particule-cible lors de son interaction. L'ion incident (d'énergie cinétique initiale $E_1$, de numéro atomique $Z_1$ et de masse $M_1$) déplace un atome de la cible (de numéro atomique $Z_2$ et de masse $M_2$) de son site, en lui communiquant une certaine quantité d'énergie T. Ainsi la section efficace de collision s'écrit [Lehman 1977] :

$$\sigma(E_1, T_1) = \frac{(\pi Z_1 Z_2 e^2)^2 M_1}{T^2 E_1 M_2} \qquad \text{où } e^2 = 1.44*10^{-7} \text{ eV/cm}$$

Alors l'énergie perdue par collisions nucléaires par l'ion le long de son parcours s'écrit :

$$\left.\frac{dE}{dx}\right|_n = N\int_{T_{min}}^{T_{max}} T\sigma(E_1,T)dT$$

où N est le nombre d'atomes par unité de volume, $T_{min}$ correspond à une énergie minimale introduite afin d'éviter la divergence de l'intégrale et $T_{max}$ est l'énergie maximale fournie lors d'un choc frontal: $T_{max} = (4M_1M_2E_1)/(M_1+M_2)^2$. L'expression du pouvoir d'arrêt nucléaire devient alors:

$$-\left.\frac{dE}{dx}\right|_n = 2\pi N\frac{M_1}{M_2}\frac{Z_1^{\,2}Z_2^{\,2}}{E_1}e^4\ln\frac{T_{max}}{T_{min}}$$

## 1.II.B. - Pouvoir d'arrêt électronique ou collisions inélastiques

La description des interactions inélastiques est plus complexe, car ces interactions ne peuvent plus être décrites comme des interactions individuelles entre deux corps, l'ion projectile interagissant avec plusieurs électrons de la cible à la fois, eux-mêmes liés aux noyaux. Dans le cas des ions que nous allons utiliser, les ions interagissent dans une première étape avec les électrons auxquels ils vont transférer une partie de leur énergie. Ces électrons (nommés électrons delta) vont transporter, principalement, radialement, l'énergie qui leur a été transmise par l'atome incident à des distances d'environ 1 μm [Gervais 1993]. Les ions qui restent tout au long de la trajectoire d'un ion incident sont excités et ionisés.

Trois domaines de vitesses sont à distinguer pour évaluer la perte d'énergie électronique : ils sont définis par rapport à la quantité $Z_1^{2/3}v_0$ où $v_0$ est la vitesse de Bohr ($v_0 = 2.2*10^6$ m/s et $Z_1$ est le numéro atomique de l'ion incident. En considérant $v_1$ comme la vitesse du projectile on définit :

(a) régime de haute vitesse lorsque $v_1 >> Z_1^{2/3}v_0$

(b) régime de vitesse intermédiaire lorsque $v_1 \approx Z_1^{2/3}v_0$

(c) régime de basse vitesse lorsque $v_1 << Z_1^{2/3}v_0$

## 1. Régime de haute vitesse $v_1 >> Z_1^{2/3} v_0$

Dans ce cas l'ion est complètement épluché de ses électrons et il peut être considéré comme un ion de charge ponctuelle $Z_1 e$. L'expression utilisée dans ce cas est la formule de Bethe [Bethe 1933] :

$$-\left.\frac{dE}{dx}\right|_e = \frac{4\pi e^4 (Z_1)^2 Z_2 N}{m_e v_1^2} \ln\left(\frac{2 m_e v_1^2}{I}\right)$$

où $NZ_2$ est la densité électronique de la cible, $m_e$ est la masse de l'électron et I est le potentiel d'ionisation moyen. Dans ce domaine la perte d'énergie est proportionnelle à $\ln E/E_1$ où $E_1$ est l'énergie initiale du projectile. Cela signifie que la perte d'énergie diminue lorsque l'énergie de la particule augmente. Cette formule est valable pour les ions de très grande vitesse.

## 2. Régime de vitesse intermédiaire $v_1 \approx Z_1^{2/3} v_0$

Quand la vitesse du projectile diminue, le processus de capture entre en concurrence avec celui d'ionisation. Dans ce domaine, l'ion projectile n'est alors plus totalement épluché : il capture des électrons de la cible et son état de charge diminue. Sa charge électrique moyenne devient inférieure à $Z_1 e$, et le pouvoir d'arrêt électronique devient ainsi plus faible que ne le prévoit la formule de Bethe. Le domaine de validité de cette dernière peut alors être étendu en introduisant une charge effective $Z_1^*$. Ainsi, aux vitesses intermédiaires, dus aux effets antagonistes entre la variation de la vitesse et de la charge effective, le dépôt d'énergie passe par un maximum, appelé **pic de Bragg**, et finit par décroître lorsque l'énergie des ions diminue.

## 3. Régime de basse vitesse lorsque $v_1 << Z_1^{2/3} v_0$

A faible vitesse, l'ion possède la plus grande partie de ses électrons. Au cours de la collision entre l'ion et un atome cible, les nuages électroniques des deux partenaires se recouvrent, un réarrangement des niveaux électroniques a lieu au cours de l'interaction, engendrant la formation d'une quasi-molécule possédant ses propres états électroniques. Seuls les électrons faiblement liés de la cible contribuent à la perte d'énergie de l'ion. Lindhard et al. ont montré que le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion dans ce domaine de vitesse [Lindhard 1961].

$$-\left.\frac{dE}{dx}\right|_e = \xi_\varepsilon \times 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v_1}{v_0}$$

où $a_0 = 0.529 \cdot 10^{-8}$cm. $\xi_\varepsilon$ varie entre 1 et 2 et il est approximé par $\xi_\varepsilon = Z_1^{1/6}$.

## 1.II.C. - Calcul du pouvoir d'arrêt avec le code TRIM95

Les pouvoirs d'arrêt ainsi que les parcours projetés des ions peuvent être évalués à partir du code TRIM 1995. Nous avons calculé avec ce code les pertes d'énergie et les parcours dans l'oxyde de silicium amorphe (a-$SiO_2$) prenant en compte une densité massique de 2.3 g/cm$^3$. La figure 1.1 présente les pertes d'énergie électronique et nucléaire dans le cas d'irradiation du a-$SiO_2$ avec des ions $^{40}$Ar et $^{238}$U.

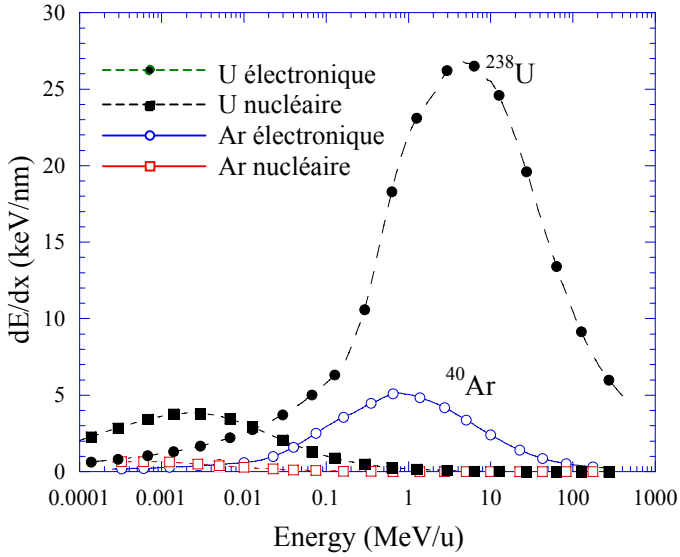



*Figure 1.1* : Perte d'énergie pour des ions $^{40}$Ar et $^{238}$U, utilisés pour l'irradiation du $SiO_2$ amorphe

La figure 1.2 montre l'évolution de la perte énergie électronique maximale et la perte d'énergie nucléaire correspondante, en fonction de l'énergie pour différents ions.

Le processus principal sera l'interaction inélastique du projectile avec les électrons de la cible et l'énergie sera donc cédée principalement par pertes d'énergie électronique.

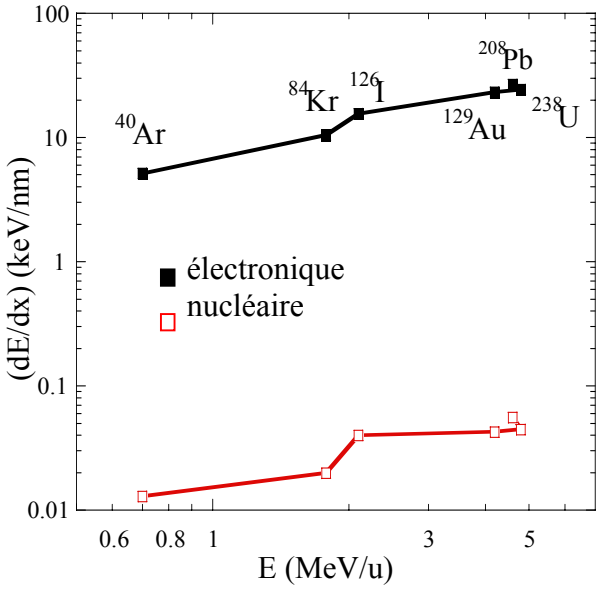



*Figure 1.2* : Evolution de la perte énergie électronique maximale et la perte d'énergie nucléaire correspondante, en fonction de l'énergie d'ion pour différents ions

## 1.III. - Création de défauts par excitation électronique

Si jusqu'à maintenant nous avons décrit les changements auxquels sont soumis les ions, il faut aussi décrire ce qui se passe dans la matière après que les ions l'ont traversée. Les types de défauts qu'un ion peut induire dans un solide, sont déterminés par le type de solide. Le processus de création des défauts dépend de la structure électronique du matériau. Ainsi les collisions électroniques induisent dans les isolants et les semi-conducteurs des défauts structuraux alors que dans le cas des métaux l'énergie serait plutôt dissipée sous forme d'énergie thermique sans créer des défauts structuraux [Lehman 1977].

Les défauts créés dans le solide peuvent être classifiés comme suit :

1. Défauts ponctuels – comme les lacunes, les atomes interstitiels ou une combinaison des deux soit une paire de Frenkel. Ces défauts seront détaillés dans le chapitre suivant.
2. Défauts étendus – sont des défauts apparus comme conséquences à des collisions électroniques multiples, conduisant la création des traces latentes.

Plusieurs auteurs ont essayé de donner une explication pour la création des traces latentes dans le solide (isolants, métaux, semi conducteurs). Des modèles comme le modèle de l'explosion coulombienne [Fleischer 1965] ou le modèle de la pointe thermique [Toulemonde 1992] ont été proposés.

## 1.III.A. - Modèle de l'explosion coulombienne

Ce modèle a été proposé en 1965 par Fleischer, Price et Walker [Fleischer 1965]. Il est basé sur le fait qu'un ion de grande énergie qui pénètre dans la matière éjecte beaucoup d'électrons et crée ainsi un cylindre d'ions positifs le long de sa trajectoire. Cette accumulation de charge entraîne une forte répulsion coulombienne entre les ions, conduisant à une véritable explosion locale, qui sera écrantée par le retour des électrons. L'explosion devient significative, c'est-à-dire que les atomes sont mis en mouvement, lorsque le temps de retour des électrons est supérieur au temps caractéristique d'une vibration atomique ($10^{-13}$ s) et lorsque la force de répulsion entre ions est supérieure aux constantes élastiques (la grandeur pertinente pour ce modèle est le module de Young du matériau). Il faut, donc que la mobilité des électrons et la densité d'électrons libres soit faible. Les ions éjectés du centre de la trace laisseront des lacunes pour occuper des positions interstitielles. Après la relaxation de la zone perturbée, il subsiste une zone désordonnée moins dense que le matériau initial.

## 1.III.B. - Modèle de la pointe thermique

Le modèle de la pointe thermique a été proposé pour la première fois par Dessauer, en 1923 [Dessauer 1923] et appliqué aux métaux en 1956 [Seitz 1956]. Ce modèle a été adapté pour les ions lourds en 1992 [Toulemonde 1992]. Ce modèle consiste à supposer que l'énergie de la particule incidente, cédée aux électrons, est convertie en énergie thermique dans le système subatomique. Suite à une irradiation avec des ions énergétiques, les processus qui ont lieu dans un temps inférieur à $10^{-16}$ s, sont l'excitation électronique et l'ionisation. La thermalisation de l'énergie sur les électrons s'effectue en un temps de $10^{-15}/10^{-14}$s. Le transfert d'énergie des électrons vers les atomes devient substantiel entre $10^{-14}$-$10^{-12}$s, en fonction du couplage entre les deux systèmes. Pour des excitations électroniques intenses et un couplage électron phonon fort, une région cylindrique, autour du passage de l'ion, devient fluide dans le

sens que toute contrainte induite va relaxer dans cette région. Pour une perte d'énergie de quelques keV/nm, la zone fluide peut atteindre des dimensions de quelques nm. Après 100 ps cette région va refroidir pour revenir à la température ambiante dans une phase différente de celle initiale menant ainsi à la création d'une trace latente.

Ces deux modèles, la pointe thermique et l'explosion coulombienne ne sont pas deux modèles contradictoires, seulement ils considèrent des paramètres physiques différents. Le modèle de l'explosion coulombienne se préoccupe des ions positifs créés le long du passage des ions quant au modèle de la pointe thermique il se préoccupe des électrons éjectés. Le modèle de l'explosion coulombienne n'est pas un modèle prédictif et quantitatif comme le modèle de la pointe thermique qui permet d'estimer, par exemple, des rayons des traces.

Dans les deux modèles le nombre d'électrons libres et leur mobilité jouent un rôle important. Dans le modèle de la pointe thermique une faible mobilité électronique va correspondre à un fort couplage électron-phonon. De même dans le modèle de l'explosion coulombienne la faible mobilité des électrons va augmenter le temps pendant lequel la force de Coulomb va agir.

## 1.III.C. - Effet de la vitesse du projectile sur la création des traces

Le paramètre le plus utilisé dans l'interprétation de la création des traces est le pouvoir d'arrêt. Pourtant, des mesures [Meftah 1993] et des simulations [Gervais 1993], montrent qu'un autre paramètre joue un rôle important dans la création des traces produites par l'irradiation d'un solide. Ce paramètre est la vitesse du projectile. Ainsi, sur la figure 1.3, on observe (dans le cas d'une irradiation de la silice vitreuse aux ions Kr) que d'un côté et de l'autre du pic de Bragg pour deux vitesses différentes de l'ion projectile, il est possible de trouver le même pouvoir d'arrêt.

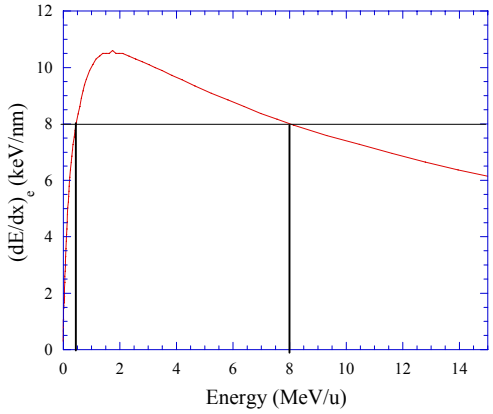



*Figure 1.3* : Evolution du pouvoir d'arrêt avec l'énergie pour une irradiation avec des ions Kr dans a-$SiO_2$. Pour deux énergies différentes (0.5 MeV/u et 8.0 MeV/u,) les pertes d'énergie électronique sont identiques (8 keV/nm)

Expérimentalement, il a été montré que, plus la vitesse du projectile est petite plus la section efficace d'endommagement est grande [Meftah 1993]. Une différence comme celle-ci peut être expliquée par le fait que l'énergie déposée est beaucoup plus localisée dans le cas des basses vitesses. Par exemple, après des irradiations à deux vitesses différentes (Cu à 0.8 MeV/u et Kr à 10.7 MeV/u) mais au même pouvoir d'arrêt (≈ 13keV/nm), les sections efficaces d'endommagement, mesurées par RBS [Meftah 1993], sont respectivement de $5.3*10^{-13}$ $cm^2$ et de $1.2*10^{-13}$ $cm^2$. Les dimensions des traces latentes diminuent quand le pouvoir d'arrêt augmente. Par exemple, avec du Pb, une perte d'énergie de 40 keV/nm est atteinte pour des énergies de 3.6 MeV/u (Pb) et de 12 MeV/u (Pb) ; les sections efficaces correspondantes sont de $11*10^{-13}$ $cm^2$ et $8.2*10^{-13}$ $cm^2$ respectivement.

Ces résultats montrent clairement que, la perte d'énergie n'est pas l'unique paramètre qui explique l'évolution de l'endommagement, parce que la distribution spatiale de l'énergie déposée dans le matériau irradié dépend de la vitesse [Katz 1969]. Il existe des calculs numériques de type Monte Carlo et des simulations semi empiriques qui ont estimé la distribution spatiale de l'énergie D(r) déposée dans le réseau de l'échantillon soumis à l'irradiation [Waligorski 1986].

Waligorski et al. ont proposé une formule analytique du D(r) qui décrit les simulations Monte Carlo. Si on intègre D(r) dans une géométrie cylindrique, la fraction d'énergie déposée dans un cylindre de rayon R est calculée et représentée dans la figure 1.4 pour trois ions différents : Pb (E = 19.7 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 35 keV/nm), Pb (E = 3.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 41

keV/nm) et U (E = 0.8 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 29 keV/nm). Le volume dans lequel l'énergie de l'ion incident est déposée augmente avec la vitesse initiale.

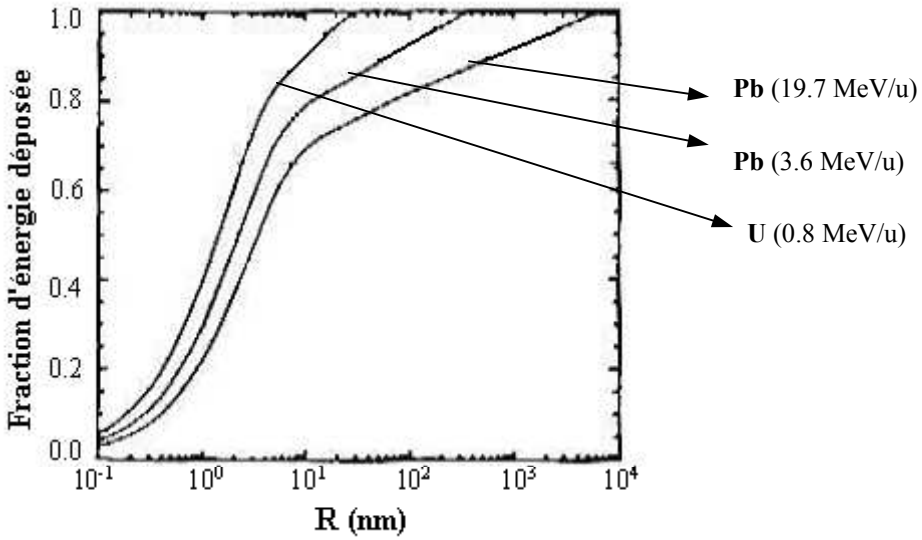



*Figure 1.4* : La fraction d'énergie déposée dans un cylindre de rayon R en fonction du rayon du cylindre dans le cas du $Y_3F_5O_{12}$ [Meftah 1993] calculée à partir de la formule de Waligorski [Waligorski 1986]

Il existe deux régimes : le cœur de la trace dans lequel ~66% de l'énergie est déposée dans un petit volume, et la zone en dehors du cœur de trace (appelée halo) qui s'étend loin du passage de l'ion, et dans lequel seulement ~33% de l'énergie est déposée. La densité d'énergie déposée dans le coeur ($D_e$) atteint des valeurs de 1 à 10 eV/atome alors qu'une densité d'énergie de 0.01 a 0.1 eV/atome est caractéristique du halo. Ainsi, pour chaque vitesse de l'ion incident il est possible d'estimer un rayon $R_d$ dans lequel 66% de l'énergie est déposée et de calculer l'énergie moyenne déposée.

Comme conclusion, les caractéristiques des traces latentes dépendent non seulement du pouvoir d'arrêt, mais aussi de la vitesse de l'ion d'irradiation.

# Bibliographie chapitre 1

**[Bethe 1933]** H. Bethe, Handbuch der Physik **14**, (1933) 491

**[Dessauer 1923]** F. Desauer, Z. Physik 38 (1923) 12

**[Fleischer 1965]** R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, "Solid State Detectors", Ann. Rev. Nuc. Sci. (1965) 15

**[Gervais 1993]** B. Gervais Thèse de l'Université de Caen (1993)

**[Katz 1969]** R. Katz, E. J. Kobetich, Phys. Rev. 186, (1969) 344

**[Lehman 1977]** Chr. Lehman, Interaction of Radiation with solids and Elementary Defect production, North-Holland Publishing Company, (1977)

**[Meftah 1993]** A.Meftah, F. Brisard, J. M. Constantini, M.Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde Phys. Rev. B 48 (1993) 920

**[Seitz 1956]** F. Seitz, J. S. Kohler, Sol. St. Phys. 2 (1956) 305

**[Toulemonde 1992]** M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, Phys. Rev. B 46 (1992) 14362

**[Waligorski 1986]** M. P. R. Waligorski , R. N. Hamm and R. Katz , Nucl. Tracks radiat. Meas. 11 (1986) 309-319

*Chapitre 2*

# Irradiation $SiO_2$ vitreux et Si – état actuel des connaissances

# Introduction

Ce chapitre se propose de faire un récapitulatif sur les effets d'irradiation dans la silice vitreuse et le silicium. Nous allons présenter d'abord le cas de la silice vitreuse épaisse pour passer ensuite, aux effets induits dans la silice vitreuse en couches épaisses (quelques micromètres) ou minces (quelques centaines de nanomètres) déposée sur du silicium. Finalement nous allons brièvement rappeler les changements qui interviennent lors de l'irradiation du silicium pur.

# 2.I. - Silice vitreuse (a-$SiO_2$) irradié avec des ions: récapitulatif des aspects connus

Les effets d'irradiations avec des ions lourds dans l'oxyde de silicium amorphe épais ou en couches minces, présentent un vrai intérêt lié à des problèmes technologiques: les verres de stockage des déchets radioactifs, les guides d'ondes pour l'optique ainsi que les couches minces isolantes dans l'industrie des semi-conducteurs. D'un autre côté, il y a aussi un intérêt fondamental, celui de permettre la compréhension de la création des défauts dans une structure qui est déjà amorphe. Ce sous-chapitre présente l'état des connaissances sur les effets connus, induits par irradiation avec des ions lourds sur le dioxyde de silicium amorphe massif ainsi qu'en couches épaisses (1- 2 μm) ou minces (quelques centaines de nm).

## 2.I.A. - Structure cristalline du $SiO_2$

La structure atomique du a-$SiO_2$ a fait l'objet de nombreuses études. Parmi les modèles, le plus généralement admis est celui du "réseau continu désordonné" [Tu 1998]. Dans ce modèle, chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène pratiquement rigide, et chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium comme dans la structure cristalline (figure 2.1).

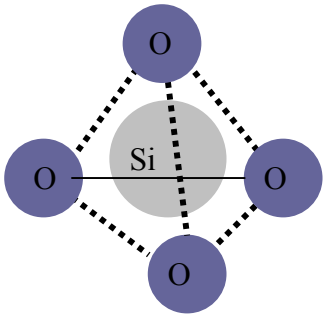



*Figure 2.1* Structure de la maille élémentaire de la silice

La nature amorphe de ce matériau est donnée par l'orientation aléatoire des liaisons. La distance entre les atomes de O et de Si est de 1.61 Å avec des petites variations. Les angles de liaisons Si-O-Si présentent une variation, amenant une répartition aléatoire des tétraèdres $SiO_4$. Habituellement, cet angle est de 145°, mais il peut varier entre 100° et 170°. Ces tétraèdres enchaînent des réseaux désordonnés, caractérisés par une distribution des tailles de cycles fermés –Si-O-Si-O -contenant 3 à 8 atomes de Si [Novion 1991]. La structure électronique du a-$SiO_2$ est proche de celle du $SiO_2$ cristallin : isolant avec des liaisons mixtes iono-covalentes fortes, de bande interdite à 8.9 eV. Un modèle de structure du a-$SiO_2$ [Tu 1998] est présenté dans la figure 2.2.

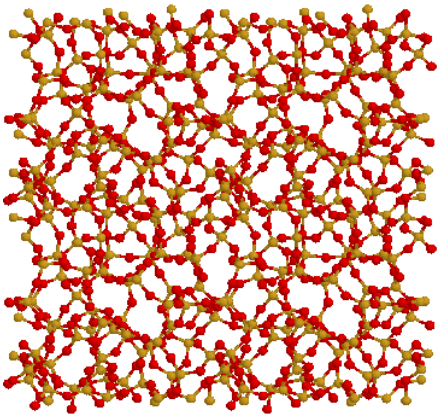


*Figure 2.2* : La structure aléatoire interne du a-$SiO_2$
- Chaque atome de Si a quatre liaisons avec des atomes d'O
- Chaque atome d'O a deux liaisons avec des atomes de Si [Tu 1998]

## 2.I.B. - Endommagements induits par l'irradiation dans le a-$SiO_2$ massif

Sous irradiation, comme tout matériau, le a-$SiO_2$ peut voir ses propriétés physiques se modifier considérablement. Les ions lourds perdent leur énergie par des excitations électroniques ainsi que par des effets nucléaires (chapitre 1). Les effets induits sur les matériaux irradiés peuvent être des défauts atomiques (microscopiques) ainsi que des distorsions du réseau (macroscopiques). La création des défauts peut être liée soit à une perte d'énergie nucléaire soit à une perte d'énergie électronique.

## 2.I.B.a. - Effets nucléaires

### 2.I.B.a.α. - Défauts microscopiques

Les atomes présents dans le réseau cristallin d'un matériau peuvent quitter leurs places habituelles s'ils reçoivent une quantité d'énergie suffisante. L'éjection d'un atome de sa place régulière donne naissance à un défaut ponctuel.

Les défauts ponctuels (l'oxygène non pontant, le radical peroxyde et les centres E' [Robertson 1988]) sont des défauts équivalents aux défauts Frenkel dans un cristal. Les défauts de ce type sont des centres paramagnétiques qui ont été mis en évidence par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [Duraud 1988]. L'oxygène non pontant est un atome d'oxygène avec une liaison non satisfaite. Le centre E' est une lacune d'oxygène positive dans laquelle un $e^-$ est localisé sur l'orbital $sp^3$ d'un silicium lié à trois atomes d'oxygène. Dans le cas du radical peroxyde, un électron célibataire est localisé sur deux atomes d'oxygènes [Griscom 1981].

Les particules qui produisent des défauts par des effets nucléaires sont les neutrons rapides (E > 100 keV) ou les ions de basse énergie (~1 keV/u). Dans le cas des neutrons, des irradiations à des fluences de $5 \cdot 10^{19}$ neutrons/$cm^2$ induisent des centres E' ainsi que des radicaux peroxyde [Friebele 1979]. Concernant les irradiations avec des ions de basse énergie, par exemple, l'implantation avec des ions d'Ar à une énergie autour de 0.15 MeV, crée des centres E' [Devine 1983].

### 2.I.B.a.β. - Défauts macroscopiques

Jusqu'à maintenant deux types de déformations observées après irradiation ont été attribués à des effets nucléaires : compaction et diminution de la viscosité.

#### 1. Compaction

En 1953, Primak et al. [Primak 1953] ont observé que la silice amorphe se compacte sous irradiation aux neutrons. Si les vitesses de compaction sont différentes suivant le type de

particules incidentes, la même diminution de volume à saturation (-3%) est atteinte dans tous les cas.

Ultérieurement, le même effet a été observé sous une pression de 9 GPa [McMillan 1998].

### 2. Diminution de la viscosité

Un deuxième effet nucléaire, induit par l'irradiation avec des ions, est une réduction de la viscosité. De telles observations ont été faites sous irradiation avec des ions légers (H et He) [Primak 1964] à température ambiante. Le même effet a été trouvé par Volkert et Polman après des irradiations avec du Si et Au à une énergie inférieure à 0.8 MeV [Volkert 1992].

## 2.I.B.b. - Effets électroniques

Le matériau cible peut aussi être affecté par les interactions inélastiques entre les ions incidents et les électrons du spécimen à irradier. Comme dans le cas des défauts nucléaires les défauts électroniques sont soit microscopiques, soit macroscopiques.

### 2.I.B.b.α. - Défauts microscopiques

Les interactions des rayonnements γ et électrons avec des cibles sont dominées par des processus électroniques, et la concentration des défauts produits est liée à l'énergie totale déposée dans le matériau. Concernant les défauts microscopiques, l'irradiation avec des ions lourds produit des défauts analogues à ceux induits par le rayonnement γ.

Il est bien connu que, le rayonnement γ induit des défauts de type centre E' [Dooryhée 1987] . Les centres E' produisent une bande d'absorption de 5.85 eV [Arnold 1959] . Dans le cas des irradiations avec des ions lourds de haute énergie, Dooryhée et al. [Dooryhée 1988] observent une deuxième raie dans le spectre RPE située dans le voisinage de la raie correspondante aux centres $E'_\gamma$, observées dans les matériaux irradiés avec des γ. Celle-ci a été corrélée avec un fort dépôt d'énergie électronique localisé dans la trace de l'ion [Dooryhée 1988].

La création des défauts de type peroxyde a été mise en évidence avec des rayonnements γ, ainsi qu'avec des ions lourds. Dooryhée et al. [Dooryhée 1988] observent la création du radical peroxyde après des irradiations avec des ions de U, Xe, Kr, Ar, O à des énergies entre 16.5 et 93.7 MeV/u. L'efficacité de la création de ce type de défaut augmente avec la perte d'énergie électronique.

Les irradiations avec des ions de moyenne énergie (Cl et F à 17 MeV) induisent des centres E' [Chengru 1988]. La création des défauts est proportionnelle à la fluence d'irradiation pour atteindre une saturation à des fluences de $10^{13}$ ions/cm$^2$. Cette fluence est comparable avec la fluence de saturation obtenue par Dooryhée suite à des irradiations avec des ions de très haute énergie.

### 2.I.B.b.β. - Défauts macroscopiques

Les distorsions structurales produites par des effets nucléaires peuvent également être produites par des effets électroniques comme nous allons le démontrer à partir des résultats déjà obtenus. Deux phénomènes nouveaux apparaissent dans le cas des ions lourds rapides en plus des phénomènes déjà observés dans le cas des effets nucléaires : une déformation anisotrope et la création de zones avec des propriétés différentes après le passage d'un ion, nommées traces latentes.

#### 1. Compaction et déformation anisotrope du a-$SiO_2$ massif

En 1992 Benyagoub et al. [Benyagoub 1992] ont étudié la déformation du a-$SiO_2$ (pour des épaisseurs entre 7 et 13 μm) sous irradiation avec des ions lourds de moyenne énergie. Les ions utilisés sont : $^{20}$Ne, $^{36}$Ar, $^{58}$Ni, $^{129}$Xe. Les énergies comprises entre 2.8 et 4.20 MeV/u conduisent à des valeurs des pertes d'énergie dans le domaine électronique, $(dE/dx)_e$ compris entre 1.6 et 15.1 keV/nm. Le parcours de l'ion, entre 28 et 40 μm, est supérieur aux épaisseurs des échantillons. Les pertes d'énergie par collisions nucléaires ($(dE/dx)_n$ entre 1.1 et 35 eV/nm) sont bien inférieures aux pertes d'énergie électronique.

La silice présente une compaction de 3% à faible fluence (comparée à celle utilisée dans le cas des effets nucléaires).

Benyagoub et al. [Benyagoub 1992], ont mesuré la variation relative de la largeur et de l'épaisseur des échantillons dans deux géométries différentes. La première géométrie correspond à un faisceau d'ions normal à la surface de l'échantillon et la deuxième à 45° par rapport à la normale. A partir de ces deux géométries, il a été conclu que la compaction est isotrope à basses fluences ($< 10^{13}$ ions/cm$^2$). Pour des fluences plus élevées ( $> 10^{13}$ ions/cm$^2$) ils ont observé une croissance anisotrope : la dimension perpendiculaire au faisceau d'ions augmente, sans tendance à la saturation, tandis que les dimensions parallèles diminuent.

Les deux phénomènes, la compaction ainsi que la croissance anisotrope, ont été reproduits par un modèle dont les paramètres étaient la section efficace de création des défauts ($\sigma_0$) et le coefficient d'expansion ($\sigma_1$) de la surface endommagée, perpendiculairement à la direction de l'ion. Les évolutions de ces deux paramètres ont montré le même seuil d'endommagement du a-$SiO_2$ situé vers 2 keV/nm (figure 2.3). Ils suivent une évolution linéaire avec la perte d'énergie électronique.

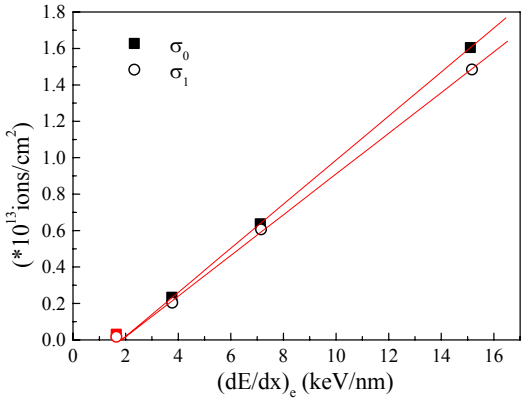



*Figure 2.3* : Evolutions de la section efficace d'endommagement ($\sigma_0$) et du facteur d'expansion ($\sigma_1$) en fonction de la perte d'énergie électronique [Benyagoub 1992]

Pour des ions avec des pertes d'énergies inférieures à 2 keV/nm, la déformation anisotrope ne se produit pas, mais la compaction a toujours lieu. Cela signifie que l'apparition de cette croissance anisotrope trouve ses racines plutôt dans les phénomènes liés aux excitations électroniques qu'aux effets nucléaires. La compaction est indépendante du régime d'irradiation (électronique ou nucléaire).

Pour conclure cette partie, il faut dire que, l'endommagement par excitation électronique du a-$SiO_2$ massif se produit sous l'action des ions lourds de moyenne énergie à partir d'un seuil de perte d'énergie électronique de 2 keV/nm pour des vitesses des ions autour de 2 MeV/u.

## 2. Diminution de la viscosité sur la silice amorphe épaisse

La compaction de la silice amorphe, ainsi que la déformation anisotrope, ont été expliquées par une diminution de la viscosité. Trinkaus et Ryazanov [Trinkaus 1995] proposent un modèle, qui explique la diminution de la viscosité d'un matériau amorphe sous irradiations avec des ions énergétiques, par un refroidissement rapide d'une phase liquide créée le long du passage d'un ion. Le passage d'un ion énergétique produit des excitations électroniques ainsi que des ionisations. Ces processus sont suivis par un transfert de l'énergie vers le système sub-atomique. Ainsi autour du passage de l'ion il apparaît une zone cylindrique fluide où toute contrainte va relaxer. Dans un temps très court cette zone peut s'étaler au maximum sur quelques nanomètres. Le refroidissement rapide de cette zone (vers la température ambiante) crée une phase différente du matériau.

Pour expliquer la compaction ainsi que la déformation anisotrope de la silice amorphe Benyagoub et al. [Benyagoub 1998] se sont basés sur le modèle proposé par Trinkaus et Ryazanov [Trinkaus 1995]. Des calculs de pointe thermique nous montrent que, la conversion de l'énergie des excitations électroniques en énergie thermique, induit dans la trace des températures jusqu'à 10000 K en fonction de la distance par rapport au passage de l'ion (les régions les plus proches étant les plus chaudes). De plus, la dynamique moléculaire montre que pour des températures comprises entre 3000K et 6000K le liquide se compacte et en conséquence le refroidissement rapide de cette zone fige ce matériau plus dense sans induire de contrainte. Cela a comme effet la création transitoire d'une zone cylindrique de l'ordre de 3 nm, de viscosité infiniment petite à l'intérieur d'une zone solide.

## 3. Déformation anisotrope des colloïdes de silice sous irradiation avec des ions lourds de moyenne énergie

La déformation anisotrope a suscité un grand intérêt. Elle a été étudiée sur de la silice massive ainsi que sur des colloïdes de silice de 1 μm diamètre [Dillen 2001]. Les colloïdes ont été irradiés avec de l'Au de 2 à 16 MeV Au (0.01 - 0.08 MeV/u). Dans ce régime d'énergie, la perte d'énergie électronique augmente avec l'énergie de l'ion, alors que la perte d'énergie nucléaire diminue. Même si les énergies cinétiques sont relativement basses elles restent toujours dans le domaine des excitations électroniques ($1 < S_e / S_n < 4$). La surface sur laquelle les colloïdes se trouvent, fait un angle de 45° avec la direction du faisceau.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a mesuré le changement des tailles de colloïdes selon les directions perpendiculaire et parallèle au faisceau. Pour des énergies comprises entre 4 et 16 MeV, les colloïdes sphériques (figure 2.4.a) sont entièrement parcourus par les ions, car leurs diamètres (1004 ± 20 nm) sont inférieurs aux parcours projeté des ions (entre 1000 et 3500 nm). Après irradiation, les colloïdes deviennent elliptiques (figure 2.4.b). Si seulement une partie du colloïde est irradiée par les particules incidentes (Au E = 2 MeV, $R_p$ = 550 nm), seule celle-ci subira des changements des tailles, comme il est montré dans la figure 2.4.c.

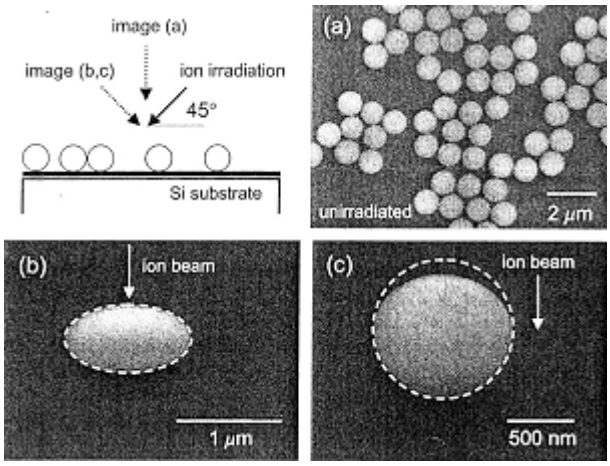



*Figure 2.4* : Images SEM avant (a) et après irradiation des colloïdes : (b) 14 MeV Au à une fluence de $4*10^{14}$ ions/cm$^2$ ; (c) 2 MeV Au à une fluence de $4*10^{14}$ ions/cm$^2$ [Dillen 2001].

Pour les énergies du faisceau d'or supérieures à 4 MeV, les diamètres moyens des colloïdes augmentent, dans l'axe perpendiculaire au faisceau, pour atteindre des tailles de (1180 ± 20) nm après une irradiation à $10^{14}$ ions/cm$^2$. La variation relative du diamètre perpendiculaire à la direction du faisceau est représentée dans la figure 2.5. Il apparaît que l'effet augmente avec la perte d'énergie électronique.

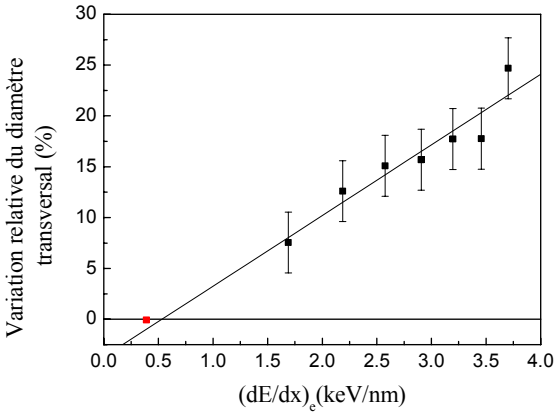



*Figure 2.5* : Variation relative du diamètre transversal des colloïdes de a-$SiO_2$ après irradiation avec 4 – 16 MeV Au (à une fluence de $4 \cdot 10^{14}$ ions/$cm^2$), en fonction de la perte d'énergie électronique [Dillen 2001].

Si on représente maintenant cela en fonction de la perte d'énergie nucléaire (figure 2.6) l'effet est inversement proportionnel à la perte d'énergie nucléaire.

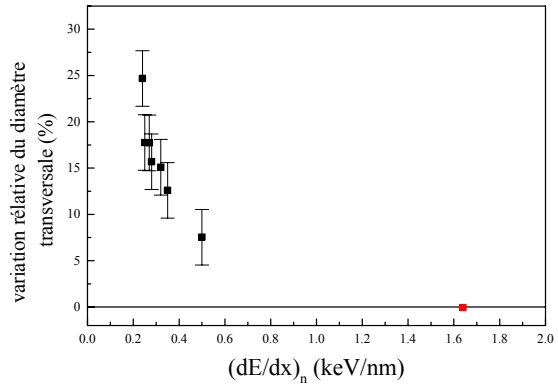



*Figure 2.6* : Variation relative du diamètre transversal des colloïdes de a-SiO2 après irradiation avec 4 – 16 MeV Au, en fonction de la perte d'énergie nucléaire (f = $4*10^{14}$ ions/$cm^2$)

Cela indique que cette déformation doit être plutôt attribuée aux effets électroniques, et non aux effets nucléaires. L'extrapolation de la variation relative transversale en fonction du pouvoir d'arrêt électronique conduit à un seuil de 0.6 keV/nm (figure 2.6).

Pour confirmer ce seuil [Dillen 2001] des colloides de $SiO_2$ ont été irradiés avec des ions de Xe de 0.5 MeV ($S_e$ = 0.9 keV/nm ; $S_n$ = 2.0 keV/nm ; $R_p$ = 200 nm) à une fluence de $10^{16}$

ions /$cm^2$. Cette irradiation ne produit aucun effet géométrique dans des particules d'un diamètre de 290 nm.

Finalement il faut noter que les deux seuils d'endommagement du a-$SiO_2$ de 0.6 keV/nm [Dillen 2001] dans le cas des colloïdes et 2 keV/nm [Benyagoub 1992] dans le cas de la silice massive ont été obtenus à des énergies cinétiques différentes. Cela peut être attribué à l'effet de la vitesse [Meftah 1993].

### 4. Déformation sur des couches de quelques µm de a-$SiO_2$ sur un substrat de Si

Les mêmes effets observés sur de la silice massive ou sur des colloïdes ont été observés sur des couches de silice (de 1.85 µm) déposées sur un substrat de silicium. Ainsi des irradiations avec du Xe de 4 MeV [Snoeks 1994] ou Xe, Ne et Er [Snoeks 1995] à des énergies de 0.27 à 4 MeV induisent une compaction, un fluage sous irradiation et une déformation anisotrope.

La compaction de 2 à 3.5% a été mise en évidence par des mesures de courbure in-situ pendant l'irradiation. Elle sature vers des fluences de $10^{13}$ ions/$cm^2$. Cette densification correspond à une densité totale de l'énergie déposée de $10^{20}$ keV/$cm^3$ pour toutes les irradiations faites.

Le fluage, résultant d'une variation de la viscosité sous irradiation, pour les irradiations avec du Xe à des à des collisions nucléaires. Cela nous paraît surprenant compte tenu des nouvelles déterminations de la perte d'énergie nucléaire avec TRIM95 qui conduit à une décroissance d'un facteur 3. En conséquence l'interprétation de leurs résultats sur la variation de la viscosité devrait être revue.

Par contre, la déformation anisotrope a été attribuée aux effets électroniques. Celle-ci a été mise en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB). Elle a lieu pour des fluences supérieures à $10^{15}$ ions/$cm^2$. Cette déformation ne sature pas.

## 2.I.B.b.γ. – Traces latentes. Révélation des traces latentes.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre 1.III les traces latentes sont la conséquence d'un fort dépôt d'énergie électronique.

Il est bien connu que dans les solides cristallins les ions lourds de haute énergie transforment le matériau à l'échelle nanométrique le long du parcours des ions. On parle d'un phénomène d'amorphisation dans certains matériaux cristallins. Les traces latentes peuvent alors être observées en microscopie électronique à transmission. De cette manière des traces latentes ont été observées après une irradiation avec des ions Pb à 0.3 MeV/u (à une perte d'énergie électronique de 14 keV/nm) sur l'oxyde de silicium cristallin [Meftah 1994] – comme il est montré sur la figure 2.7, la zone blanche indique la présence de la phase amorphe.

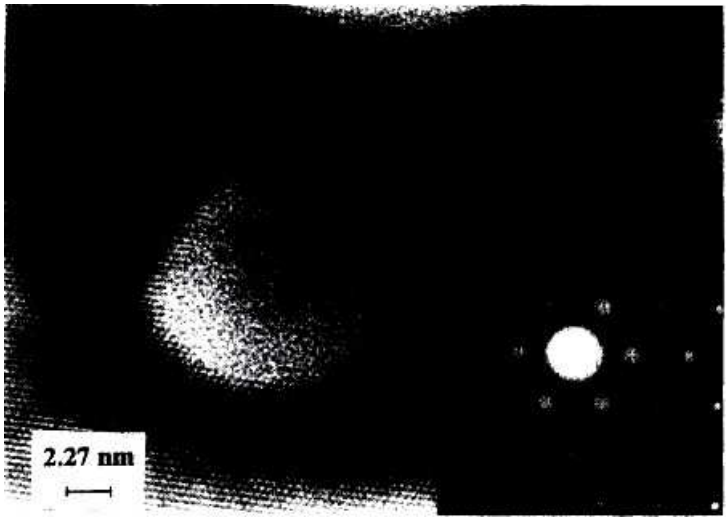



*Figure 2.7* : Image de Microscopie Electronique à transmission de haute résolution pour un fragment amorphie du $SiO_2$ cristallin après une irradiation avec des ions Pb (E = 0.3 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 14 keV/nm) [Meftah 1994]

Bien que la mise en évidence par des méthodes directes (TEM) soit très difficile dans des matériaux amorphes (du au fait qu'une phase désordonnée doit être différenciée d'une autre phase désordonnée) une technique de chimie, relativement simple, prouve l'existence de ces traces : est l'attaque chimique

Cette méthode a été utilisée pour des matériaux cristallins ($SiO_2$ cristallin) ainsi que pour des matériaux amorphes (a-$SiO_2$) [Sigrist 1977]. Cette méthode est basée sur le fait que, les traces latentes, crées par le passage des ions, deviennent plus sensibles aux agents chimiques que les zones vierges.

## 1. La géométrie de la trace

La géométrie d'une trace, soumise à l'attaque chimique, dans le cas le plus simple est dictée par l'action simultanée des deux processus : la dissolution chimique le long de la trace avec une vitesse que nous allons noter $v_T$ et une attaque chimique générale sur les surfaces vierges et à la surface intérieure de la trace, caractérisée par la vitesse $v_B$. La figure 2.8 montre ce processus, qui crée un cône dont un des axes est orienté suivant la direction de l'irradiation (direction de la trace). Il est supposé que :

- $v_T$ est constant tout au long de la trace (T = track)
- $v_B$ est constant et isotrope (B = bulk)

Il faut noter que $v_T/v_B$ est constant pour des temps courts d'attaque chimique et $v_B$ est isotrope pour des matériaux amorphes.

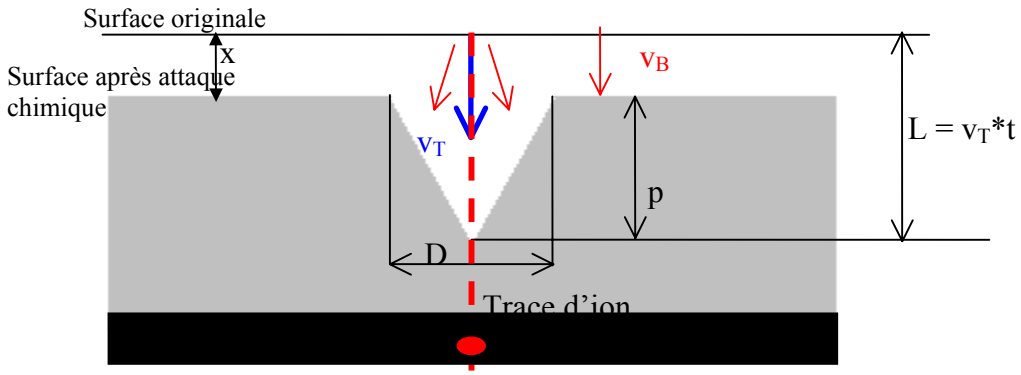



*Figure 2.8* Géométrie de la trace en supposant que $v_B$ et $v_T$ sont constants

Si l'irradiation a été faite en incidence normale, la trace est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La figure 2.9 montre que le matériau à la surface est enlevé en même temps que l'attaque chimique de la trace a lieu. Ainsi, les deux grandeurs, D (diamètre du trou en surface) et p (profondeur de la trace), sont le résultat de la compétition entre les effets de $v_B$ et $v_T$

En réalité, la situation n'est pas si simple. $v_T$ n'est pas constant tout au long de la trace, et $v_B$ n'est pas isotrope. Pour les spécimens que nous allons analyser (a-$SiO_2$/Si/a-$SiO_2$) les approximations faites sont raisonnables car :

- les traces seront analysées dans la couche de a-$SiO_2$ de 100 nm qui correspond à des temps courts d'attaque chimique
- $v_B$ est isotrope, le matériau étant amorphe

## 2. L'attaque chimique de la silice amorphe

Les agents chimiques utilisés pour la révélation des traces s'appellent détecteurs des traces. Pour la silice amorphe le détecteur le plus souvent utilisé est l'acide fluorhydrique. Il peut être utilisé seul ou en combinaison avec du fluorure d'ammonium ($NH_4F$) pour varier l'acidité de la solution. D'après Musket et al. [Musket 2002] les réactions qui se passent dans la solution $H_2O$ : HF ont lieu, car l'acide fluorhydrique ionise et réagit avec le dioxyde de silicium d'après les réactions suivantes :

$$H_2O+2HF \Leftrightarrow H_3O^+ + HF_2^-$$

$$SiO_2+2H_3O^+ + 2HF_2^- \Rightarrow SiF_4 + 4H_2O$$

Le paramètre de contrôle pour la vitesse d'attaque chimique est la formation du radical $HF_2^-$ qui a lieu dans l'eau. Le processus d'attaque chimique a lieu dans une très fine couche de solution à la surface de la silice. La formation du radical $HF_2^-$ est principalement influencée par la température et la concentration de la solution. La vitesse d'attaque chimique dans le cas du a-$SiO_2$ non irradie peut varier entre 0 – 160 nm/s en fonction de ces deux paramètres. Par exemple, pour une concentration de 38% pourcentage massique (ou 41% pourcentage volumique) de HF à 60°, la vitesse atteint une valeur de 43 nm/s [Musket 2002]. Milanez Silva et al. [Milanez Silva 2003] trouvent une vitesse d'attaque chimique de la silice pure de 0.26 nm/s pour une solution de 1% HF concentration volumique. La vitesse d'attaque chimique après irradiation augmente dans les zones irradiées (traces). Ainsi pour cette concentration de HF à température ambiante [Milanez Silva 2003], la vitesse d'attaque chimique le long de la trace est deux fois plus élevée que dans la zone vierge.

La révélation des traces par cette méthode se fait depuis plusieurs années. Dans les années 1977, Sigrist et Balzer [Sigrist 1977] étudient l'attaque chimique dans la silice amorphe après des irradiations avec des ions de chlore et iode. Ainsi, ils ont montré (voir figure 2.9) que la révélation des traces se fait à partir d'une certaine valeur de la perte d'énergie. Les traces sont détectables à 100% si la perte d'énergie dans le matériau dépasse une valeur seuil autour de 17.5 MeV/mg/cm$^2$ (4 keV/nm). C'est-à-dire que seulement les particules dont la perte d'énergie dépasse cette valeur seuil, peuvent créer des traces détectables. Pourtant la détection de traces est possible, même en dessous de cette valeur, mais le nombre de traces révélées n'est pas égal au nombre de particules incidentes. Sur cette figure le pourcentage de traces détectées est nommé n.

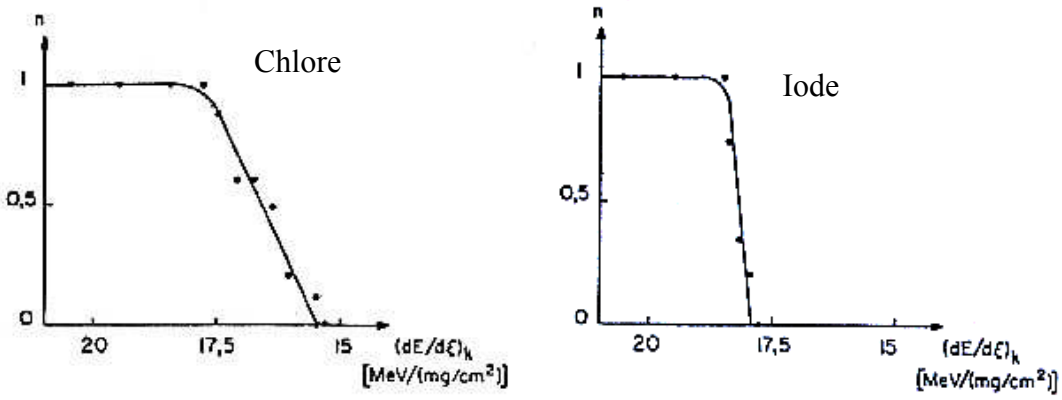



*Figure 2.9* : Taux de traces détectées par attaque chimique avec du HF [Sigrist 1977]

Awazu et al. [Awazu 2000] font des irradiations avec des ions de différentes énergies entre 2 MeV (Li) jusqu'à 93 MeV (Br), avec des pertes d'énergie électronique comprises entre 1 et 9 keV/nm. Ainsi des traces créées par irradiations ont été mises en évidence par attaque chimique avec une solution de HF de concentration volumique 48 % à la température ambiante, pour une perte d'énergie électronique supérieure à 3.5 keV/nm. Les trous formés ont été analysés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (figure 2.10).

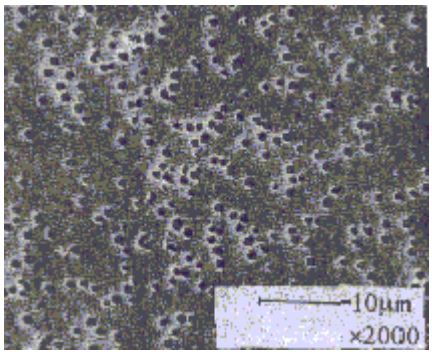



*Figure 2.10* : Image SEM des traces révélées par attaque chimique avec une solution de HF dans la silice amorphe [Awazu 2000]

Comme nous avons vu dans la présentation de la géométrie de la trace, les trous formés par attaque chimique ont des formes coniques avec un demi angle d'ouverture de 15-20° [Fleisher 1975]. Le paramètre qui va déterminer les caractéristiques des trous obtenus après l'attaque chimique en phase liquide est le rapport des deux vitesses d'attaque chimique $v_T/v_B$, qui peut varier entre 2 [Milanez Silva 2003] et 3.9 [Fleisher 1975].

En ce qui concerne l'évolution des dimensions des traces, le diamètre en surface varie d'une manière linéaire [Musket 2002] avec le temps d'attaque chimique. La dépendance en température est exponentielle. Cette dépendance de température peut être mise en liaison avec la dépendance de la vitesse d'attaque chimique d'après la relation [Parisi 1977] :

$$v_B = 4.5 \cdot 10^9 [HF] \cdot \exp(-4980 / T)$$

où [HF] est la concentration molaire de la solution d'acide, T la température en K, et $v_B$ est mesuré en Å/min. Cette relation empirique est valide pour des solutions de HF 25° C à 55°C et pour des concentration de 0.9 a 3.8 mol/l ( 1.7 à 7.0 % concentration volumique).

La méthode de l'attaque chimique a un intérêt fondamental, car elle montre les effets des irradiations avec des ions, quand des méthodes d'observation directe n'aboutissent pas. De plus il existe un intérêt technologique : les trous ainsi crées par attaque chimique constituent des nano structures en surface de différentes formes et dimensions [Spohr 1990].

Il est possible de contrôler les dimensions et la qualité des trous ( des parois plus ou moins abruptes) en agissant sur le rapport des vitesses d'attaque chimique. Récemment, l'attaque chimique avec de l'acide fluorhydrique en phase vapeur s'est avèrée un très bon moyen pour réaliser des structures colonnaires. Par cette méthode [Musket 2002] le rapport $v_B/v_T$ augmente à des valeurs plus supérieures à 15.

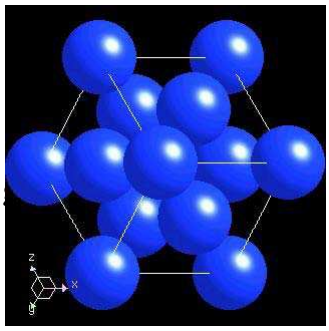
En résumé de ce chapitre il faut noter que :

- Les traces créées par irradiation sur la silice amorphe avec des ions lourds sont révélées à 100% si la particule incidente dépasse un seuil de perte d'énergie électronique, qui se situe autour de 4 keV/nm pour un ion d'énergie de l'ordre de 0.5 MeV/u. Il est nécessaire qu'une certaine quantité d'énergie soit déposée pour que la structure du matériau change, amenant à une attaque chimique plus facile sur les zones irradiées.
- le rapport $v_B/v_T$ peut varier entre 2 et 4 dans le cas d'une attaque chimique avec une solution de HF en phase liquide.

# 2.II. - Endommagements induits par l'irradiation dans le Si

## 2.II.A. - Structure cristalline du Si

Le silicium est un élément abondamment présent dans la nature sous forme de dioxyde de silicium. Il n'existe pas dans la nature sous forme pure. Il est obtenu par des procédés chimiques à partir de la silice. Le cristal de silicium présente la structure du diamant, c'est-à-dire deux réseaux CFC (cubique à faces centrées) intercalés. La figure 2.11 présente la cellule élémentaire du silicium. Chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes par des liaisons covalentes. La largeur de la bande interdite est de 1.1 eV à température ambiante.

*Figure 2.11* : Représentation  élémentaire du silicium

## 2.II.B. - Silicium cristallin sous irradiation

La création des défauts, tels que des traces latentes, après irradiation avec des ions lourds de moyenne énergie, a été observée dans beaucoup d'isolants ($CaF_2$ [Khalfaoui 2003], LiF [Trautmann 2000], $SiO_2$ quartz [Meftah 1994], $Y_3Fe_5O_{12}$ [Meftah 1993], etc.). Le cas des semi-conducteurs semble être un cas spécifique, car les excitations électroniques intenses avec des ions ne produisent pas de défauts équivalents à ceux créés dans les isolants. Récemment, les irradiations avec des agrégats ont permis d'observer la création des traces amorphes dans les semi-conducteurs comme Ge [Colder 2001], Si [Canut 1998] ou GaAs [Colder 2002].

Dorénavant, nous nous attachons uniquement à l'étude du silicium. Il est possible de créer dans le silicium cristallin, irradié avec des ions d'une énergie voisine de 3.5 GeV (Kr et Xe) et des pertes d'énergie prédominantes de type électroniques ( $(dE/dx)_e$ = 3.7 –14.0 keV/nm), des défauts, qui modifient la résistance électrique du silicium [Toulemonde 1989]. Bien que ce domaine d'énergie corresponde aux excitations électroniques intenses, les défauts créés ont été attribués aux processus de collisions élastiques nucléaires avec les noyaux cibles.

Dans ce cas l'excitation électronique forte s'avère inefficace pour la création de l'endommagement.

Suite aux irradiations avec différents ions (O –U) [Levalois 1992], à des pertes d'énergie électronique élevées (jusqu'à 23 keV/nm pour l'uranium de 3.6 GeV) les mesures de DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) montrent que le dépôt d'énergie électronique s'avère peu efficace dans la création des défauts dans le silicium.

Il existe pourtant les observations de Furuno [Furuno 1996] dans lesquelles la création des traces dans le silicium a lieu à une perte d'énergie électronique de 17 keV/nm (Au 207 MeV), mais elle n'a pas lieu à 12 keV/nm (In 150 MeV). Les cibles irradiées sont des cibles spéciales, amorphes, d'une épaisseur de 5 nm, obtenues par évaporation. La nature de ces traces de diamètre autour de 7 nm pour une perte d'énergie électronique de 17 keV/nm n'a pas été bien comprise.

Contrairement aux irradiations avec des ions, les agrégats qui ont une énergie de l'ordre de 0.05 MeV/u et des $(dE/dx)_e > 30$ keV/nm, créent des traces latentes dans le silicium cristallin. Les agrégats ont l'avantage qu'on peut atteindre des pertes d'énergie électronique, bien supérieures à celles obtenues avec les ions. En effet [Canut 1998], les clusters de C (30 MeV $C_{60}^{2+}$ et 40 MeV $C_{60}^{3+}$) ont des pouvoirs d'arrêt de 48 et respectivement 57 keV/nm. La création de traces latentes de diamètres 8.5 et 10.5 nm au voisinage de la surface a été observée par microscopie électronique à transmission (TEM). Dans la même période et indépendamment, Dunlop et al. [Dunlop 1998] confirment les résultats précédents. Des agrégats de $C_{60}$, de 30 MeV ($S_e$ = 46 keV/nm) induisent des zones amorphes de 10 nm diamètre au voisinage de la surface, que l'irradiation soit faite en incidence normale (figure 2.12) ou rasante (à 10° par rapport à la surface). Le nombre de défauts trouvés correspond au nombre d'agrégats envoyés sur la surface du silicium.

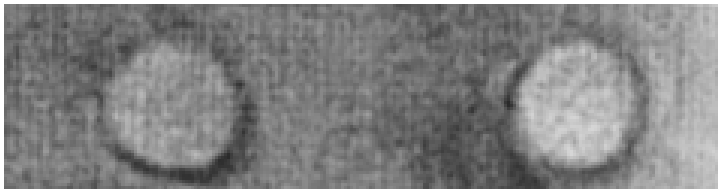


*Figure 2.12* : Images de microscopie électronique à transmission à haute résolution pour deux traces voisines générées dans le silicium par des agrégats de 30 MeV $C_{60}$ ; incidence normale [Dunlop 1998]

Toutefois, en regardant les défauts en surface par la technique de rétrodiffusion Rutherforth [Döbelli 1995], un endommagement semble être du à des pertes d'énergies électroniques autour de 6 keV/nm, bien inférieures à celles prédites par Canut et al. de 30

keV/nm. Ainsi, les agrégats de C (n = 1, 2, 3) à une énergie de 0.8 MeV par atome ( $(dE/dx)_e$ = 1 keV/nm pour un carbone) perdent 99% de leur énergie par des effets électroniques. Dans ce travail le rapport entre la concentration de défauts produits avec des agrégats de $C_n$ et la concentration desdéfauts produits par un seul ion C a été mesuré en fonction de la taille des agrégats (figure 2.13). En fait, cette image peut être comprise comme une représentation en fonction du pouvoir d'arrêt électronique, car pour chaque ion de C le pouvoir d'arrêt électronique est de 1 keV/nm.

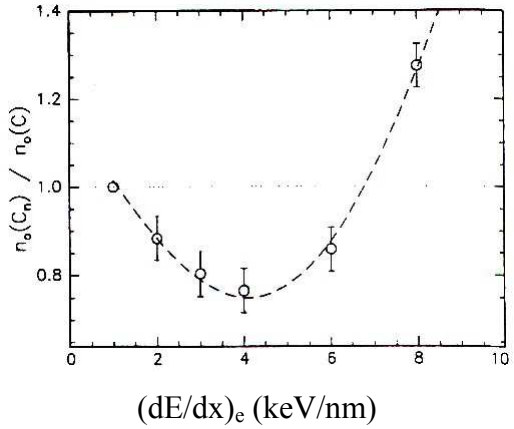



*Figure 2.13* : Rapport entre la concentration des défauts produits avec des agrégats de $C_n$ et la concentration des défauts produits par un seul ion C en fonction de la taille des agrégats (ou la perte d'énergie électronique) [Döbelli 1995]

Prenant en compte tous ces résultats on peut dire qu'il semble que la surface soit plus sensible aux excitations électroniques, car l'endommagement augmente pour des pertes d'énergies électroniques supérieures à 6 keV/nm [Döbelli 1995]**.** Le volume est moins sensible car les défauts, attribués aux excitations électroniques, apparaissent seulement à de très fortes pertes d'énergie électronique, supérieures à 30 keV/nm [Canut 1998].

Une étude théorique, à partir du modèle de la pointe thermique, sur la création des défauts dans le silicium cristallin, a été faite par Wang et al. [Wang 2003]. Il est montré que, avec un couplage électron – phonon de $1.8 \cdot 10^{12}$ $W \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$ les observations ci-dessus s'expliquent comme suit :

(a) pour une perte d'énergie électronique de (5 – 10 keV/nm) la création des défauts est expliquée par l'apparition de la phase liquide qui ne recristallise pas complètement en surface, contrairement à ce qui se passe en volume.

(b) pour une perte d'énergie électronique de 30 keV/nm les traces dans le volume, formées par les agrégats, correspondent à une " quench of quasi – vapor phase", permettant la stabilisation de la phase amorphe du silicium.

# 2.III. – Endommagements induits par l'irradiation dans le système a-$SiO_2$/Si

Jusqu'à maintenant nous nous sommes intéressés séparément au comportement sous irradiation du a-$SiO_2$ et Si. Les structures étudiées notamment dans cette thèse, étant de type a-$SiO_2$/Si, nous allons présenter dans ce sous-chapitre les effets connus induits par des irradiations avec des ions lourds de moyenne énergie sur des structures comme celle-ci.

## 2.III.A. – Structure de l'interface a-$SiO_2$-Si

Les structures cristallographiques du silicium et d'oxyde de silicium amorphe ont été décrites dans les chapitres 2.I.A. et 2.II.A. La particularité d'un système de type a-$SiO_2$/Si consiste dans l'assemblage de deux matériaux différents. Par conséquent, un nouvel élément apparaît : l'interface entre les deux constituants. Deux réseaux atomiques, un ordonné et l'autre désordonné doivent s'adapter l'un à l'autre.

La structure de l'interface a-$SiO_2$/Si a été l'objet des nombreuses études. Il a été montré qu'à l'interface il existe deux régions distinctes. L'interface dans la région la plus proche du Si consiste en quelques couches atomiques qui contiennent des atomes de Si dans des états intermédiaires d'oxydation $Si^{1+}$ $Si_2O$, $Si^{2+}$ SiO, $Si^{3+}$ $Si_2O_3$. Une deuxième région s'étend sur environ 10 Å dans la couche de $SiO_2$. Dans cette région a-$SiO_2$ est compressé afin d'adapter la densité des atomes de Si qui est plus élevée dans le Si que dans le a-$SiO_2$ [Himpsel 1988]. Des modèles pour a-$SiO_2$/Si(100) et a-$SiO_2$/Si(111) basés sur la distribution et l'intensité des états d'oxydation intermédiaires ont été proposés [Himpsel 1988]. Le même auteur propose une définition pour l'interface : c'est la couche qui contient des atomes de Si dans des états d'oxydation intermédiaire. Des modèles géométriques de l'arrangement atomique ont été simulés à l'aide d'un model Keating. Dans ce modèle [Tu 1998] les énergies

de liaisons et les angles entre les atomes ont été imposés en tant que contraintes, et l'énergie totale a été minimisée en accord avec la géométrie [Tu 2000] (figure 2.14).

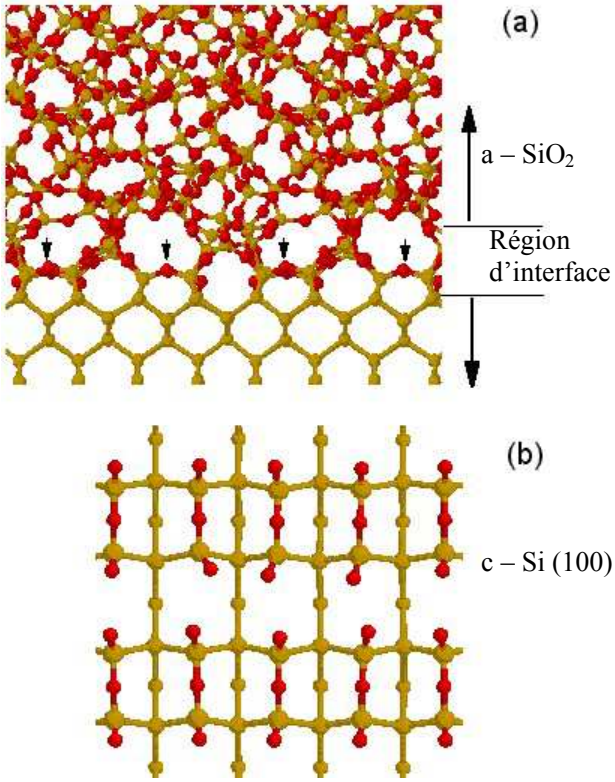



*Figure 2.14* : (a) Vue latérale d'une interface a-$SiO_2$/Si(100)
(b) vue de dessus de la structure des liaisons pendante d'oxygène à l'interface

Les caractéristiques les plus importantes de l'interface $SiO_2$/Si sont :

- elle n'est pas abrupte (car les états d'oxydation intermédiaires ont une densité élevée)
- elle est finie (car il y a une zone finie d'adaptation des paramètres du a-$SiO_2$ aux paramètres du Si)

## 2.III.B. - Endommagements induits par l'irradiation dans le a-$SiO_2$/Si

Les effets induits par différentes irradiations dans des couches minces de a-$SiO_2$ élaborées sur un substrat de silicium (a-$SiO_2$/Si) ont déjà été étudiés depuis des nombreuses années. Des défauts ponctuels ainsi que des défauts étendus peuvent être créés dans a-$SiO_2$/Si suite à des irradiations. En plus des défauts qui ont été étudiés sur du $SiO_2$ massif, l'irradiation avec des ions peut induire des transformations comme :

- une diminution de l'angle des liaisons inter-tétraèdrales Si-O-Si [Busch 1992]
- destruction des liaisons Si-O [Busch 1992]

Busch et al. [Busch 1992] ont utilisé la spectroscopie infrarouge pour étudier la nature et la densité des défauts induits par irradiation. Les échantillons utilisés sont des couches minces de 70 à 120 nm épaisseur, irradiés avec des ions de Xe (E=5.9 MeV/u ; $(dE/dx)_e$=14.6 keV/nm) et de Ni (E=10 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ =5 keV/nm). Le principal résultat qui a été obtenu, a été la diminution du pic associé à la vibration d'élongation Si-O-Si pour des fluences de $10^{11}$ions/cm$^2$. Cette vibration se trouve pour un matériau vierge à une fréquence d'environ 1080 cm$^{-1}$. Cette diminution est accompagnée par un déplacement vers des valeurs de fréquence plus basse et sa largeur à mi-hauteur augmente. Dans la figure 2.15, il est montré les changements induits par l'irradiation dans les spectres IR en absorbance.

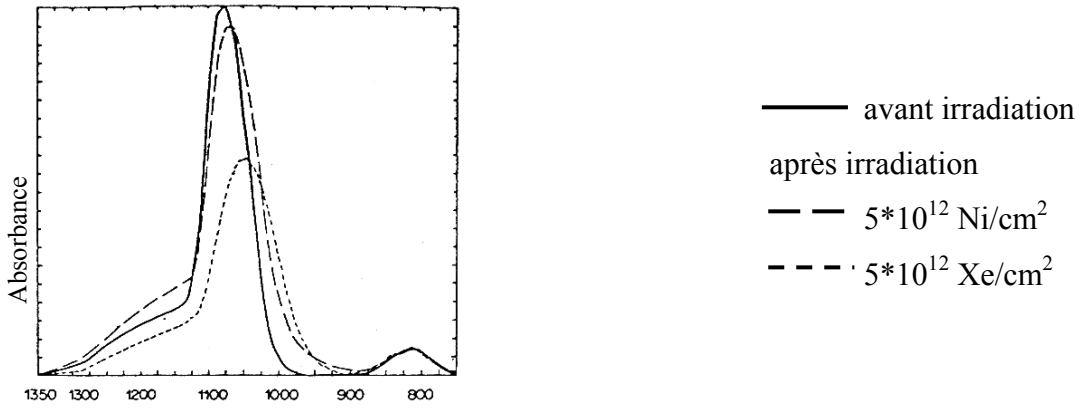



*Figure 2.15* : Spectre IR des échantillons a-$SiO_2$/Si vierges et irradiés avec des ions Ni (E=10 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ =5 keV/nm) et Xe (E=5.9 MeV/u ; $(dE/dx)_e$=14.6 keV/nm) [Busch 1992]

Le résultat a été interprété par deux types d'effets :

(a) création des défauts ponctuels (tels que centres E' ou radical peroxyde) comme une conséquence de la destruction des liaisons Si-O.

(b) déformation dans le réseau du a-$SiO_2$ comme conséquence aux contraintes inter et intra les liaisons Si-O (changement des angle entre les liaisons Si-O-Si).

Sur la base de leurs données, Busch et al. [Busch 1992] ont calculé la variation des angles Si-O-Si en fonction de la fluence d'irradiation. Cet angle peut avoir des valeurs comprises entre 100° et 170°, comme nous l'avons déjà rappelé, avec une valeur moyenne d'environ 144°. Sous irradiation cet angle diminue d'approximativement 4° à 10° et cela mène à une baisse de la fréquence de vibration d'environ 30 cm$^{-1}$. La réduction de l'angle Si-O-Si se traduit par une compaction de 3.5 –4 % dans le cas du Ni et 11-13 % dans le cas du Xe. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs obtenues pour la compaction de la silice vitreuse massive sous

irradiation (3%). Par cette étude ils ont trouvé des sections efficaces d'endommagement dans ce deux cas : 80 $nm^2$ (Ni) et 600 $nm^2$ (Xe).

Des mesures de spectroscopie IR systématiques ont été faites sur le même type d'échantillon par Awazu et al. [Awazu 2000]. Les irradiations faites couvrent une gamme de perte d'énergie électronique comprise entre 0.5 et 13 keV/nm. Pour toutes les irradiations la fréquence de vibration du mode d'élongation de la liaison Si-O-Si (mode TO3) diminue d'une valeur de fréquence de 1078 $cm^{-1}$ jusqu'à une valeur de 1044 $cm^{-1}$. La position finale de cette vibration ne dépend pas de la perte d'énergie électronique. Les irradiations induisent comme dans le cas de la silice massive des centres E' ainsi que des lacunes d'oxygène.

Devine [Devine 1993] a étudié la variation du mode TO3 sur des échantillons soumis aux différentes pressions et températures. Ils ont trouvé que la variation de ce mode TO3 est directement liée à la variation de l'angle Si-O-Si. D'une manière intuitive, la diminution de l'angle Si-O-Si peut être liée à une augmentation de densité car le volume libre diminue. L'auteur a essayé, alors, de trouver une relation entre la variation de la fréquence du mode TO3 et la densité. Les calculs faits à partir des résultats de la spectroscopie IR montrent une variation de densité de 12 %. Cette valeur est différente la valeur de 3% trouvée par Benyagoub et al. [Benyagoub 1992] suite à des irradiations avec des ions lourds, et à celle trouvée par Mc Millan et al. [McMillan 1998] suite à des différentes pressions. Il a été conclu qu'il y a une corrélation directe entre la variation de l'angle Si-O-Si et le mode $TO_3$ mais qu'il n'y a pas de corrélation directe entre ce mode et une variation de densité. C'est-à-dire que le processus de changement du mode TO3 est complexe impliquant la diminution de la densité mais aussi d'autres processus.

Comme conclusion de cette partie il faut dire que les irradiations avec des ions avec un fort pouvoir d'arrêt électronique induisent des changements structuraux dans la couche de silice. Jusqu'à maintenant il n'y a pas d'études qui ont mis en évidence une augmentation de densité (comme dans le cas de la silice épaisse) sur des couches minces de silice déposées sur un substrat de silicium.

Nous allons présenter dans le quatrième chapitre comment nous avons complété les études de Awazu et al. [Awazu 2000]. Nous avons élargi la gamme des pertes d'énergie de 0.7 à 24 keV/nm. Nos études apportent aussi des calculs de section efficace d'endommagement à partir des résultats que nous avons obtenus par spectroscopie infrarouge.

# Bibliographie chapitre 2

**[Arnold 1959]** Phys. Res. 116 (1959) 802

**[Awazu 2000]** K. Awazu, S.Ishii, K. Shima, S. Roorda, J.L. Brebner, Phys. Rev. B, 62 (2000) 3689

**[Busch 1992]** M.C.Busch, A.Slaoui and P. Siffert, E. Dooryhee, M.Toulemonde, J.Appl. Phys. 71 (6) 15 March 1992, 2596

**[Benyagoub 1992]** A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumünzer, Nucl. Instrum. Methods B 65, (1992) 228

**[Benyagoub 1998]** A. Benyagoub, S. Klaumünzer, M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods B 146, (1998) 449

**[Canut 1998]** B. Canut, N. Bonardi, S. M. M. Ramos, S. Della-Negra, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 146 (1998) 296

**[Colder 2001]** A. Colder, O. Marty, B. Canut, M. Levalois, P. Marie, X. Portier, S. Ramos, M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods B 174, (2001) 491

**[Colder 2002]** A. Colder, B. Canut, M. Levalois, P. Marie, X. Portier, S. M. M. Ramos, J. Appl. Phys., 91 (9), (2002) 5853

**[Chengru 1988]** Shi Chengru, Tan manqi, T. A. Tombrello Journal of Non-Cryst. Sol. 104 (1988) 85

**[Devine 1983]** R. A. B. Devine and A. Golanski, J. Appl. Phys.54 (1983) 3833

**[Devine 1993]** R. A. B. Devine, Journal of Non-Crystalline Solids 152 (1993) 50

**[Dooryhée 1987]** E. Dooryhée, Thèse de l'Université de paris Sud (1987)

**[Dooryhée 1988]** E. Doorhyee ; Y. Longevin, J. Borg, J. P. Duraud, E. Balanzat, Nucl. Instrum. Methods B 32, (1988) 264

**[Döbelli 1995]** M.Döbeli, F. Ames, R.M.Ender, M.Suter, H.A.Synal, D.Vetterli, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 106 (1995) 43

**[Dillen 2001]** T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C. M. van Kats, K. P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, Nucl. Instrum. Methods B 175-177, (2001) 350

**[Duraud 1988]** J. P. Duraud, F. Jollet, Y. Longevin and E. Dooryhee, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 32 (1988) 248

**[Dunlop 1998]** A.Dunlop, G.Jaskierowicz, S.Della-Negra, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 146 (1998) 302

**[Friebele 1979]** Phys Rev Lett. **42** (1979) 1346

**[Fleisher 1975]** - R. L. Fleisher , P. B. Price and R. M. Walker, Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications ,University of California, Berkeley (1975)

**[Furuno 1996]** S. Furuno, H. Otsu, K. Hojou, K. Izui, Nucl. Instrum. Methods B 107 (1996) 223

**[Himpsel 1988]** F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, Phys Rev. B 38 (1988) 6084

**[Griscom 1981]** D. L. Griscom, E. J. Friebele, Phys Rev. B 24 (1981) 4896

**[Khalfaoui 2003]** N. Khalfaoui 2003, Thèse de l'Université de Caen (2003)

**[Levalois 1992]** M. Levalois, P. Bogdanski, M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods B 63, (1992) 14

**[Milanez Silva 2003]** C. Milanez Silva, P. Varisco, A. Moehlecke, P. P. Fichtner, R. M. Papaleo, J. Eriksson, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 206 (2003) 486

**[McMillan 1998]** Paul McMillan, The Physics and Technology of Amorphous $SiO_2$, edité par Roderick A. B. Devine, Plenum Press, New York and London (1998)

**[Meftah 1993]** A.Meftah, F. Brisard, J. M. Constantini, M.Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde Phys. Rev. B 48 (1993) 920

**[Meftah 1994]** A.Meftah, F. Brisard, J. M. Constantini, E. Doryhée, M.Hage-Ali, M. Hervieu, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde Phys. Rev. B 49 (1994) 12457

**[Musket 2002]** R. G. Musket, J. M. Yoshiyama, R. J. Contolini, J. D. Porter, Journal of Appl. Phys. 91 (2002) 5760

[**Novion 1991]** C. H. Novion, A. Barbu, Ecole d'été "Matériaux sous irradiation", Giens, 16-25 septembre 1991

**[Parisi 1977]** G.I.Parisi, S.E.Haszko, G.A. Rozgonyi, J. Electrochem. Soc.124 (6) (1977) 917

**[Primak 1953]** W. Primak, L. H. Fuchs, P. Day, Phys Rev. 92 (1953), 1064

**[Primak 1964]** W. J. Appl. Phys 35 (1964), 1342

**[Sigrist 1977]** A. Sigrist, R. Balzer, Helvetica Physica Acta, Vol. 50 (1977) Birkhauser Verlag, Basel

**[Snoeks 1994]** E. Snoeks, Appl. Phys. Lett. 65 (19) (1994), 2487

**[Snoeks 1995]** E. Snoeks, T. Weber, A. Cacciato, A. Polman, J. Appl. Phys. 78 (7) (1995)

**[Sphor 1990]** Ion tracks and Microtechnology. Principles and Applications (Viegweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig 1990)

**[Toulemonde 1989]** M. Toulemonde, J. Dural, G. Nouet, P. Mary, J. F. Hamet, M. F. Beaufort, J. C. Desoyer, C. Blanchard, J. Autleyner, Phys. Stat. Sol. (a) 114 (1989) 467

**[Toulemonde 2000]** M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods B 166-167 (2000) 903

**[Trautmann 2000]** C. Trautmann, Nucl. Instrum. Methods B 164-165 (2000) 365

**[Trinkaus 1995]** H. Trinkaus, A. I. Razyanov, Phys. Rev. Lett. 25,Vol 74 (1995) 5072

**[Tu 1998]** Y. Tu, J. Tersoff, G. Grinstein and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 4899

**[Tu 2000]** Y. Tu and J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4393

**[Volkert 1992]** C. A. Volkert and A. Polman , Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 235 (1992), 3

**[Wang]** Z. G. Wang, M. Kac, H. Kucal, M. Toulemonde, soumis à publication

*Chapitre 3*

# Irradiation et analyse des couches minces de a-$SiO_2$ sur un substrat de Si

# Introduction

Ce chapitre décrira les matériaux choisis pour notre étude, les dispositifs d'irradiation ainsi que les méthodes d'analyse des défauts induits par ces irradiations avec des ions lourds de moyenne énergie (~ 7MeV/u). Les irradiations ont été réalisées à Caen, Strasbourg, Darmstadt et Munich. Les techniques retenues pour l'analyse des échantillons sont : la Microscopie à Force Atomique (AFM), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier (FTIR), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et l'Ellipsométrie

# 3.I. Choix du matériau

Le silicium est un matériau abondant dans la nature. Depuis les années 50, il occupe une place prépondérante dans l'électronique. A l'heure actuelle il entre dans la composition des dispositifs, du plus simple des transistors au plus complexe des microprocesseurs. Le silicium est inévitablement lié à l'apparition d'un oxyde du silicium, soit natif à la surface ou volontairement produit par différentes autres méthodes. Par exemple, ce couple de matériaux a-$SiO_2$/Si est bien présent dans la réalisation des structures MOS (métal – oxyde - semi-conducteur) ou dans le processus de photolithographie du silicium.

Un autre enjeu, fondamental, est le fait que le silicium jusqu'à l'heure actuelle est connu comme un matériau insensible aux excitations électroniques dans le domaine des pertes d'énergie 1 – 25 keV/nm, délivrés par les ions lourds [Toulemonde 1989].

Les échantillons que nous avons utilisés ont la structure suivante: a-$SiO_2$/Si/a-$SiO_2$ schématisée sur la figure 3.1. Dans tout ce travail ils seront notés comme a-$SiO_2$/Si.

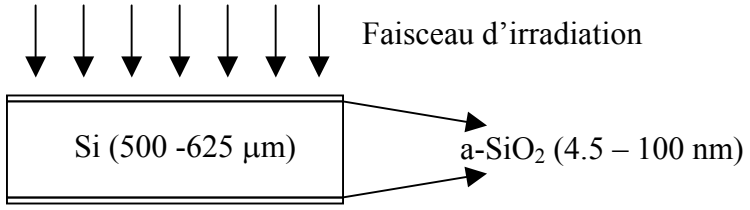



*Figure 3.1* : La structure des échantillons a-$SiO_2$/Si

Lors de l'irradiation (figure 3.1) avec des ions lourds d'une énergie moyenne de l'ordre de 7 MeV/u, une seule couche de a-$SiO_2$ sera irradiée. Les ions traversent la couche de a-$SiO_2$ et pénètrent dans le substrat de silicium où ils s'arrêtent à une profondeur correspondant au parcours projeté de chaque ion. Le parcours projeté dans le silicium ou dans le $SiO_2$ est compris entre 20 et 200 μm, en conséquence, les couches de a-$SiO_2$ d'épaisseur de 4.5 à 100 nm peuvent être considérées minces. La deuxième couche de a-$SiO_2$ reste vierge car le silicium a une épaisseur de l'ordre de 500 à 625 μm..

Pour nos investigations nous avons utilisé les échantillons suivants:

- a-$SiO_2$/Si poli une face : le silicium <100> (de type p dopé avec du B, resitivité = 15Ωcm, épaisseur = 625 μm) a été préparé par la méthode dite "Czochralski". Après il a été poli sur une face. Le a-$SiO_2$ a été déposé thermiquement à une température de 950°C en atmosphère humide de $O_2/H_2$.
- a-$SiO_2$/ Si poli deux faces : le silicium <100> (de type p dopé avec du B, resitivité = 200Ωcm, épaisseur = 500 μm) a été préparé par la méthode dite "Zone Flottante". Après il a été poli sur les deux faces. Le a-$SiO_2$ a été déposé thermiquement à une température de 950°C en atmosphère humide de $O_2/H_2$.
- Si poli deux faces : le silicium cristallin (c-Si) <100> (de type p dopé avec du B, resitivité = 200Ωcm, épaisseur = 500 μm) a été préparé par la méthode dite "Zone Flottante". Après il a été poli sur les deux faces.

Pour les études à l'aide du **microscope à force atomique**, nous n'avons utilisé que des échantillons polis une face avec des épaisseurs de $SiO_2$ de 4.5, 10, 20 et 100 nm.

Les échantillons **soumis aux attaques chimiques** sont des échantillons polis une face avec 100 nm de a-$SiO_2$.

Pour les études à l'aide du **spectromètre infrarouge** nous avons utilisé des échantillons polis une face (pour les irradiations avec des ions de O, Ar, Ni, Xe), ou polis deux faces (pour les irradiations avec des ions de Pb, Sn, S).

Pour les mesures d'**ellipsométrie** nous avons utilisé des échantillons polis une face avec des épaisseurs de $SiO_2$ de 4.5, 10, 20 et 100 nm, ainsi qu'un échantillon poli une face avec 800 nm $SiO_2$.

Un échantillon, poli une face, a été étudié à l'aide du **microscope à balayage**.

# 3.II. Les accélérateurs mis en jeu

## 3.II.A. – Irradiation sur la ligne SME de GANIL (Caen)

Un schéma du grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) de Caen est présenté sur la figure 3.2. La première partie est constituée de deux injecteurs d'ions (**C01** – Cyclotron injecteur 01-et **C02**), qui produisent des ions multichargés à partir d'un gaz (Xe, Ar, Kr) ou d'un solide (Pb, Sn). Les ions ainsi produits peuvent être, soit utilisés sur la ligne IRRSUD (IRRadiation SUD) à des énergies autour de 1 MeV/u (où u est l'unité de masse atomique), soit injectés dans un premier cyclotron **CSS1** –Cyclotron à Secteurs Séparés 1-et accélérés jusqu'à des énergies de quelques MeV/u. Après ces deux accélérations, les ions passent à travers une feuille d'éplucheur qui accroît leur état de charge. Les ions qui portent la plus petite charge (q) sont guidés vers la ligne **SME** (Sortie Moyenne Energie) à l'aide d'éléments magnétiques (dipôles, quadripôles, deviateurs). Les ions de charge plus élevée sont envoyés dans un deuxième cyclotron (**CSS2**) et sont guidés vers la ligne **HE** (Haute Energie). Un schéma de l'ensemble de l'accélérateur est présenté dans la figure 3.2.

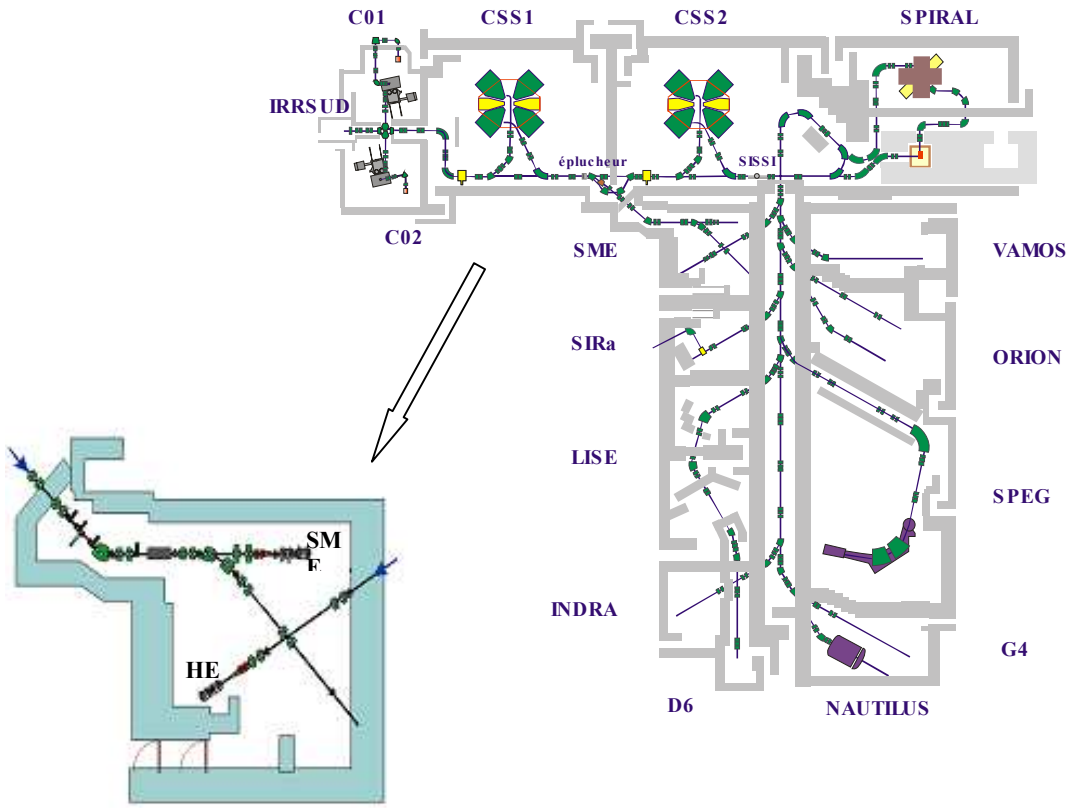



*Figure 3.2* : Schéma du GANIL et la ligne d'IRrAdiation SME

Nous n'avons utilisé que la ligne SME. Les autres salles, qui sont indiquées sur la figure ci-dessus, sont dédiées à des applications spécifiques à la physique nucléaire. La ligne SME dispose d'un balayage vertical et horizontal, de fentes permettant de déterminer la surface irradiée et d'un système qui mesure le flux pendant l'irradiation. Les échantillons sont placés sur des plaques qui peuvent pivoter, dans le but de réaliser des irradiations à différents angles. Le flux que nous avons utilisé est de $1 \cdot 10^6$ à $5 \cdot 10^7$ ions$\cdot$cm$^{-2}\cdot$s$^{-1}$ pour les irradiations à basses fluences (de l'ordre de $5 \cdot 10^8$ à $1 \cdot 10^{10}$ ions/cm$^2$), et de $1 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^9$ ions$\cdot$cm$^{-2}\cdot$s$^{-1}$ pour des irradiations à des fluences élevées (de l'ordre de $1 \cdot 10^{11}$ à $1 \cdot 10^{14}$ ions/cm$^2$). Les irradiations ont été réalisées à température ambiante.

## 3.II.B. – Irradiation à Vivitron de IRES (Strasbourg)

Le Vivitron de IRES (Institut de REcherche Subatomiques de Strasbourg), est un accélérateur électrostatique Van de Graaff de type Tandem (figure 3.3). Il est constitué d'un **injecteur** qui fournit des ions négatifs avec des énergies de 100 à 330 keV. Les particules chargées négativement sont accélérées à l'aide d'une différence de potentiel de 18.5 MV. Au niveau du **terminal**, après accélération à 18.5 MeV, les ions passent une feuille d'éplucheur et deviennent des ions positifs multichargés, de charge q. L'énergie totale $E = 18.5 \cdot (q+1)$ peut atteindre des valeurs de 250 à 400 MeV. L'intensité du faisceau varie, suivant la nature de l'ion et de la tension d'accélération, pour être en moyenne autour de $1 \cdot 10^9$ particules$\cdot$s$^{-1}\cdot$cm$^{-2}$.

A la sortie de l'accélérateur, le faisceau est analysé en énergie par un **aimant d'analyse** à fort pouvoir séparateur. Plus en aval, un système de fentes permet de varier l'émittance du faisceau. Au-delà, le faisceau pénètre dans un **aimant d'aiguillage** chargé de le diriger vers l'un des postes d'expériences. Nos échantillons ont été irradiés sur la **ligne D0**, équipée d'un système de balayage. Cet accélérateur a été définitivement arrêté le 9 décembre 2003.

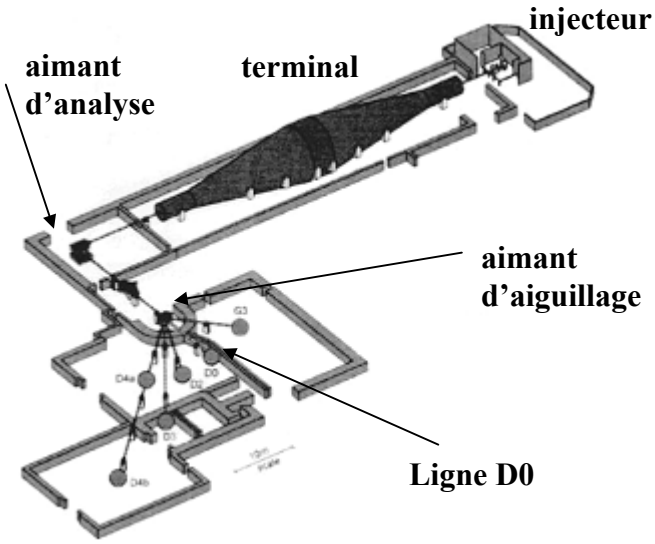



*Figure 3.3* : L'accélérateur Vivitron d'IRES et les aires d'expériences associées

## 3.II.C. – Irradiation à GSI (Darmstadt)

L'accélérateur de G.S.I. (Gesellschaft für SchwerIonenforschung), qui se situe à Darmstadt en Allemagne, est représenté sur la figure 3.4. C'est principalement la section basse énergie de l'accélérateur qui est utilisée pour faire des irradiations. Elle est constituée d'un **injecteur** fournissant plusieurs types d'ions (jusqu'à l'uranium) plus ou moins chargés, suivi d'une **section accélératrice linéaire**, qui aboutit aux aires expérimentales. La ligne sur laquelle nous avons irradié est la ligne X0. L'énergie utilisée est de 11,4 MeV/u. Les flux peuvent atteindre $10^8$-$10^9$ particules·$s^{-1}$ $cm^{-2}$, selon la nature de l'ion.

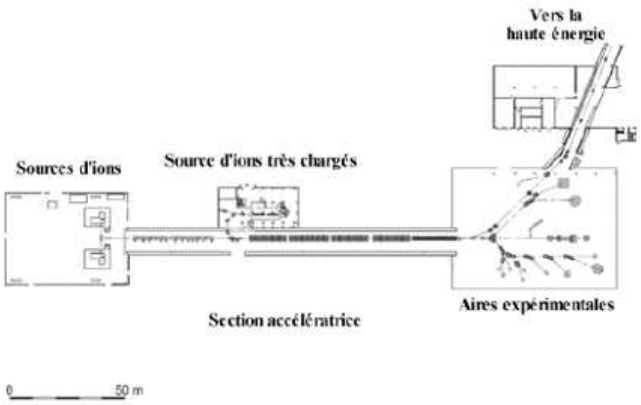



*Figure 3.4* : La section basse énergie de l'accélérateur de GSI et les aires d'expériences associées

# 3.III. Techniques d'analyse

Les techniques d'analyse que nous avons utilisées sont : la Microscopie à Force Atomique (AFM), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier (FTIR), l'Ellipsométrie et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La première technique permet d'étudier l'état de la surface de nos échantillons, la deuxième fournit des informations sur les vibrations moléculaires, la troisième s'appuie sur l'absorption dans le visible tandis que la quatrième repose sur l'émission des électrons secondaires. A ces techniques de caractérisation physique, nous avons ajouté l'attaque chimique des traces.

## 3.III.A. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) est dérivée d'une autre technique : STM (Scanning Tunneling Microscopy). Elle s'est très rapidement développée depuis son invention en 1986 par Binnig, Quate and Gerber [Binnig 1986]. Plusieurs raisons expliquent le succès remporté par cette méthode de sonde locale dans les laboratoires ainsi que dans le milieu industriel. La possibilité d'imager à l'air ou sous vide, en milieu liquide ou en atmosphère contrôlée, des échantillons conducteurs ainsi que des isolants ou semi-conducteurs, a intéressé les spécialistes de domaines divers.

### 3.III.A.a. Le microscope et le principe de mesure

Un schéma typique d'un microscope à force atomique est présenté dans la figure 3.5.

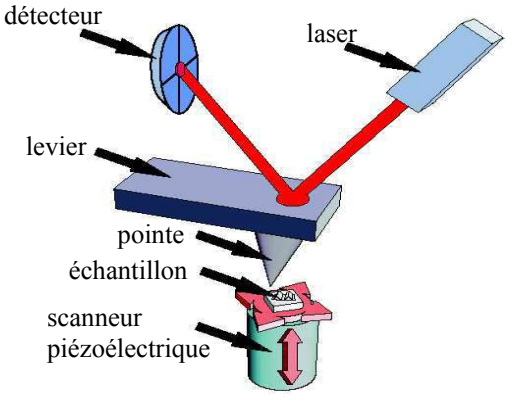



*Figure 3.5* : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique

La technique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe fine, longue de quelques μm dont le rayon de courbure peut atteindre des tailles de l'ordre de 5 nm. La pointe est située au bout d'un levier de 100 – 200 μm de long, au-dessus de l'échantillon analysé.

Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface une tension est appliquée sur le scanner piézoélectrique pour conserver une force constante, et mesurer la topographie de la surface. Le type de scanner que nous avons utilisé est présenté dans la figure 3.6.

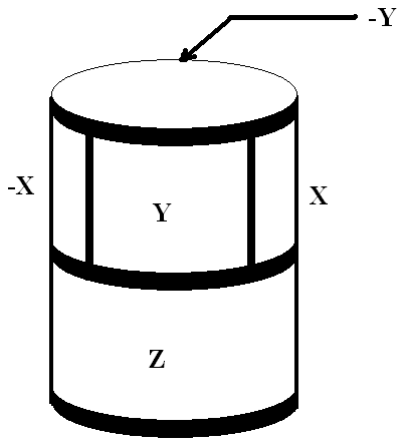



*Figure 3.6* : Les éléments constituants d'un scanner. Le mouvement vertical du tube piézoélectrique est assuré par l'électrode z qui contrôle la boucle de contre-réaction. Les mouvements sur x et y sont assurés, chacun, par deux électrodes contrôlées par deux tensions supplémentaires de signe opposé (+x et –x et +y et –y).

Ces forces qui apparaissaient entre la pointe et la surface de l'échantillon déterminent la déflection du levier. La lecture de la déflection du levier s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau lumineux, émis par une diode laser et réfléchi par l'extrémité du levier. La position de la lumière réfléchie du laser est déterminée grâce à une diode photoélectrique qui dispose de quatre cadrans (figure 3.5). La connaissance de l'éclairement reçu par les différents cadrans, pour une géométrie fixée, donne accès aux angles de déflection et de torsion à l'extrémité du levier. Grâce à une boucle de contre-réaction, il est possible d'ajuster alors la hauteur du levier à l'aide d'un élément piézoélectrique pour retrouver la position d'équilibre et d'en déterminer sa hauteur. Les coordonnées x et y sont également contrôlées par l'intermédiaire des éléments piézoélectriques.

Plusieurs types de forces contribuent à la flexion du levier : à des très courtes distances du au principe d'exclusion de Pauli la force entre d'interaction sera de nature répulsive quant à des grandes distance les forces dominantes sont les forces inter atomiques de van der Waals

de nature attractive. La somme de ces deux forces en fonction de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon est représentée sur la figure 3.7

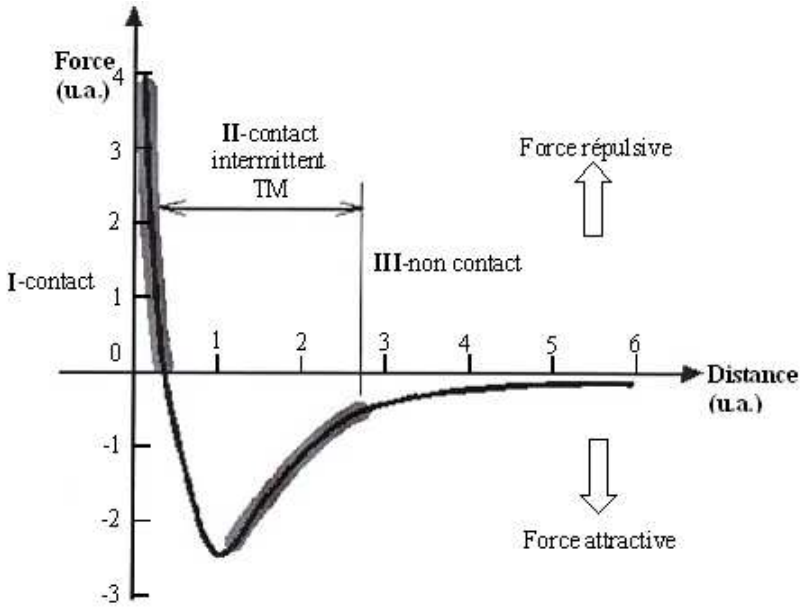



*Figure 3.7* : Les forces inter-atomiques en fonction de la distance pointe – surface (Park Scientific Manual)

Dans l'image ci-dessus on peut distinguer deux régimes : le régime des forces répulsives (positives) entre la pointe et la surface, et le régime des forces attractives (négatives) entre la pointe et la surface de l'échantillon. Les forces correspondantes sont décrites à partir de potentiels de type Lennard-Jones. Le premier régime s'exerce à des distances inférieures à 1 nm et suit une loi en $1/r^7$ tandis que le deuxième correspond à des distances supérieures et les forces sont décrites par une loi $1/r^{13}$ [Kittel 1983].

A partir de ces deux régimes, trois modes de travail AFM ont été définis : le Mode Contact (zone I), le Mode Tapping (zone II) et le Mode Non Contact (zone III). Dans le Mode Contact la pointe touche la surface, comme dans un dispositif palpeur, et la nature des forces inter atomiques est répulsive. Dans le Mode Non Contact, la pointe ne touche pas la surface, et la nature des forces est attractive. Dans le Mode Tapping la pointe touche la surface, avec une fréquence donnée, la nature des forces inter atomiques est attractive et supérieure à celle du Mode Non Contact.

## 3.III.A.b. Les modes de mesure en AFM

Les trois modes possibles de mesure en AFM suivant la zone des forces (attractive ou répulsive) sont : le mode **CONTACT**, le mode **NON CONTACT** et le mode **TAPPING**.

### Le Mode CONTACT

Dans le mode Contact, la pointe (d'un rayon de courbure 20 nm) est solidaire d'un levier dont la constante de raideur (de l'ordre de 0.01 à 1 N/m) est plus petite que celle qui caractérise l'échantillon (pour que celui-ci ne soit pas modifié par l'interaction avec la pointe). Les forces entre la pointe et l'échantillon varient entre $10^{-8}$N et $10^{-6}$N. Au fur et à mesure que la pointe suit le relief de la surface, la force de contact modifie la flexion du levier. Il est possible de travailler à hauteur constante ou à force constante. Dans le premier cas la grandeur qui varie pendant la mesure est la force, dans le deuxième c'est la hauteur qui sera changée pour garder une force constante entre la pointe et la surface étudiée. Pour cela, une boucle de contre-réaction maintient une flexion constante du levier par des mouvements perpendiculaires à la surface de l'échantillon (coordonnée z). Cette coordonnée, z, avec la position horizontale de coordonnées x et y du scanner sont mémorisés. Un ensemble de coordonnés (x, y, z) est alors enregistré afin de reconstruire une image topographique. Parmi les inconvénients de ce mode de travail il faut souligner la force de capillarité exercée par une couche très fine d'eau présente dans l'air ainsi que les forces de frictions dues au mouvement de la pointe sur la surface.

### Le Mode NON CONTACT

Dans le mode Non Contact le levier est caractérisé par une constante de force élastique, plus élevée que dans le mode Contact (20 à 50 N/m). La force entre la pointe et l'échantillon ($10^{-12}$N) est beaucoup plus faible que dans le mode Contact. Ainsi, ce mode est bien adapté pour des matériaux mous. La pointe vibre à proximité de la surface de l'échantillon, sans le toucher, et avec une fréquence légèrement supérieure à sa fréquence de résonance et une amplitude de quelques nanomètres (<10 nm). La fréquence de résonance

varie en fonction des forces existantes entre l'échantillon et le levier. Au cours du balayage, au-dessus de la surface de l'échantillon, la hauteur de l'échantillon par rapport à la pointe sera modifiée pour maintenir soit la fréquence, soit l'amplitude de vibration constante. Cela est réalisé par des mouvements verticaux contrôlés par à l'aide d'une boucle de contre-réaction. Comme nous l'avons précisé dans le cas antérieur, ce mouvement, caractérisé par une coordonnée z, avec la position horizontale de coordonnées x et y, du scanner constituent un jeu de données qui permet de reconstruire la topographie de la surface.

**Le Mode TAPPING**

Un cas particulier du mode Non Contact est le mode Tapping. Dans ce cas le levier est caractérisé, comme dans le mode Non Contact, par une constante élastique ayant des valeurs autour de 20 - 50 N/m. Les forces entre la pointe et l'échantillon sont de l'ordre de $10^{-9}$N. L'amplitude de vibration du levier est maintenue constante pendant la mesure. Le principe est le même que pour le mode Non Contact, la pointe vibre avec une fréquence qui peut se trouver en dessous ou au dessus de la fréquence de résonance (comprise entre 20 et 400 kHz) et avec une amplitude de 20 nm – 100 nm. En contrepartie, par rapport au mode Non Contact la pointe touche la surface lors de chaque période d'oscillation. La boucle de contre-réaction maintient une amplitude de vibration constante. De nouveau, les trois coordonnés (x, y, z) permettent de tracer l'image.

**Conclusions**

Le mode de travail que nous avons choisi, pour nos mesures est le mode Tapping, car ce mode a une résolution latérale de 1 – 5 nm, bien meilleure que le mode Non Contact (ou elle est limitée par la distance entre la pointe et la surface), et des forces de friction beaucoup plus faibles que dans le mode Contact. En revanche ce mode prend plus de temps que le mode Contact. Nous avons utilisé un AFM Digital Nanoscope III à l'air. La partie mobile, dans ce type de microscope, est la table sur laquelle l'échantillon est fixé.

Les pointes utilisées sont des pointes NanoSensor NCH-W, non recouvertes, en silicium de type n+, d'une résistivité de 0.01-0.25 Ωcm. Les dimensions du levier sont : Epaisseur =3.6-4.3 μm, Largeur = 27-29 μm, Longueur =121 μm. La constante élastique du

levier est C=30-56 N/m. La hauteur de la pointe est d'environ 12 µm. Le rayon de courbure de la pointe donnée par le fabricant est comprise entre 5 et 10 nm.

## 3.III.A.c. Exemple de mesures AFM

Nous allons présenter maintenant des exemples typiques d'images AFM obtenues lors des mesures de nos échantillons avant et après l'irradiation avec des ions lourds. Avant de passer à la présentation des images AFM, il faut décrire la manière dont l'image est enregistrée. La zone qui sera balayée a une forme carrée. La pointe décrit cette zone comme il est montré dans la figure 3.8. Le point de départ est indiqué sur la figure par "Start". La pointe suit au début un mouvement en surface sur une direction appelée "direction rapide" (pour décrire une trace). Ensuite elle revient en sens opposé, mais sur la même direction, et elle décrira la retrace. Puis la pointe avance dans une direction appelée "direction lente" comme il est montre sur la figure ci-dessus. L'information est enregistrée sur la direction rapide de mouvement de la pointe.

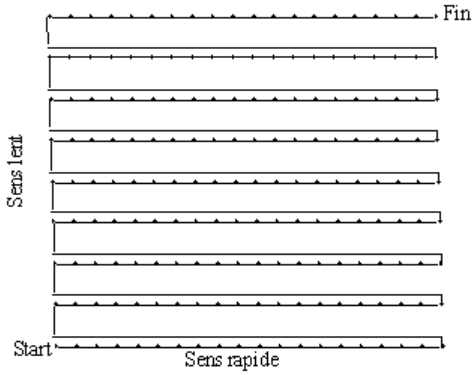



*Figure 3.8* : Mouvement horizontal de la pointe pendant le balayage de la surface (Park Scientific Manual)

### 1. Echantillons non irradiées

La figure 3.9 présente une image typique bidimensionnelle que l'on peut obtenir lors d'une mesure AFM en Mode Tapping dans le cas d'un échantillon non irradié. Le niveau de hauteur pour différentes positions est donné par la couleur (selon l'échelle de gris).

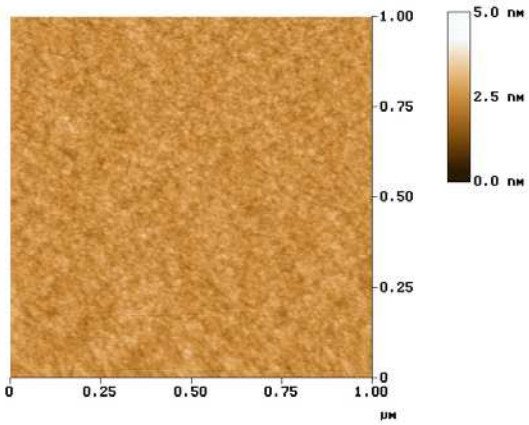



*Figure 3.9* **:** Image AFM (Tapping Mode) bidimensionnelle d'un échantillon non irradié a-$SiO_2$/Si

Comme il est montré sur cette figure, la variation de la hauteur est faible avant irradiation. Un paramètre, qui peut indiquer la qualité de la surface (plane ou pas), est la rugosité de la surface. Ce paramètre ne définit pas entièrement l'échantillon analysé, car il est limité à la taille de la zone balayée. Il est défini comme la déviation standard de la valeur z dans une aire donnée. Ce paramètre est calculé par la formule suivante :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(z_i - z_m)^2}{N}} \qquad (3.1)$$

oú

- $z_m$ est la valeur moyenne de z sur la surface choisie
- $z_i$ est la valeur courante de z
- N est le nombre de points de mesure

Dans le cas de nos échantillons de a-$SiO_2$/Si, la rugosité de la surface de a-$SiO_2$ est égale à 0.2 nm sur une surface de 1x1 $\mu m^2$. Nous avons réalisé plusieurs mesures sur trois échantillons vierges.

## 2. Echantillons irradiés

La figure 3.10, montre l'image bidimensionnelle de la surface d'un échantillon (a-$SiO_2$/Si) après une irradiation avec des ions de Pb ($1 \cdot 10^{10}$ ions/$cm^2$) d'une énergie de 5 MeV/u, qui donne un pouvoir d'arrêt électronique de 24.3 keV/nm. Pour suivre les formes

apparues en surface, le logiciel de l'AFM possède un outil qui peut tracer une section comme cela est montré dans la figure 3.10. A l'aide des marqueurs il est possible de mesurer des distances horizontales et verticales.

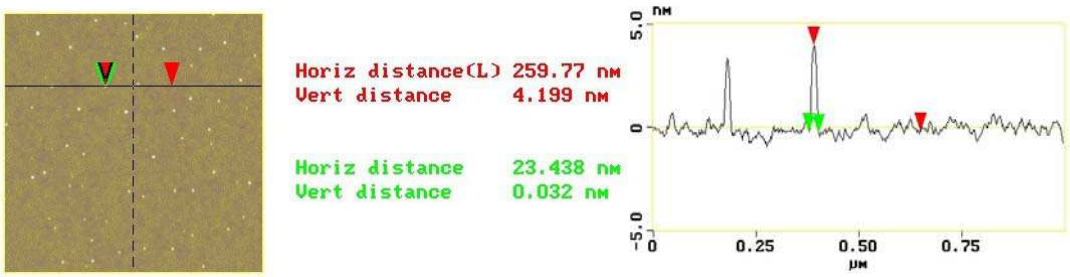



*Figure 3.10* : Image AFM (Tapping Mode) bidimensionnelle. a-$SiO_2$/Si irradié avec du Pb (E = 5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm)

Dans cette image il faut remarquer que les dimensions horizontales et verticales ne sont pas à la même échelle. L'image 3.11 représente une structure créée en surface pour des échelles identiques pour z et x.

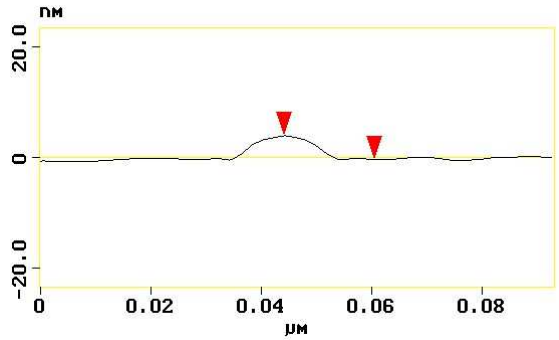



*Figure 3.11* : Section d'une structure créée par irradiation sur des mêmes échelles x et y

L'image bidimensionnelle, présentée sur la figure 3.10, est présentée en trois dimensions sur la figure 3.12. L'image tridimensionnelle est très facile à analyser pour une étude qualitative, tandis que l'image bidimensionnelle est beaucoup plus utile du point de vue quantitatif.

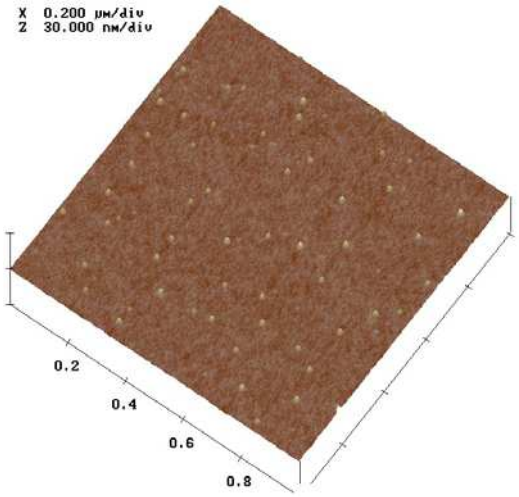



*Figure 3.12* Image AFM (Tapping Mode) tridimensionnelle. a-SiO2/Si irradié avec du Pb (E = 5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm)

Après irradiation en incidence normale, des bosses apparaissent sur la surface des échantillons (comme nous avons vu dans l'image ci-dessus – figure 3.10). Pour analyser les images nous avons ajusté les formes de ces bosses par des gaussiennes (figure 3.13) à l'aide d'un logiciel développé par Serge Bouffard. Les paramètres que nous avons choisis, pour analyser les changements induits par l'irradiation sont la hauteur (h) et la largeur (d) à mi-hauteur de la gaussienne (que nous allons appeler diamètre).

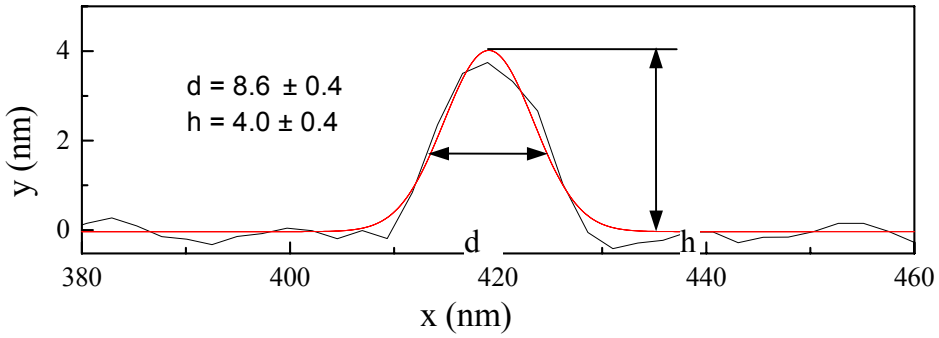



*Figure 3.13* Exemple d'ajustement d'une bosse, en section, avec une gaussienne

L'ajustement des structures avec des gaussiennes, surestime la hauteur (d'environ 0.3 nm), mais que la largeur à mi-hauteur peut être considérée comme une bonne estimation de la topographie apparente de l'objet.

## 3. Echantillons irradiés et soumis à une attaque chimique

Quelques échantillons irradiés ont été soumis après irradiation à une attaque chimique avec de l'acide fluorhydrique. Après l'attaque chimique, en surface apparaissent des trous de forme conique (figure 3.14) ou tronconique (figure 3.15). Pour l'instant nous ne montrons que les deux formes de trou. Une description de la forme de ces trous sera faite dans le chapitre dédié à l'attaque chimique. Dans le cas des trous de forme conique (figure 3.14) les paramètres que nous avons choisis, pour l'analyse sont le diamètre (D) en surface et la profondeur du trou (p).

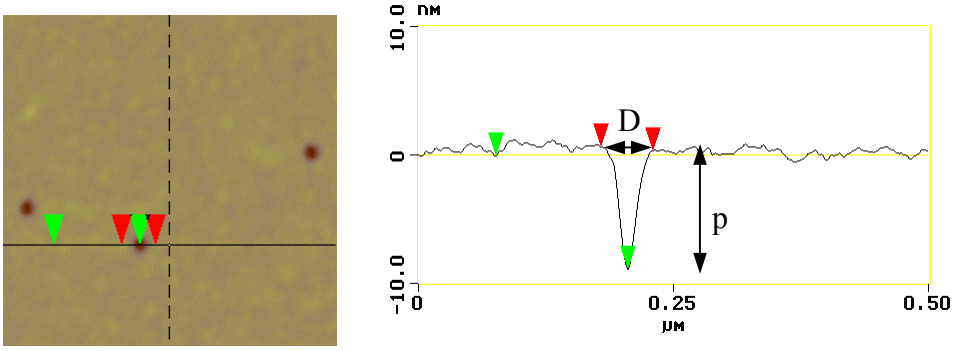



*Figure 3.14* : Image AFM (Tapping Mode) d'un échantillon irradié avec du Pb (E= 5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) après attaque chimique (18 sec à 23°C avec une solution de HF à 4.4% de concentration volumique)

Dans le cas des trous de forme tronconique en section, comme il est montré dans la figure 3.15, les paramètres que nous avons choisi pour l'analyse sont le diamètre en surface (D), la profondeur du trou (p) et le diamètre à l'interface a-$SiO_2$/Si (w). La discussion concernant ces paramètres sera effectuée dans le chapitre dédié à l'attaque chimique.

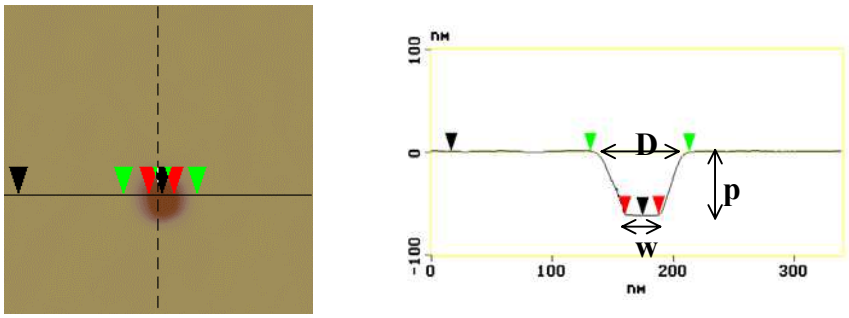



*Figure 3.15* : Image AFM (Tapping Mode) d'un échantillon irradié avec du Pb (E= 5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) après attaque chimique (65 sec à 23°C avec une solution de HF à 4.4% de concentration volumique)

## 3.III.A.d. La résolution de l'AFM

La résolution d'un microscope à force atomique est donnée par la résolution latérale (sur x et y) ainsi que par la résolution verticale (sur z).

### 3.III.A.d. α. Résolution latérale

La résolution latérale d'un AFM est déterminée par les dimensions de la pointe ainsi que par le nombre de points qui seront enregistrés le long d'une ligne de balayage (voir figure 3.7).

Le nombre de points de mesure (128, 256, 512), le long d'une ligne de balayage va déterminer la distance minimale entre deux points de mesure en fonction de la distance balayée. Par exemple, si l'image enregistrée s'étale sur 1000 nm x 1000 nm avec 512 points d'enregistrement la plus petite dimension qui sera mesuré est de 1.95 nm. Le nombre de points de mesure que nous avons choisi, pour l'analyse de nos échantillons est de 512.

### 3.III.A.d. β. Forme de la pointe

Un problème difficile au regard de la description de la pointe est que sa forme n'est pas connue. Des hypothèses ont été déjà faites pour des pointes sphériques [Vesenka 1993] coniques, paraboliques ou sphériconique [Odin 1994]. Nous présentons seulement les cas d'une pointe sphériconique et celui d'une pointe parabolique.

#### 1. Pointe sphéri-conique

Une pointe sphériconique peut être caractérisée par son rayon (R) ainsi que par le demi angle d'ouverture (α) (figure 3.16).

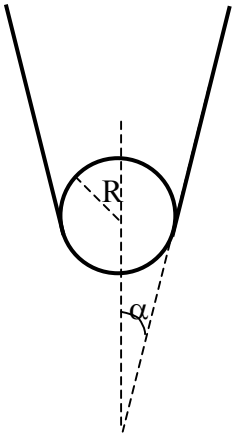



*Figure 3.16* : Description de la pointe AFM par son rayon R et son demi-angle d'ouverture α

Le rayon de la pointe dans son sommet va déterminer la meilleure résolution qui peut être obtenue avec une pointe spécifique. L'angle d'ouverture de la pointe va déterminer, également, l'aptitude de l'appareil à décrire des objets dont la hauteur ou la profondeur est grande devant R. Les deux paramètres caractérisent les limites de la résolution spatiale des observations en surface des échantillons.

## 2. Pointe parabolique

Une pointe parabolique peut être caractérisée par son rayon de courbure R (figure 3.17). Cette forme de pointe est souvent utilisée pour approximer une pointe réelle, car en général les surfaces lisses peuvent être approximées, pour des raisons mathématiques avec des surfaces paraboliques [Odin 1994].

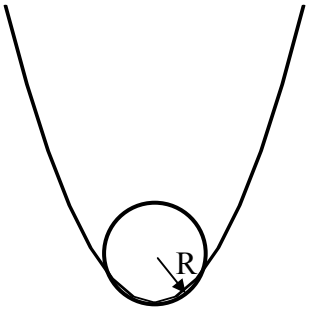



*Figure 3.17* : Description d'une pointe AFM parabolique par son rayon R

Il faut noter que ce que nous ajustons par une parabole est le sommet de la pointe. Dans ce cas la possibilité d'imager des objets avec un rapport "hauteur – diamètre" élevé dépend toujours de l'angle de l'ouverture donné par le fabricant. Dans toute cette étude nous avons supposé la pointe avait une forme parabolique. Nous allons argumenter notre hypothèse dans le paragraphe suivant 3.III.A.c.γ. - (b).

## 3.III.A.d.γ. Estimation de la taille de la pointe

Le problème le plus difficile de cette technique est la taille de la pointe. En fait l'image obtenue représente une dilatation de l'objet à analyser par la pointe. Lorsque les objets d'intérêt ont des dimensions de quelques centaines de nanomètres ou plus, l'influence de la pointe peut être négligée. Dans notre cas, les objets ayant des dimensions plus petites (5 à 20 nm), leur taille sera certainement influencée par le diamètre de la pointe. Pour remonter aux valeurs réelles des grandeurs mesurées il est donc nécessaire d'éliminer son influence. Un des éléments essentiels est de déterminer le rayon de la pointe. Nous allons présenter deux méthodes qui permettent d'estimer cette grandeur.

### 1. Estimation du rayon de la pointe avec des colloïdes d'or

Pour calibrer la pointe de l'AFM nous avons utilisé un échantillon de a-$SiO_2$/Si sur lequel des agrégats d'or ont été déposés par une équipe russe (Baranov). L'échantillon a été obtenu comme suit :

1) sur une couche mince de C il a été évaporé de l'or qui coalesce sur la surface

*Figture 3.18* : Colloïdes d'or évaporés sur une couche mince de C

2) l'échantillon ainsi obtenu a été placé entre une source de Cf et une cible a-$SiO_2$/Si (pour des mesures AFM) ou une couche mince de C (pour des mesures TEM).

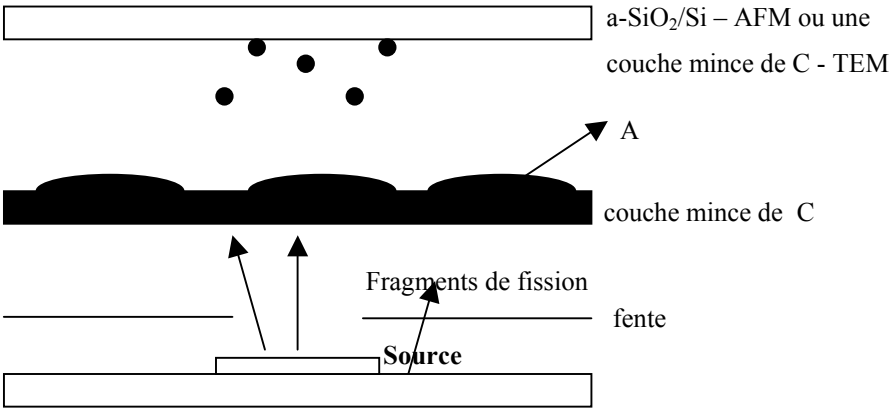



*Figure 3.19* : Dépôt des colloïdes d'or sur la surface de a-SiO (mesures AFM) ou C (mesures TEM)

Les fragments de fission vont pulvériser l'or, qui sera déposé sous forme des colloïdes sphériques, sur la surface du a-$SiO_2$ (AFM) ou C (TEM). Comme ce sont des sphères, la hauteur des colloïdes sera égale à leur diamètre.

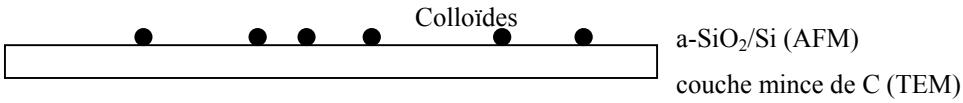



*Figure 3.20* : Colloides d'or déposés sur la surface de a-$SiO_2$

Les colloïdes déposés sur une cible de C ont été analysés par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) et ceux déposés sur la cible de a-$SiO_2$/Si par la microscopie à Force Atomique (AFM). Le diamètre moyen des colloïdes, obtenu par TEM par l'équipe russe, (Baranov), est de (4.4±1.3) nm.

La figure 3.21 montre une image AFM des colloïdes d'or déposés sur une cible de a-$SiO_2$/Si. La surface est de 250 nm x 250 nm. Les images des colloïdes d'or ont été ajustés avec des gaussiennes pour trouver leur hauteur et leur diamètre.

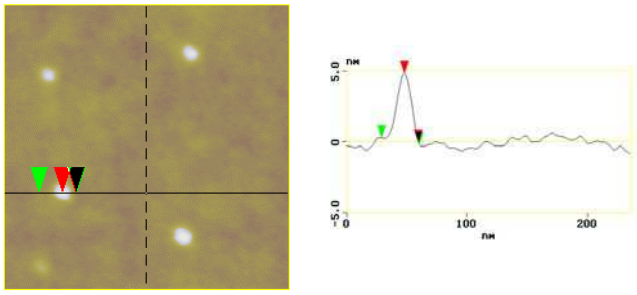



*Figure 3.21* : Image AFM de l'échantillon a-$SiO_2$ avec des colloïdes d'or en surface et section d'un colloïde

La figure 3.22 montre la répartition des hauteurs des colloïdes en fonction de leur diamètre. Nous avons utilisé pour ces mesures trois pointes différentes, comme cela est indiqué sur la figure 3.19.

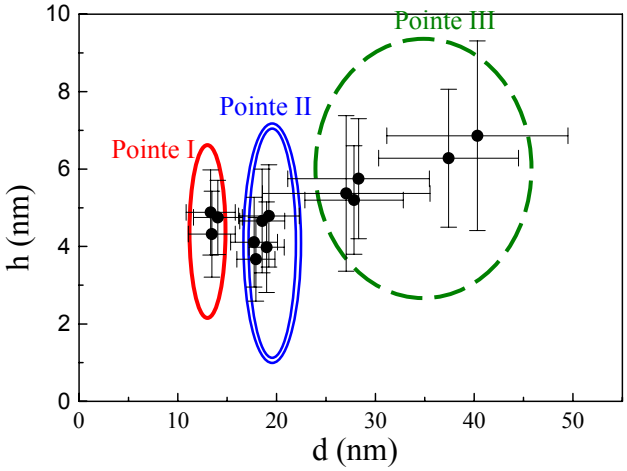



*Figure 3.22* : Hauteur moyenne des colloïdes en fonction du diamètre moyen observé des colloïdes pour différentes pointes AFM

La hauteur moyenne des colloïdes, mesuré par AFM est de (5.0 ±0.9) nm. Les mesures AFM donnent un diamètre des agrégats légèrement plus élevé que les mesures TEM.
Il n'est pas possible de faire une moyenne sur les diamètres mesurés avec des différentes pointes, car la taille de la pointe influence les dimensions horizontales. En revanche, pour chaque pointe utilisée, nous pouvons déterminer un diamètre moyen comme suit :

$$d_I = (13.6 \pm 1.4)\ \text{nm}$$

$$d_{II} = (18.4 \pm 1.0)\ \text{nm}$$

$$d_{III} = (31.0 \pm 3.2)\ \text{nm}$$

Cela montre la dépendance des dimensions latérales en fonction de la pointe. Les valeurs ci-dessus donnent une valeur de limite supérieure pour le rayon de courbure de la pointe dans chaque cas.

**Conclusion**

Cette méthode s'est avérée inefficace pour l'estimation du rayon de la pointe. Toutefois Khalfaoui [Khalfaoui 2003] a montré que prenant en compte $d_I$ il est possible de décrire les observations faites par AFM. La méthode qui suit s'est avérée plus efficace.

## 2. Estimation du rayon de la pointe avec des trous nanométriques

Nous considérons une structure avec des trous de forme tronconique en section comme il est montré dans la figure 3.23. Si cette structure est décrite par l'AFM à l'aide d'une pointe parabolique de rayon de courbure R, un profil AFM sera enregistré lors de la mesure. Le profil du trou est présenté en ligne double et celui obtenu lors de la mesure AFM en ligne simple. Le profil en pointillé représente la pointe. Lorsqu'on décrit ce profil avec une pointe de forme parabolique la pointe va décrire correctement la zone AB. Quand la pointe commence à descendre le profil obtenu n'est plus un profil réel :la pointe diminue la largeur du trou. Ainsi, si la pointe est parabolique elle décrit une parabole inversée dans la zone BC puis, après elle devient tangente à la paroi du trou, elle suit alors une droite, de pente égale à celle de la paroi jusqu'au moment où elle touche le fond du trou. A la base (DE), la pointe décrit une ligne droite horizontale et elle commence à monter à partir du point E. A la montée la description du profil se fait d'une manière identique qu'à la descente mais en sens opposé.

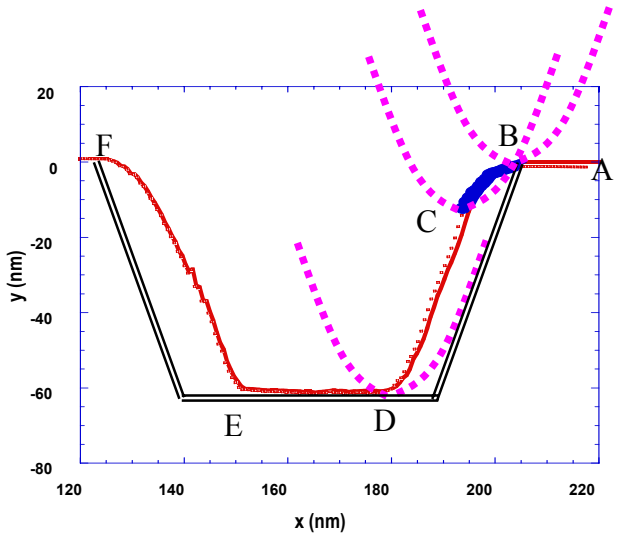



*Figure 3.23* : Description du profil d'un trou avec une pointe parabolique

La zone qui nous donne des informations sur la taille de la pointe est la zone BC, car elle correspond à une parabole inversée. Ainsi prenant en compte l'équation d'une parabole

$$y1 = a*x^2 + b*x + c$$

il est possible par des ajustements de trouver le paramètre "a" caractéristique à la parabole. Celui-ci est lié au rayon de courbure (R) de la parabole par la relation :

$$a = 1/(2*R)$$

Une méthode plus simple pour trouver le paramètre "a" est de calculer la dérivée du profil du trou en fonction de l'abscisse x. Prenons la dérivée numérique (figure 3.24) du profil présenté dans la figure 3.23.

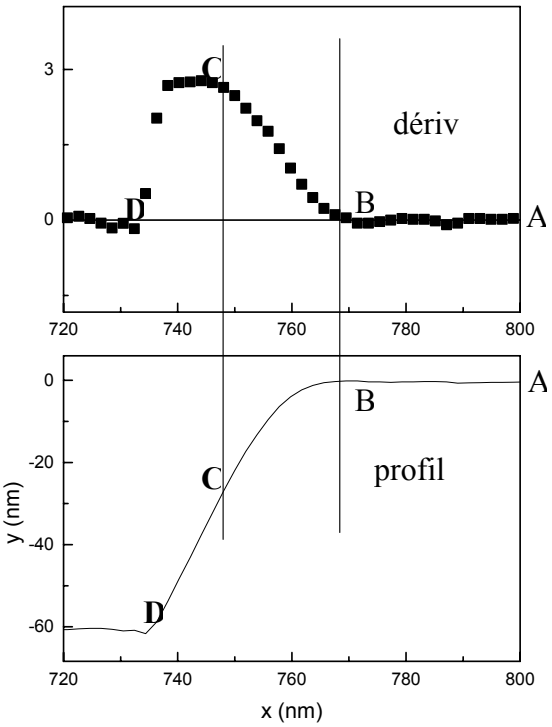



*Figure 3.24* Dérivée du profil AFM d'un trou nanométrique

La zone BC peut être ajustée avec une droite d'équation : y2 =2*a*x + b. La pente de cette droite nous donne la grandeur 2*a. Dans notre cas l'équation de la droite est :

$$y2 = -0.14*x + 104.4 \text{ (nm)}$$

Cela signifie que R =1/(2*a) = 1/(0.14) = 7.1 nm.

## 3.III.A.d. η. Résolution verticale

La résolution verticale de l'AFM est déterminée par la résolution dans le mouvement vertical du scanner (qui atteint des valeurs plus basses que 1Å) ainsi que par le nombre de points de mesure selon la direction z. Dans notre cas la résolution verticale est donnée de 0.1 nm.

## 3.III.B. Spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) repose sur le phénomène d'absorption résonante entre le faisceau électromagnétique (le faisceau FTIR qui traverse l'échantillon) et les liaisons qui constituent le matériau étudié.

## 3.II.B.a. Conditions expérimentales

La figure 3.25 schématise le montage expérimental utilisé en spectrométrie infrarouge.

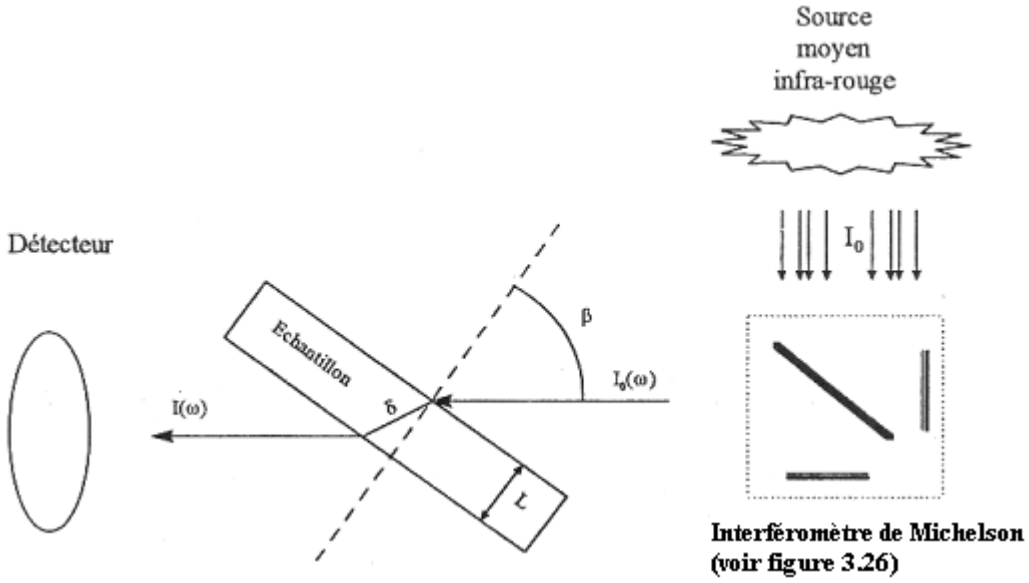



*Figure 3.25* : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Une source de rayonnement infrarouge (nombre d'onde entre 400 et 4000 $cm^{-1}$) fournit un spectre continu d'intensité $I_0$ qui est dénommé fond). Dans le cas d'un spectromètre à transformée Fourier, l'analyse des différentes longueurs d'onde repose sur l'utilisation d'un interféromètre Michelson (figure 3.23 ).

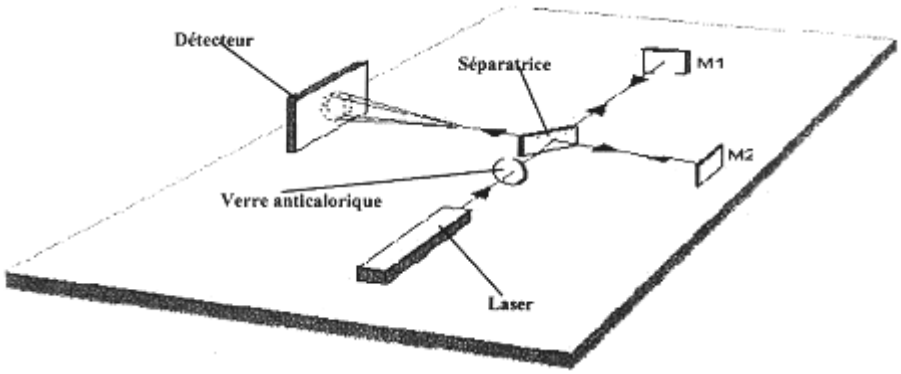



*Figure 3.26* : Schéma d'un interféromètre Michelson. L'un des deux miroirs $M_1$ ou $M_2$ est mobile

L'interféromètre sélectionne une par une, les longueurs d'ondes avec la résolution voulue (dans notre cas 2 $cm^{-1}$), et un détecteur thermique enregistre l'intensité du signal dà la sortie de l'échantillon. Le spectromètre FTIR que nous avons utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET modèle Magna (pour les échantillons polis deux faces) ou Nexus (pour les échantillons polis une face), équipé d'une circulation d'air sec pour éliminer l'eau et le gaz carbonique présents dans la chambre d'analyse, et limiter ainsi l'absorption parasite due à ces molécules. Les spectres ont été réalisés en lumière non polarisée. Lors de l'enregistrement des spectres, 256 balayages ont été réalisés afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Les spectres ont été pris à la température ambiante.

Nous avons analysé les échantillons en incidence normale pour s'affranchir des modes longitudinaux qui peuvent apparaître à l'angle de Brewster.

Dans certains cas (l'irradiation avec du Sn, Pb et S) les mesures ont été faites in-situ, pour d'autres (Xe, Ar, Ni, O) ex-situ, après l'irradiation des échantillons. Nous allons présenter brièvement le montage utilisé pour les mesures FTIR in-situ.

### 3.II.B.a.α. C.E.S.I.R. (Chambre d'Etude de Spectroscopie InfraRouge)

La figure 3.27 présente le schéma du montage que nous avons utilisé pour les mesures de spectroscopie IR in-situ.

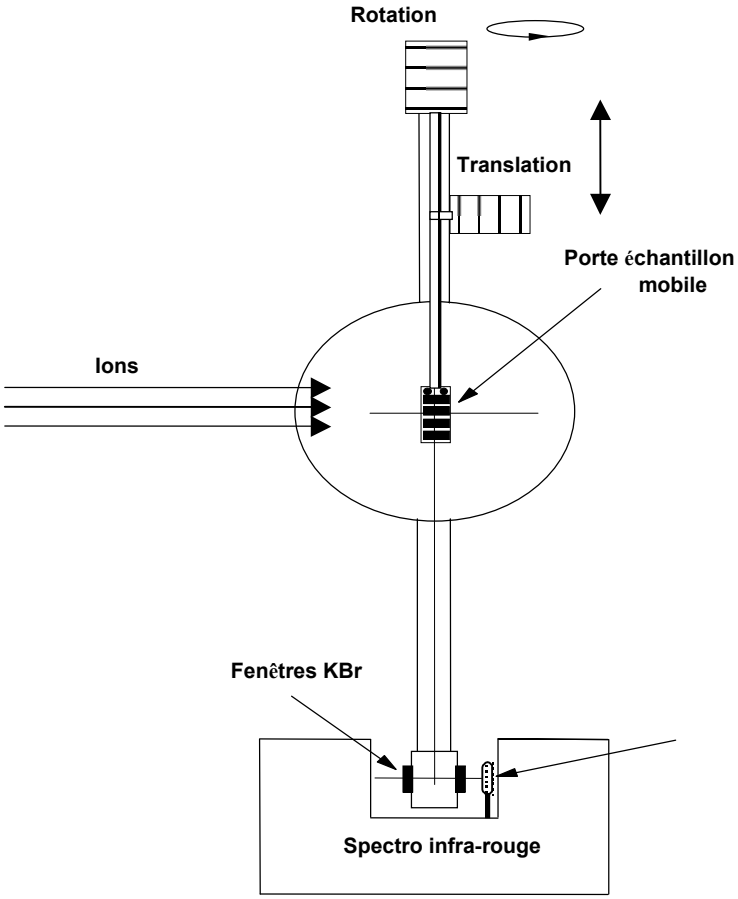



*Figure 3.27* : Schéma du montage utilisé pour les mesures de spectroscopie IR in-situ

Nos échantillons sont placés sur un porte-échantillon mobile qui permet d'irradier plusieurs cibles l'une après l'autre. Après chaque irradiation le porte échantillon mobile est déplacé à l'aide d'un système de translation vers le spectromètre IR et un spectre IR est enregistré.

## 3.III.B.b. Principe de la méthode

Il existe des nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge incident et une molécule. Si la fréquence du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation est absorbée: la molécule (ou une partie de la molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de

fréquence identique, absorbe des photons. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de vibration de la molécule dans le réseau.

Soit $I_0$ (ω) et I (ω) les intensités enregistrés respectivement sans et avec échantillon, β l'angle d'incidence du faisceau, δ le chemin optique parcouru par un photon dans l'échantillon d'épaisseur L et d'indice de réfraction n (figure 3.22). On définit l'absorbance A(ω) et l'absorption α(ω) par:

$$A(\omega) = -\lg\left[\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)}\right] \qquad (3.2)$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{\delta}\ln\left[\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)}\right] = \frac{2.3A(\omega)}{\delta} \qquad (3.3)$$

Une transition vibrationnelle se traduit par une bande d'absorption sur le spectre en infrarouge. La concentration volumique d'oscillateurs N [$cm^{-3}$], est liée à l'absorption par la relation [Brodsky 1977]:

$$N = \frac{1}{\Gamma}\int_{\omega}\frac{\alpha(\omega)d\omega}{\omega} \qquad (3.4)$$

où l'intégrale s'effectue sur un domaine autour de la fréquence moyenne de la bande d'absorption. Γ est la force d'absorption moyenne associée à la transition vibrationnelle. Pour une bande d'absorption symétrique (comme dans le cas d'une gaussienne) la concentration d'oscillateurs s'écrit :

$$N = \frac{1}{\Gamma\omega}\int_{\omega}\alpha(\omega)d\omega \approx \frac{1}{\Gamma\omega}\left(\frac{2.3}{\delta}\right)A_I \qquad (3.5)$$

où $A_I$ est l'aire de la bande d'absorption. Cette relation, permet de calculer, la concentration des oscillateurs, qui vibrent autour d'une fréquence moyenne, ω.

Les mouvements moléculaires sont classés en différentes catégories, selon que les atomes vibrent dans l'axe de leur liaison (élongation), dans le plan qu'ils forment ou hors de ce plan (torsion). Ces différents modes de vibrations sont illustrés dans le cas des mouvements de l'atome d'oxygène dans le groupement de la molécule $SiO_2$ (figure 3.28).

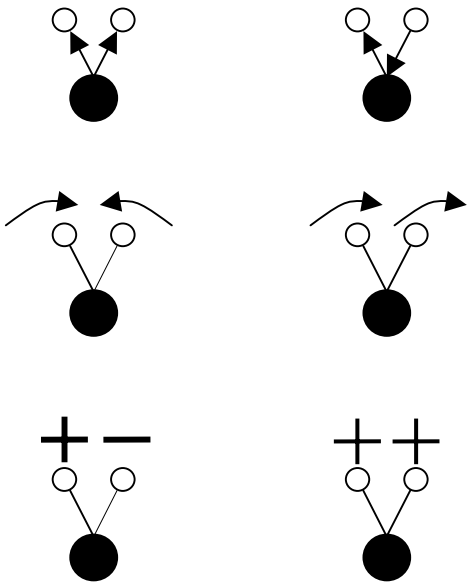



*Figure 3.28* : Modes de vibration de l'atome d'oxygène dans la molécule de $SiO_2$

Cette méthode ne permet d'accéder qu'aux liaisons hétéro polaires, c'est-à-dire aux liaisons Si – O, et éventuellement aux liaisons Si – H ou O – H. Les modes de vibrations présentés dans le tableau 3.1 sont des modes optiques longitudinaux ou transversaux correspondants à ceux du Si-O.

| Nom | Vibration ($cm^{-1}$) | Référence |
|---|---|---|
| Longitudinal Optique $LO_3$ | 1256 | [Kirk 1988] |
| Transversal Optique $TO_3$ | 1076 | [Kirk 1988] |
| Longitudinal Optique $LO_4$ | 1160 | [Kirk 1988] |
| Transversal Optique $TO_4$ | 1200 | [Kirk 1988] |
| Longitudinal Optique $LO_2$ | 820 | [Galeener 1979] |
| Transversal Optique $TO_2$ | 810 | [Galeener 1979] |

*Tableau 3.1* : Modes de vibration de la liaison Si-O

Il a été montré que, dans le cas d'un cristal infini [Peierls 1956], les phonons longitudinaux ne peuvent pas interagir avec la radiation électromagnétique.

Berreman montre que, dans un film mince plan un couplage entre les modes longitudinaux et transversaux due aux conditions limites apparaît [Berreman 1963]. Ainsi, les vibrations parallèles à la surface du film s'appellent modes transversaux et celles perpendiculaires à la surface s'appellent modes longitudinaux. Les modes de vibration $TO_3$ et $LO_3$ sont des modes d'élongation, dits "purs", car ils concernent les liaisons Si – O de la

maille élémentaire tétraédrique de la silice tandis que les modes d'élongation $TO_4$ et $LO_4$ sont dits "hors" phase, car les atomes impliqués dans la liaison occupent une position interstitielle par rapport aux sites des tétraèdres [Kirk 1988]. Les modes $TO_2$ et $LO_2$ sont également des modes purs, mais ce sont des modes de torsions [Busch 1992].

## 3.III.B.c. Analyse infrarouge

Les analyses en incidence normale permettent de s'affranchir des modes de vibration longitudinaux, mais à cause de la présence du substrat de silicium, des réflexions multiples seront enregistrées dans les spectres.

Un spectre typique de la silice thermique non irradié (obtenu à l'aide du logiciel OMNIC) pour un échantillon poli une face, est présenté dans la figure 3.29.a.

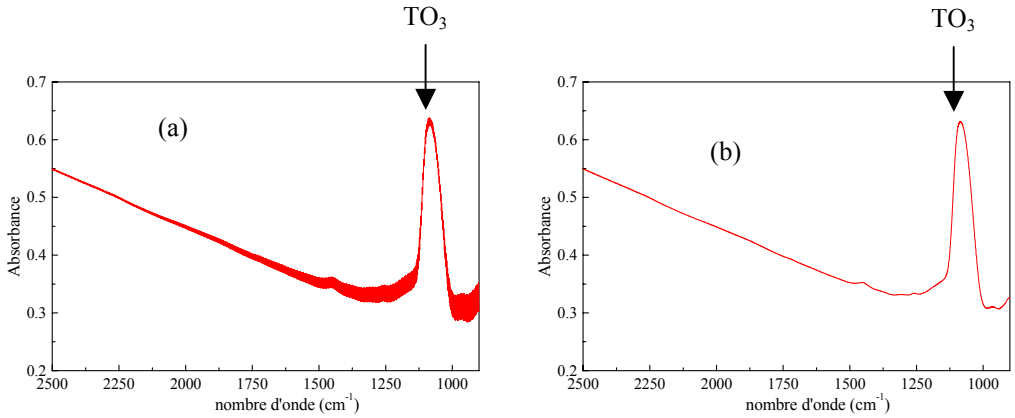



*Figure 3.29* : Spectre typique d'un échantillon a-$SiO_2$/Si poli une face avant irradiation

(a) avant d'éliminer les interférences dues au substrat de silicium

(b) après l'élimination des interférences

Les interférences ont été éliminées par des calculs à base de transformée de Fourier à l'aide du logiciel OMNIC et le résultat est montré sur la figure 3.29.b. L'augmentation de l'absorbance dans la zone (2500 – 1500 $cm^{-1}$) est due à la diffusion Mie [Mie 1908] sur la face rugueuse de nos échantillons.

Des spectres typiques de la silice thermique non irradiée (obtenue à l'aide du logiciel OMNIC) pour un échantillon poli deux faces, avant et après élimination des interférences, sont présentés dans la figure 3.30.

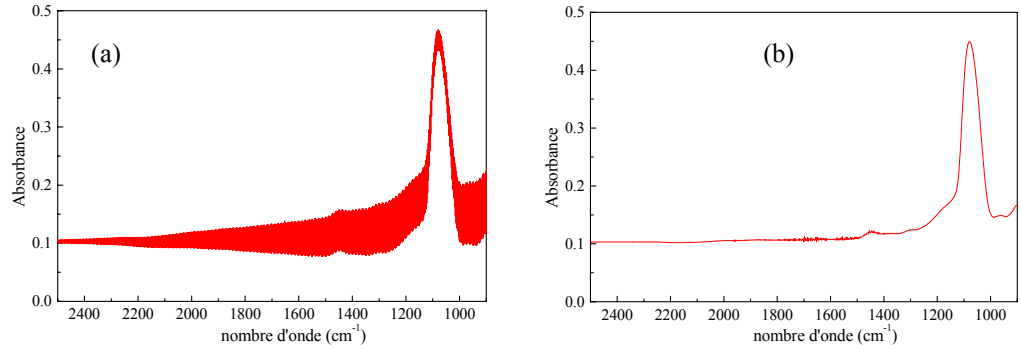



*Figure 3.30* : Spectre typique d'un échantillon a-$SiO_2$/Si polie deux faces, avant irradiation

(a) avant d'éliminer les interférences dues au substrat de silicium

(b) après l'élimination des interférences

Dans ce cas la diffusion de Mie est beaucoup plus faible car les faces sont planes. On observe sur ces figures le pic principal, situé autour de 1076 $cm^{-1}$ ($TO_3$) et un épaulement correspondant au mode $TO_4$ (1200 $cm^{-1}$).

## 3.III.B.d. Méthode d'analyse des spectres

L'analyse en infrarouge donne une réponse de tout l'échantillon, car il est entièrement traversé par le faisceau d'analyse. Afin de garder seulement les effets induits dans la couche de a-$SiO_2$ irradiée, le procédé suivant a été appliqué (figure 3.31):

**1)**

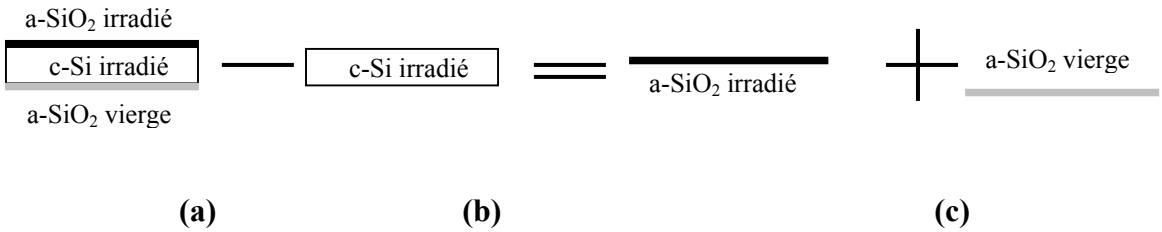



*Figure 3.31* : Schéma de soustraction de la réponse du silicium de la réponse de l'échantillon a-$SiO_2$/Si/a-$SiO_2$

Les spectres correspondants à ce schéma sont montrés dans la figure 3.32.

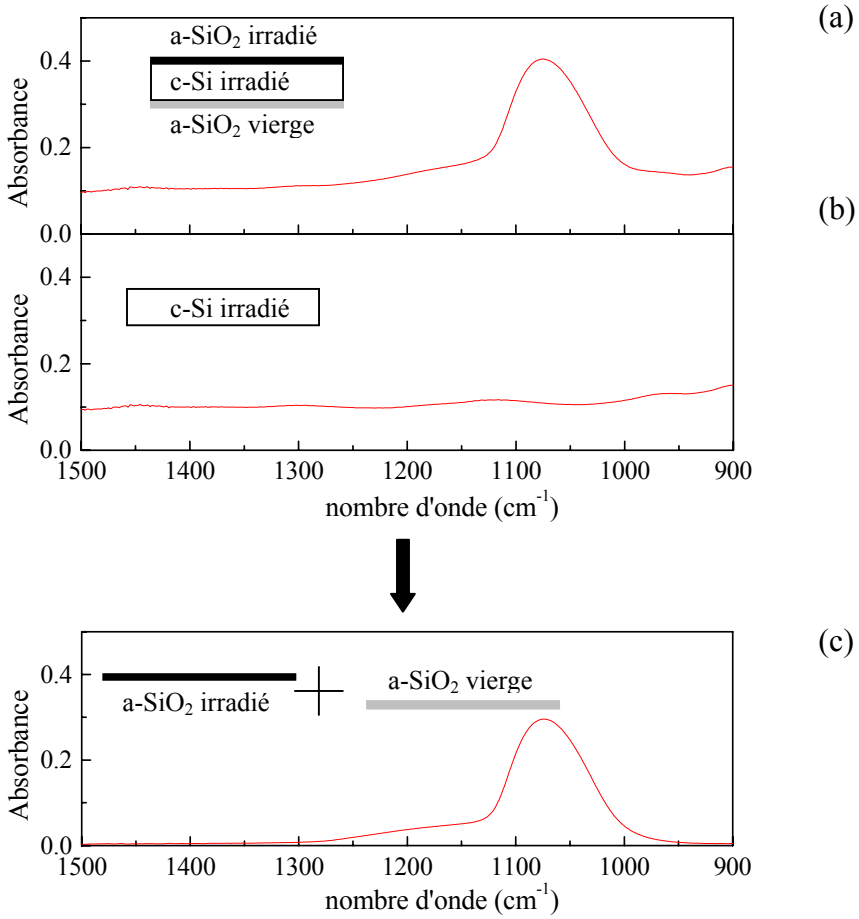



*Figure 3.32* : Exemple de soustraction du spectre du silicium cristallin irradié (b) du spectre d'un échantillon irradié (a) contenant une couche a-$SiO_2$ irradiée + c-Si irradié + une couche a-$SiO_2$ vierge.

Le spectre résultant (c) contient la réponse IR d'une couche a-$SiO_2$ irradiée et d'une couche vierge; (Pb; E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = 4*$10^{11}$ ions/$cm^2$ ; $\alpha_i$ = 90°)

**2)** La réponse de la couche vierge de a-$SiO_2$ a été obtenue comme suit à partir des échantillons non irradiés (figure 3.33):

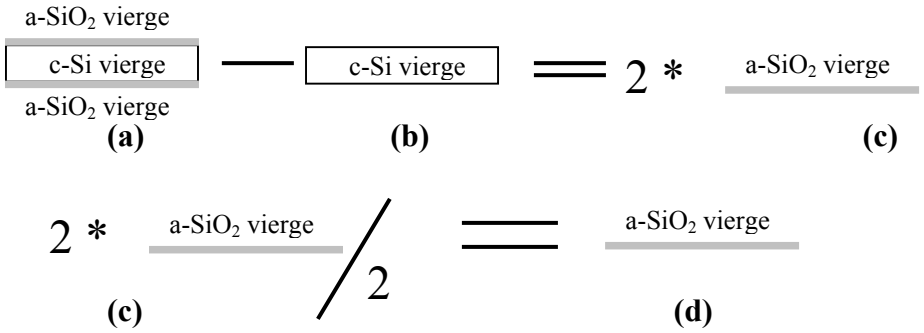



*Figure 3.33* : Schéma des opérations faites pour l'obtention de la réponse d'une seule couche vierge de a-$SiO_2$

Les spectres correspondants à ce schéma sont montrés dans la figure 3.34.

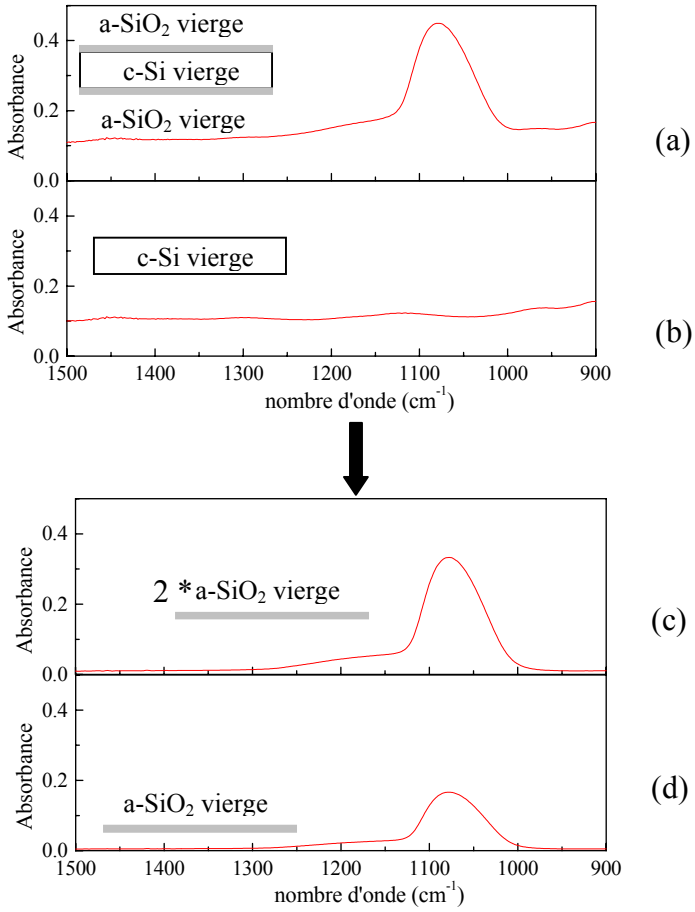



*Figure 3.34* : Exemple de soustraction du spectre du silicium cristallin vierge (b) du spectre d'un échantillon vierge (a) contenant deux couches a-$SiO_2$ vierges.

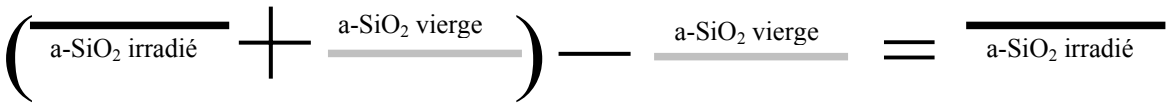
Le spectre résultant contient la réponse IR des deux couches a-$SiO_2$ vierges

(c) spectre IR correspondant à deux couches vierges de a-$SiO_2$

(d) spectre IR d'une seule couche vierge

Pour n'avoir qu'une seule couche de a-$SiO_2$ vierge il suffit de diviser le spectre 3.34 (c) par 2. Le résultats de cette opération est montré sur la figure 3.34 (d).

**3)** Finalement, pour obtenir le spectre IR d'une seule couche de a-$SiO_2$ irradié l'opération suivante a été effectuée (figure 3.35) :




(3.32.c) (3.34.d) (3.36)

*Figure 3.35* Schéma des opérations faites pour l'obtention de la réponse d'une seule couche irradiée de a-$SiO_2$

Le résultat de cette opération est montré sur la figure 3.36.

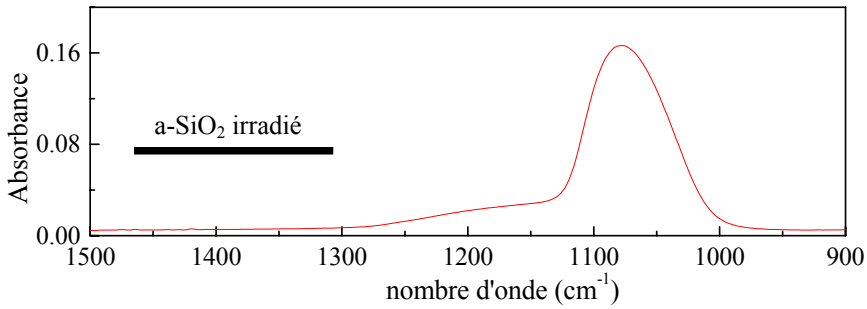



*Figure 3.36* : Spectre IR appartenant seulement à la couche de a-$SiO_2$ (100 nm) irradiée (Pb ; E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = 4*$10^{11}$ ions/$cm^2$ ; $\alpha_i$ = 90°)

Les spectres que nous avons analysés ont systématiquement été traités au moyen des opérations présentées ci-dessus.

### 3.III.B.d.α. Evolution des spectres IR avec la fluence d'irradiation

Dans la figure 3.37 il est montré l'évolution des spectres IR, appartenant à la couche irradiée de 100 nm, après une irradiation avec du Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) en incidence normale, en fonction de la fluence d'irradiation (F).

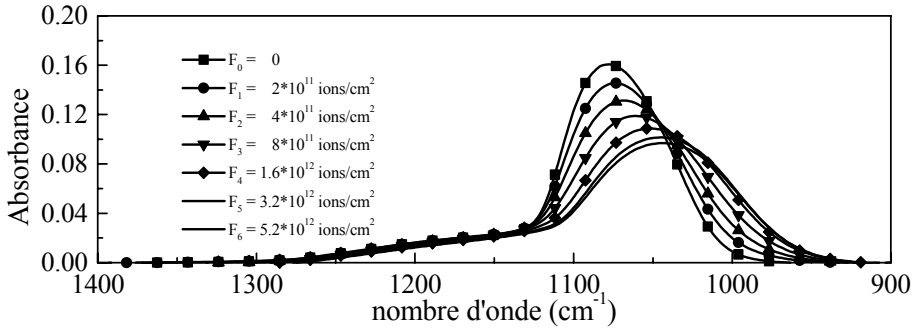



*Figure 3.37* : Evolution des spectres IR après l'irradiation avec des ions Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) en incidence normale, en fonction de la fluence d'irradiation.

L'évolution des spectres IR (après toutes les irradiations que nous avons faites) montre un déplacement ainsi qu'un élargissement du pic initialement situé vers 1076 $cm^{-1}$. La partie comprise entre 1500 et 1150 $cm^{-1}$, reste pratiquement, inchangée. La région à laquelle nous allons nous intéresser, est comprise entre 1150 et 900 $cm^{-1}$. Cette région donne des informations sur le mode longitudinal $TO_3$ de la liaison Si-O de la maille du a-$SiO_2$.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans ce chapitre, l'aire d'un pic est liée au nombre d'oscillateurs, c'est-à-dire au nombre des liaisons Si-O dans le matériau. Comme la variation de l'aire totale des spectres IR est de 10%, nous avons choisi de supposer que l'aire des pics ne varie pas et que, donc le nombre d'oscillateurs reste constant. Cela veut dire que l'endommagement du matériau se produit par des déformations des liaisons sans destructions. Dans les travaux de Benyagoub et al. [Benyagoub 1992] il est conclu que le passage d'un ion dans une zone vierge produit un endommagement maximal. C'est-à-dire : "le passage additionnel d'un ion par une zone déjà traversée ne produit pas un endommagement suplémentaire". Alors la transfomation du matériau suite à l'irradiation se fait par le passage de la phase non irradiée à la phase irradiée les deux phases étant caractérisées par deux densités différentes, comme nous l'avons déjà précisé dans le deuxième chapitre. Ce changement de densité a été observé sous irradiation avec des neutrons [Primak 1953] ou sous pression [McMillan 1998]. Nous allons attribuer pour chacune de ces deux "phases" une position pour le mode de vibration TO3.

Pour analyser les spectres il est nécessaire de connaître la position de saturation pour le mode $TO_3$, c'est-à-dire la position finale du mode $TO_3$ qui correspond au matériau complètement endommagé.

### 3.III.B.d.β. Evolution de la position moyenne du mode $TO_3$. Saturation.

Dans la figure 3.38 il est montré l'évolution de la position du mode $TO_3$ après irradiation de 100 nm a-$SiO_2$, en incidence normale avec des différents ions.

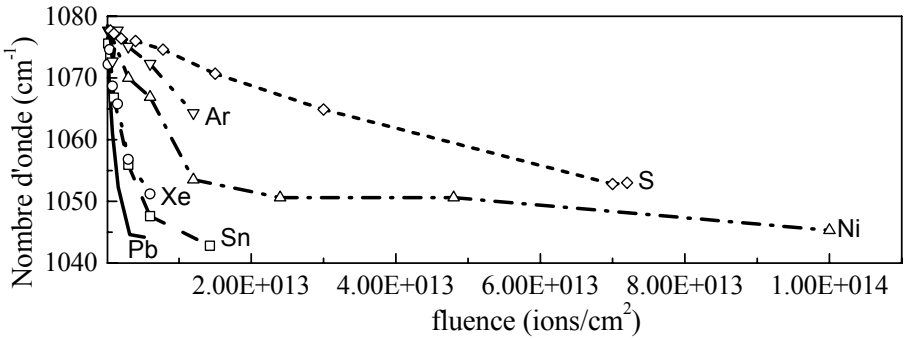



*Figure 3.38* : Evolution de la position moyenne de la bande d'absorption $TO_3$ de la silice irradiée avec des différents ions

Dans le cas des irradiations avec des ions Pb, Sn et Ni, l'évolution des bandes d'absorption montre l'existance d'une limite de déplacement vers des valeurs plus faibles de nombres d'onde, que nous appelons saturation. Pour cela nous allons considérer que la position moyenne du pic TO3 d'absorption de la silice complètement transformée est celle donnée par les irradiations avec Pb, Sn et Ni. Notre supposition est en accord avec les résultats de Awazu et al. [Awazu 2000] qui montre que l'irradiation de la silice thermique conduit à une saturation de l'endommagement à un nombre d'onde égal à 1044 $cm^{-1}$. Cette position est indépendante de l'ion incident pour des énergies autour de 1-2 MeV/u.

Nous avons traité les spectres IR obtenus pour la couche de a-$SiO_2$ de 100 nm de deux manières différentes. Nous allons présenter dans les paragraphes ci-dessous un exemple sur les deux choix que nous avons faits pour nos analyses.

### 3.III.B.d.γ. Première méthode d'ajustement des spectres IR

Nous avons ajusté le spectre correspondant au matériau vierge avec des gaussiennes pour trouver les positions des bandes d'absorption. Sur la zone 1400 et 1150 $cm^{-1}$ nous avons

fixé une seule fréquence d'absorption. Pour un matériau non irradié, il apparaît 2 bandes d'absorption, correspondant aux nombres d'ondes 1073 $cm^{-1}$ et 1170 $cm^{-1}$ comme le montre la figure 3.39.

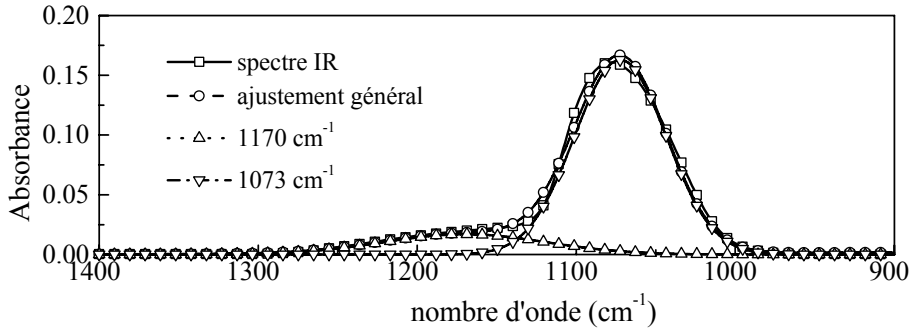



*Figure 3.39* : Ajustement du spectre IR pour une cible vierge avec deux gaussiennes situées à 1170 $cm^{-1}$ et 1073 $cm^{-1}$

Après l'irradiation à la plus grande fluence il apparaît une autre bande différente, déplacée et élargie. Pour trouver cette position nous faisons l'ajustement des spectres correspondants à la saturation à grandes fluences avec deux gaussiennes comme il est présenté dans la figure 3.40 dans le cas du Pb.

La position finale pour le mode $TO_3$ obtenu de cette manière est 1042 $cm^{-1}$ pour des échantillons polis deux faces et 1044 $cm^{-1}$ pour des échantillons polis une face. Cette différence de position peut être expliquée par les corrections que nous avons faites sur les deux types d'échantillon. Les échantillons polis deux faces n'ont pas nécessité des corrections de ligne de base quant aux échantillons polis une face de telles corrections ont été apportées. Cela peut entraîner des différences. Les mesures sur les échantillons polis une face ont été faites avec un spectromètre IR de type Nexus, quant aux mesures des échantillons polis deux faces ont été faites avec un spectromètre de type Magna. Cela peut produire des variations dans les positions des pics dus à l'étalonnage.

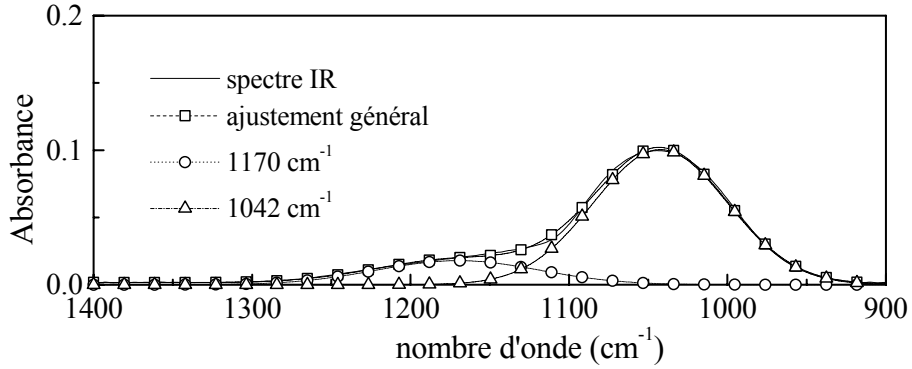



*Figure 3.40* : Ajustement du spectre IR pour une cible complètement endommagée, avec deux gaussiennes situées à 1170 $cm^{-1}$ et 1042 $cm^{-1}$
Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = $5.2 \cdot 10^{12}$ ions/$cm^2$/s)

Les spectres qui correspondent à des fluences intermédiaires seront traités comme une combinaison de deux bandes d'absorption à 1073 $cm^{-1}$ (TO3 phase vierge) et à 1042 $cm^{-1}$ (TO3 phase irradiée pour les échantillons polis deux faces) et 1044 $cm^{-1}$ (TO3 phase irradiée pour les échantillons polis une face). La largeur, des bandes à 1073 $cm^{-1}$ et 1042 $cm^{-1}$ (ou 1044 $cm^{-1}$), sera maintenue constante en faisant varier la hauteur. Au fur et à mesure que la bande 1073 $cm^{-1}$ diminue, la bande à 1042 $cm^{-1}$ (ou 1044 $cm^{-1}$) augmente. Nous allons étudier l'augmentation de la bande à 1042 $cm^{-1}$ (ou 1044 $cm^{-1}$) ainsi que la diminution de la bande à 1073 $cm^{-1}$.

D'après Devine et al. [Devine 2000], la densité des défauts induits par irradiation à une fluence donnée, où la fraction du matériau endommagé ($F_d$) est donnée par la relation :

$$F_d = 1-\exp(-\sigma * F) \qquad (3.6)$$

où $\sigma$ représente la section efficace d'endommagement.

Nous définissons la fraction du matériau endommagé comme $F_d = N/N_0$ où N est le nombre d'oscillateurs qui correspond à la nouvelle bande induite par irradiation. D'après la relation 3.5, le nombre d'oscillateurs est proportionnel à l'aire de la bande d'absorption. Pour cela nous pouvons écrire $F_d = S/S_0$ où S est l'aire de la bande d'absorption induite par irradiation à une telle fluence, $S_0$ est l'aire de la bande d'absorption induite par irradiation dans le cas d'un endommagement complet de la cible.

Nous allons ajuster les évolutions du pic induit (figure 3.41) par irradiation avec la relation :

$$S = S_0 (1-\exp(-\sigma * F)) \qquad (3.7)$$

L'évolution de l'aire du pic induit par l'irradiation permettra l'estimation de la pente initiale et de la section efficace d'endommagement (par conséquent aussi un rayon effectif d'endommagement). La pente initiale de cette évolution (voir figure 3.42) nous indique le rendement de l'endommagement dans le domaine des basses fluences (c'est-à-dire dans le cas de la non superposition des traces). Elle sera estimée comme la dérivée pour une abscisse égale à zéro.

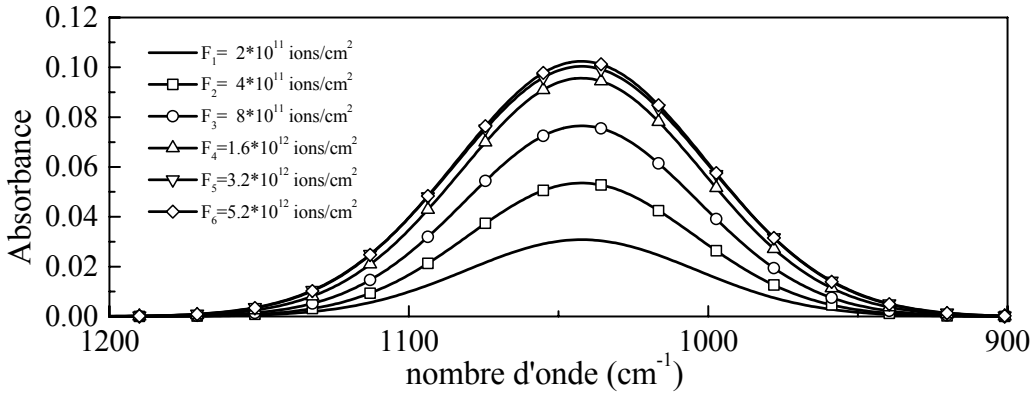



*Figure 3.41* : Evolution de la bande d'absorption 1042 $cm^{-1}$ avec la fluence dans le cas du Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = $5.2 \cdot 10^{12}$ ions/$cm^2$/s)

La figure 3.42 montre l'augmentation de l'aire de la bande 1042 $cm^{-1}$ en fonction de la fluence d'irradiation.

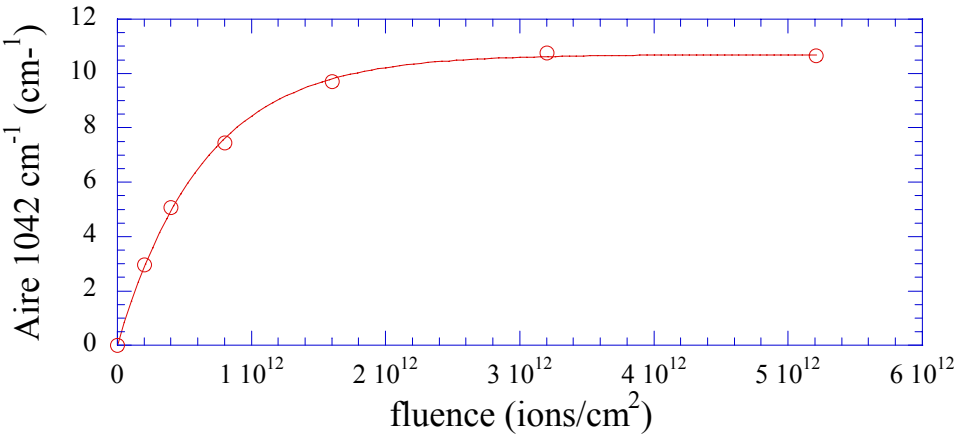



*Figure 3.42* : Augmentation de l'aire de la bande d'absorption 1042 $cm^{-1}$ avec la fluence dans le cas du Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = $5.2 \cdot 10^{12}$ ions/$cm^2$/s)

Pour l'irradiation présentée ci-dessus la pente initiale trouvée avec la première méthode d'ajustement est de $(17 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ (cm/ions).

D'après l'équation 3.6 la section efficace d'endommagement obtenue est $\sigma_1$ = (155±16) $nm^2$. Si nous supposons que chaque ion induit une trace circulaire il est possible de calculer un rayon efficace d'endommagement de (7.0±0.7) nm ($\sigma = \pi R^2$).

Pour vérifier la validité de nos résultats nous allons comparer l'augmentation du pic induit par l'irradiation (1042 $cm^{-1}$) avec la diminution du pic caractéristique au matériau vierge (1073 $cm^{-1}$). Cette dernière évolution est montrée dans la figure 3.43.

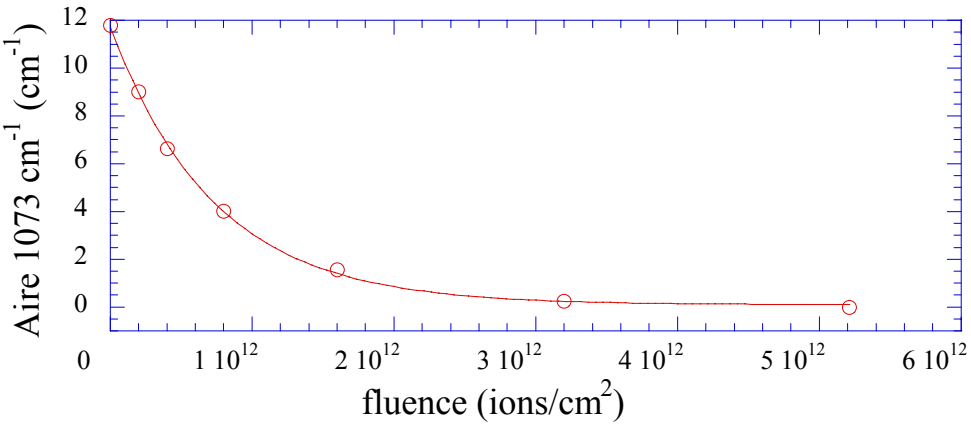



*Figure 3.43* : Diminution de l'aire de la bande d'absorption 1073 $cm^{-1}$ avec la fluence dans le cas du Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = 5.2 ions/$cm^2$/s)

La pente initiale de cette évolution est de $(16\pm2)\cdot10^{-12}$ (cm/ions). La section efficace obtenue de cette manière est de (138±14) $nm^2$ avec un rayon effectif d'endommagement de (6.6±0.6) nm. Les erreurs prennent en compte la pertinence l'ajustement ainsi que l'erreur sur la fluence d'irradiation.

Les grandeurs que nous allons comparer pour chaque irradiation (dans le cas des analyses IR avec la première méthode) seront la section efficace et le rayon effectif d'endommagement, ainsi que la pente initiale obtenue à partir de l'évolution de l'aire du pic induit par irradiation.

### 3.III.B.d.η. Deuxième méthode d'ajustement des spectres IR

La deuxième méthode d'analyse sera expliquée sur le même exemple d'irradiation : Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm). Cette fois nous avons défini pour tous les spectres (vierge et irradiés) quatre pics situés à 1200 $cm^{-1}$, 1150 $cm^{-1}$ (vibrations trouvées dans la littérature) 1080 $cm^{-1}$ et 1038 $cm^{-1}$ respectivement. Cela suppose que l'échantillon vierge contient une phase qui correspond à la même phase induite par irradiation. Cette méthode donne des résultats meilleurs au niveau de résidu sur l'ajustement du spectre IR.

Comme pour le cas précédent la largeur de la bande d'absorption à 1080 $cm^{-1}$ a été maintenue fixe et la hauteur variable, tandis que pour la bande à 1038 $cm^{-1}$ la largeur et la hauteur ont été considérées variables. Un exemple de la deuxième méthode d'ajustement est donné dans la figure 3.44 dans le cas d'un échantillon vierge.

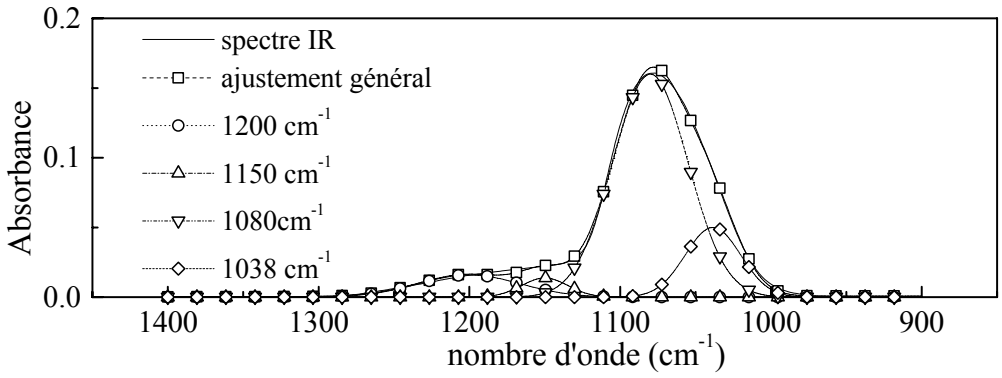



*Figure 3.44* : Ajustement du spectre IR d'un échantillon poli deux faces avec quatre gaussiennes situées à: 1200 $cm^{-1}$, 1150 $cm^{-1}$, 1080 $cm^{-1}$, 1038 $cm^{-1}$

L'évolution de l'aire du pic à 1038 $cm^{-1}$ permet d'estimer, comme dans le cas précédant une pente initiale ainsi qu'une section efficace d'endommagement (et par conséquent un rayon effectif d'endommagement).

La figure 3.45 montre l'évolution de la variation de l'aire de la bande 1038 $cm^{-1}$ en fonction de la fluence d'irradiation : Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm). Il faut noter que chaque valeur reportée sur cette figure est la différence entre l'aire de la bande à 1038 $cm^{-1}$ pour une fluence et l'aire du même pic pour une fluence d'irradiation égale à zéro.

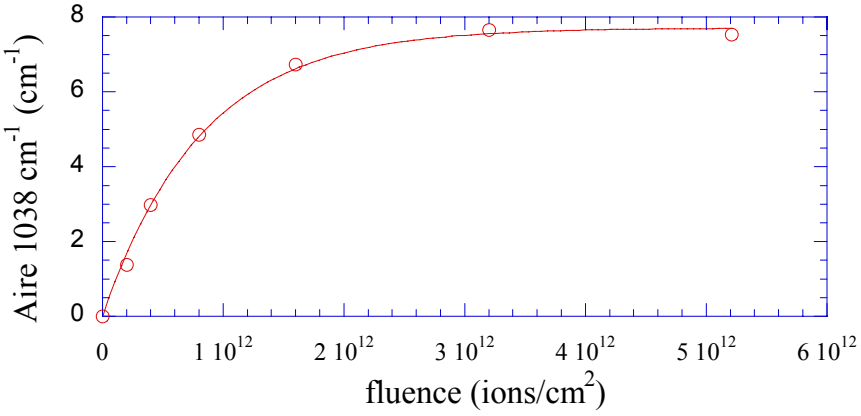



*Figure 3.45* : Evolution de l'aire de la bande d'absorption 1038 $cm^{-1}$ avec la fluence dans le cas du Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = $5.2 \cdot 10^{12}$ ions/$cm^2$/s)

La pente initiale est de $(10 \pm 1) \cdot 10^{-12}$(cm/ions). D'après l'équation 3.7 la section efficace d'endommagement obtenue est de $(122 \pm 13) nm^2$. Supposant que chaque ion crée une trace circulaire ($\sigma = \pi R^2$), le rayon effectif d'endommagement sera (6.2±0.6) nm.

Pour vérifier la validité de nos résultats nous allons calculer les mêmes paramètres à partir de l'évolution du pic situé à 1080 $cm^{-1}$. L'évolution de ce pic est montrée sur la figure 3.46.

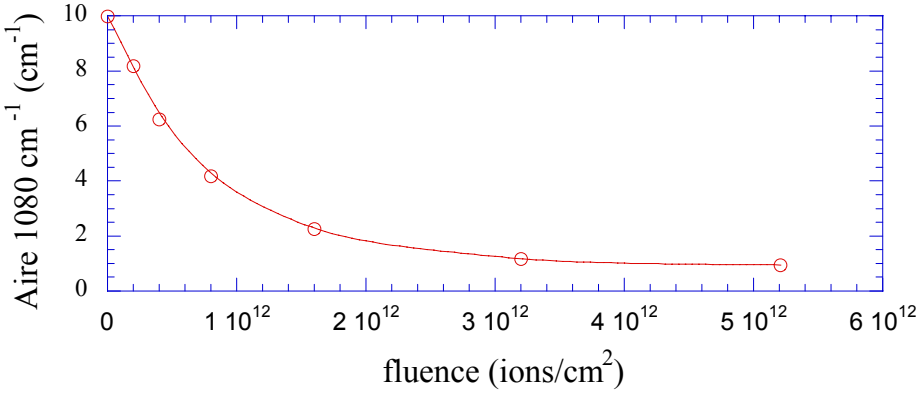



*Figure 3.46* : Diminution de l'aire de la bande d'absorption 1073 $cm^{-1}$ avec la fluence dans le cas du Pb (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = $5.2 \cdot 10^{12}$ ions/$cm^2$/s)

La grandeur qui sera ajustée par l'équation 3.7 est la diminution de l'aire du pic à 1080 $cm^{-1}$. La pente initiale est de $(12\pm2)\cdot10^{-12}$ (cm/ions). La section efficace obtenue de cette manière est de (129±13) $nm^2$ avec un rayon d'endommagement de (6.4±0.6) nm. Comme nous le voyons les deux résultats sont en bon accord.

Les grandeurs que nous allons comparer pour chaque irradiation (dans le cas des analyses IR avec la deuxième méthode) seront la section efficace et le rayon effectif d'endommagement, ainsi que la pente initiale obtenue à partir de l'évolution de l'aire du pic induit par irradiation.

## Comparaison des deux méthodes d'ajustement

Les résultats obtenus avec les deux méthodes d'ajustement sont différents. La figure 3.47 montre une comparaison entre les ajustements obtenus avec les deux méthodes pour le cas d'un échantillon vierge.

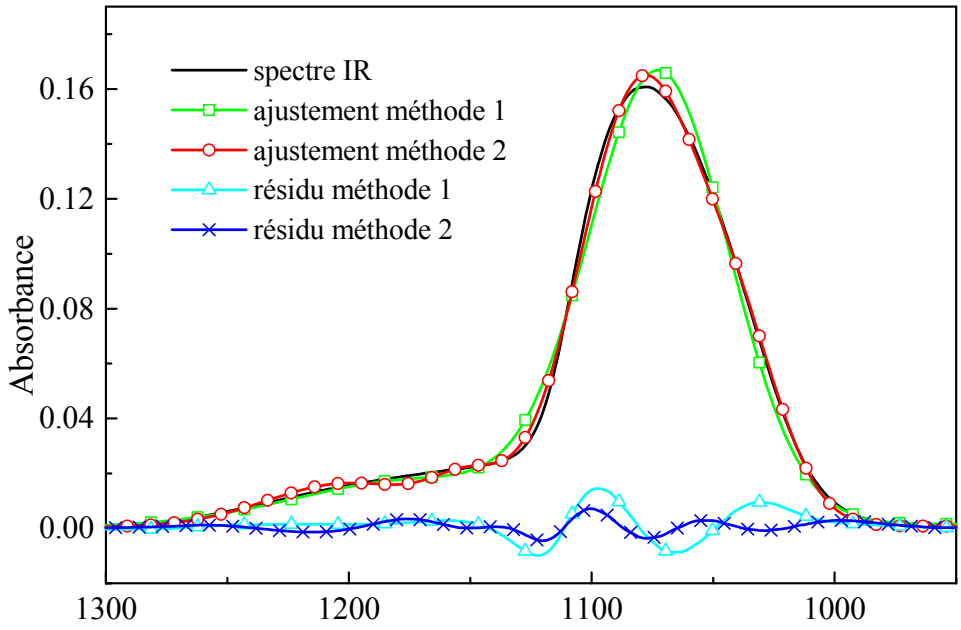



*Figure 3.47* : Comparaison entre les ajustements obtenus avec les deux méthodes pour le cas d'un échantillon vierge.

La deuxième méthode donne des résultats meilleurs au niveau de résidu. On peut rémarquer que l'ajustement avec la deuxième méthode s'approche plus de la position globale du pic TO3 situé vers 1078 $cm^{-1}$. Pourtant nous allons présenter aussi les résultats obtenus avec la première méthode qui vont nous permettre de faire des comparaisons avec des études déjà faites.

## 3.III.B.f. Sources d'erreurs dans les spectres IR

Les éléments qui ont posé des problèmes pour l'analyse des spectres sont :

1. problèmes de ligne de base (dus à la diffusion Mie dans le cas des échantillons poli une face)
2. les pollutions avec des gaz carboniques $CO_2$ ou $H_2O$
3. les interférences dues au substrat de silicium

La résolution de ces problèmes a été faite comme suit :

1. des corrections de ligne de base sur les spectres correspondant à la couche irradiée de a-$SiO_2$, ainsi que à la couche vierge
2. les interférences ont été éliminées par des procédés numériques
3. les bandes d'absorption du $CO_2$ ou $H_2O$ étant dans des zones qui ne gênent pas l'analyse de nos spectres aucune correction n'a été faite.

## 3.III.C. Spectroscopie ellipsométrique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique, non perturbatrice, non destructive, et non contaminatrice. L'origine de cette appellation est liée à l'état de polarisation le plus général de la lumière: elliptique.

Dans ce paragraphe nous allons brièvement décrire le principe de cette technique ainsi que le montage que nous avons utilisé pour nos mesures.

## 3.III.C.a. Principe de la méthode ellipsométrique

L'ellipsométrie est basée sur mesure de la modification de l'état de polarisation de la lumière après réflexion/réfraction sur une surface. En effet l'état de polarisation d'une onde incidente change, suite à l'interaction avec la surface l'échantillon étudié.

Nous allons considérer la lumière incidente à l'interface entre deux milieux optiques isotropes. On définit le plan d'incidence comme le plan formé par la direction de propagation de la lumière et la normale à la surface de réflexion. Par la suite les indices p et s correspondent aux composantes des champs électriques parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

L'effet de la réflexion/réfraction consiste en un changement de la différence de phase et du rapport d'amplitudes des composantes p et s –voir figure 3.48.

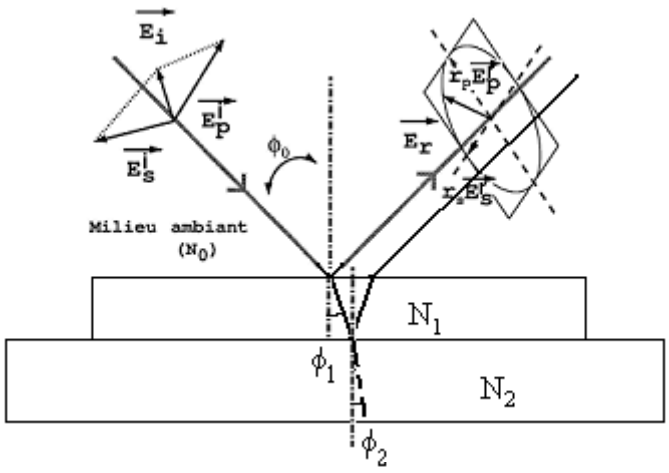



*Figure 3.48* : Trajet et modification de la polarisation de la lumière lors de la réflexion sur l'échantillon. $\vec{E}_i$ et $\vec{E}_r$ sont les champs électriques des ondes incidentes et réfléchies, respectivement. (les indices p et s correspondent aux parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, respectivement).

Plus précisément, une expérience d'ellipsométrie mesure les coefficients de Fresnel $r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}$ et $r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}$ pour les deux types de composantes. On calcule alors le coefficient ρ de la manière suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tg\Psi \exp(i\Delta)$$

Les paramètres $\psi$ et $\Delta$ s'appellent les angles ellipsométriques.

Dans un cas simple, comme le notre ($SiO_2$/Si), le rapport $\rho$ s'écrit comme suit [Charvet 1999]:

$$\rho = t\,g\Psi \exp(j\Delta) = \frac{r_{p,01} + r_{p,12}\exp(-2j\beta)}{1 + r_{p,01}\cdot r_{p,12}\exp(-2j\beta)} \cdot \frac{1 + r_{s,01}\cdot r_{s,12}\exp(-2j\beta)}{r_{s,01} + r_{s,12}\exp(-2j\beta)}$$

où $r_{p,ij}$ et $r_{s,ij}$ sont les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire de Fresnel des dioptres plan i/j et $\beta = 2\pi(d_1/\lambda)N_1\cos\phi_0$ est un facteur de phase qui dépend de la longueur d'onde $\lambda$, de l'indice de réfraction du film $N_1$, de son épaisseur $d_1$, de l'angle d'incidence $\phi_0$ du faisceau à l'interface film/substrat.

Comme, les angles $\psi$ et $\Delta$, sont directement mesurés par l'ellipsométrie, il est possible, à partir de cette équation, d'estimer l'épaisseur de nos films.

## 3.III.C.b. Instrumentation ellipsométrique

Actuellement, sur le marché, on trouve plusieurs types d'ellipsomètres (adaptés à la mesure sur des couches minces). Tous les montages ont comme principe d'envoyer sur la surface d'un échantillon de la lumière dans un état de polarisation connu, et ainsi d'analyser la modification de l'état de polarisation. Cela veut dire que les ellipsomètres sont prévus avec un polariseur d'entrée et un analyseur de sortie.

Parmi les ellipsomètres connus, on rappelle ceux à méthode de zéro et à modulation de phase. Les ellipsomètres à modulation de phase mesurent les paramètres $\Psi$ et $\Delta$ à l'aide des harmoniques du signal photométrique émergent (à l'aide des phases et des amplitudes du signal de sortie). Ce type d'ellipsomètre produit la lumière polarisée de manière différente ;

- Polariseur ou analyseur tournant avec lame quart d'onde mobile
- Modulateur photoélastique
- Biréfringent tournant

Nous avons utilisé l'ellipsomètre existant dans le laboratoire LERMAT de Caen. C'est un appareil UVISEL Jobin – Yvon à modulateur photoélastique, dont l'intervalle de mesure

spectrale s'étale de 1.5 à 5 eV. L'angle d'incidencee a été fixe a 66.2°. Ce type d'appareil permet d'éviter les perturbations par les bruits habituels d'un laboratoire, la fréquence de modulation étant fixée a 50KHz.

Le fonctionnement et les composants d'un tel ellipsomètre sont illustrés dans la figure 3.49.

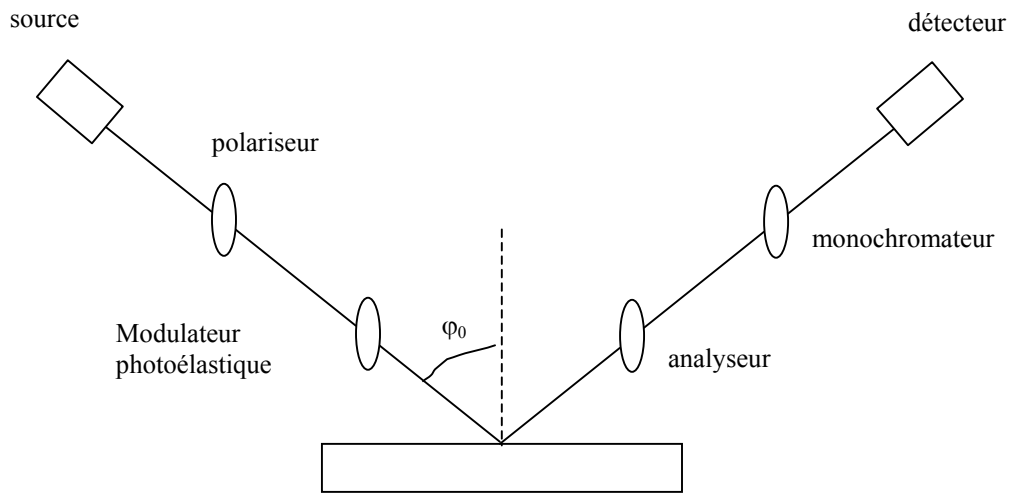



*Figure 3.49* : Le schéma de l'ellipsomètre a modulateur photo élastique (LERMAT)

Les composantes de cet ellipsomètre sont :

- Source lumineuse non polarisée (lampe Xénon)
- Polariseur
- Barreau modulateur rendu biréfringent en lui appliquant une tension, permettant d'introduire un déphasage variable dans le temps entre les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique de la lumière
- Echantillons sur lequel se fait la réflexion de la lumière (incidente a l'angle $\Phi_0$). Cette réflexion change l'état de polarisation de la lumière
- Analyseur
- Système de détection du signal

La détection du signal sortant de l'ellipsomètre est réalisée par un monochromateur tournant et un photomultiplicateur pour l'acquisition de spectres en énergie. L'ensemble est suivi d'un dispositif de traitement du signal (transformée de Fourier rapide).

Polariseur, analyseur et modulateur sont fixes lors de la mesure, mais leur angle par rapport au plan d'incidence est modifiable de façon à obtenir plusieurs configurations pour la collecte du spectre.

## 3.III.C.c. Mesures ellipsométriques

L'ellipsométrie a été utilisé pour mesurer les épaisseurs des couches des a-$SiO_2$ ainsi que pour estimer la vitesse d'attaque chimique dans la partie vierge.

Les valeurs obtenues pour les épaisseurs de nos couches sont données dans le tableau 3.2. Avec L nous avons noté l'épaisseur de la couche de a-$SiO_2$ donnée par le fabricant et $L_{ellip}$ est l'épaisseur que nous avons mesuré à l'aide de l'ellipsométrie.

| L (nm) | $L_{ellip}$ (nm) |
|---|---|
| 4.5 | 5.0 |
| 10 | 10.8 |
| 20 | 22.0 |
| 100 | 101.2 |

*Tableau 3.2* : Epaisseur des couches de a-$SiO_2$ utilisés pour différentes irradiations

## 3.III.D. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et von Ardenne et développée par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin d'électrons (accélérés de 1 à 30 kV) qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

La formation d'une image MEB dépende des interactions qui peuvent avoir lieu entre les électrons envoyés et la cible. Ces interactions peuvent être les suivantes :

1. les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents

2. les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie très faible (< 50 eV) Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Dans notre cas c'est la détection des électrons secondaires qui a été utilisé pour former les images. Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.
3. les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions spéciales d'ultravide
4. les photons visibles (cathodoluminescence) spécifique de certains matériaux ou impuretés
5. les photons X

La figure 3.50 montre les différentes particules émergentes qui peuvent être produites par l'interaction électron – matière.

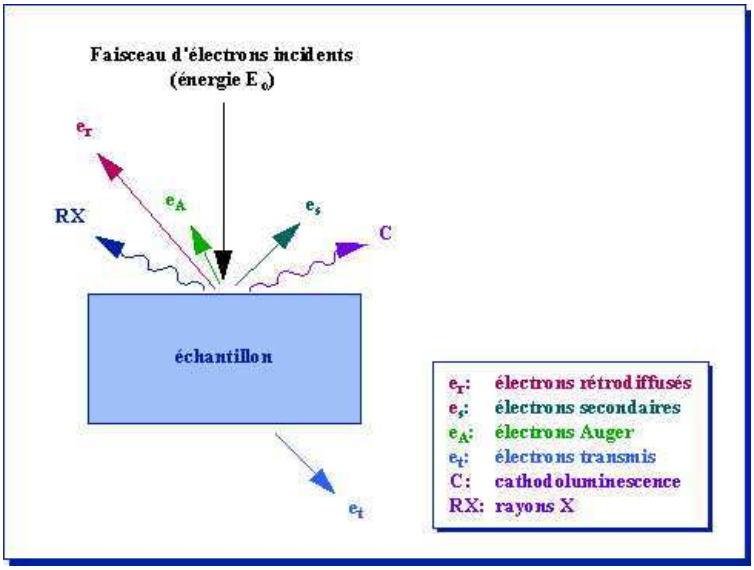



*Figure 3.50* : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Les électrons accélérés pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons

secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).
Pour être détectés, les électrons doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des électrons.
Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage existant dans le Laboratoire LAMIP (Philips) de Caen. La formation de l'image est basée sur la détection des électrons secondaires.

## 3.III.D.α. - Préparation des échantillons. Le FIB

Pour étudier notre échantillon en section avec le microscope électronique à balayage, il a été préalablement préparé (dans le laboratoire LAMIP-Philips de Caen) à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB).

Le FIB (FEI 200XP) utilise un faisceau d'ions gallium qui permet soit de déterminer la topographie d'un échantillon, soit de le graver de manière très localisée. Il faut cependant noter qu'il s'agit d'une méthode d'analyse "destructive". Le balayage du faisceau d'une part entraîne l'érosion d'une couche superficielle (dont l'épaisseur dépend de la taille du faisceau) et d'autre part s'accompagne d'implantation d'ions gallium à la surface de l'échantillon.

Les principales applications sont l'analyse de défaillance en micro-électronique, la modification de circuits, la réparation des masques et la préparation des échantillons en vue de l'analyse en microscopie électronique (cross-section ou préparation de lamelles TEM). Les modifications de circuits utilisent les possibilités de gravure et de dépôt dans le FIB. Un des avantages est que le FIB permet de localiser la modification ou la préparation de la cross-section au $1/10^{ème}$ de micron près. Pour cela, on utilise ses possibilités de visualisation en parallèle de la gravure.

La figure 3.51 ci-dessous montre les mécanismes élémentaires mis en jeu.

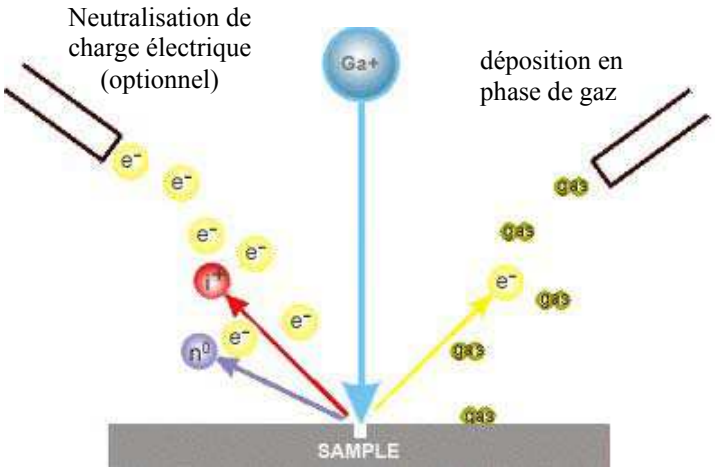



*Figure 3.51* : Interaction des ions $Ga^*$ avec l'échantillon.

Quand les ions primaires de gallium, accélérés à 30kV, viennent frapper la surface de l'échantillon à analyser, des électrons secondaires, des atomes neutres, et des ions secondaires $i^+$ ou $i^-$ sont éjectés de la surface. Les électrons secondaires sont sélectivement collectés pour former une image de la surface. Le contraste sera essentiellement fonction de la topographie et de la nature (isolante ou conductrice de la zone).

Le degré d'endommagement créé à la surface de l'échantillon dépend de l'intensité du faisceau d'ions $Ga^*$. Pour des courants faibles (de l'ordre du pA), très peu d'atomes sont arrachés : Le FIB fonctionne alors en mode image. Pour des courants plus élevés (de 350 pA à 11 nA) , il fonctionne en mode gravure (milling).

On peut aussi injecter différents types de gaz afin de permettre, soit une gravure plus facile du matériau (Gas Assisted Etching), soit un dépôt de métal (Pt) ou d'isolant (Selective deposition). Ces deux phénomènes sont basés sur l'interaction de nature chimique entre le gaz injecté et le faisceau d'ions incidents.

La difficulté de la préparation de nos échantillons, liée à la faible dimension des trous à caractériser, se situait à deux niveaux : d'une part, par le repérage préalable des trous à étudier et d'autre part pour la protection maximale de l'état de surface. Il était absolument fondamental que la méthode de préparation de la "cross-section" dans le FIB ne détériore pas le profil des trous. Le repérage est effectué avec un microscope optique (grossissement 100 x 10). La protection de l'échantillon a été réalisée en deux temps : d'abord un dépôt d'Au-Pd d'une épaisseur de l'ordre de 0.03 µm réalisé dans un évaporateur classique pour échantillons de microscopie électronique à balayage ; puis une fois dans le FIB, un dépôt supplémentaire de Pt-C, réalisé tout d'abord avec un très faible courant (4pA) qui sera augmenté progressivement (4pA – 11pA – 70pA – 150 pA - 1nA) afin de limiter l'épaisseur de la

couche érodée par les ions gallium mais ne conduisant pas à des temps de dépôt trop élevés (de l'ordre de 30 min). Le dernier dépôt de Pd – C correspond à un barre de protection d'une épaisseur de environ 1.5 nm.

La figure 3.52 nous montre une image optique de la cross-section, donc vue du dessus. On peut distinguer plusieurs zones. L'aspect granuleux vient des dépôts successifs de Pt + C.

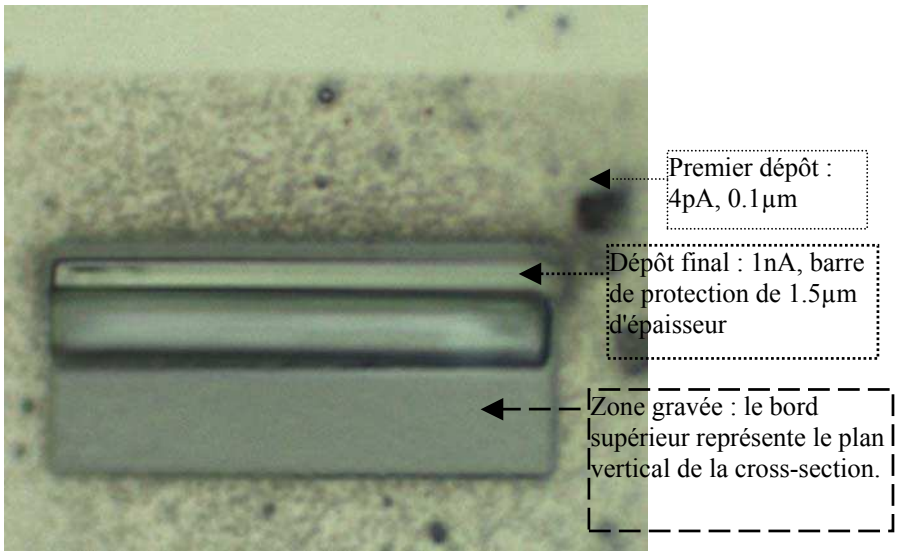



*Figure 3.52* : Image optique de la cross-section, vue du dessus

Une image typique MEB en section, d'un échantillon ainsi préparé, est présentée dans la figure 3.53. Les niveaux de gris les plus clairs correspondent à des endroits qui ont éjecté un grand nombre d'électrons (métalliques). L'angle entre le faisceau d'électrons et la section de l'échantillon est de 52°.

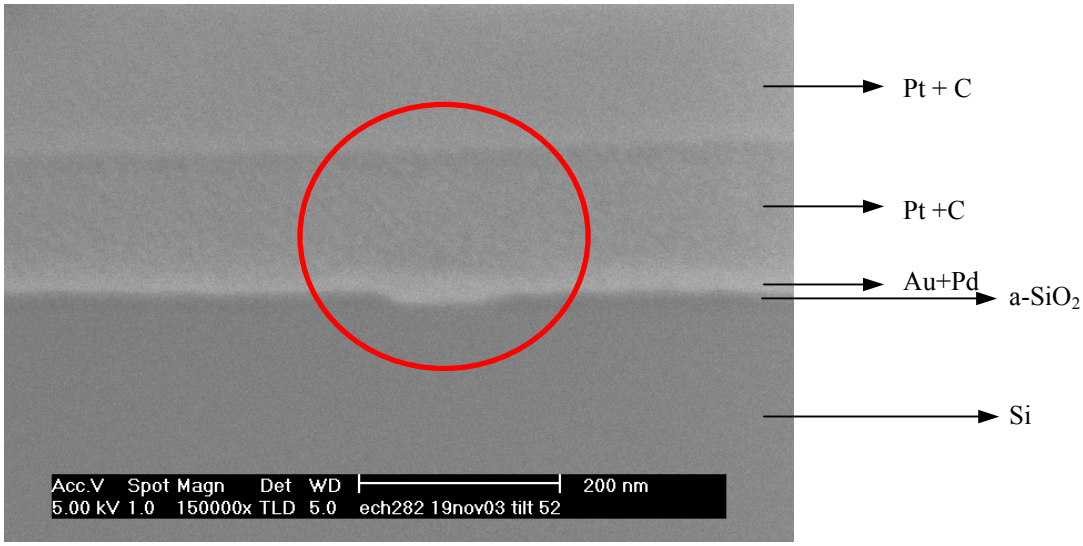



*Figure 3.53* : Image MEB d'un échantillon a-$SiO_2$/Si soumis à une irradiation avec des ions Pb (E = 5MeV/u) ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) soumis à une attaque chimique avec du HF (4.4 % concentration volumique) à 40°C, pendant 35 sec

Par les niveaux de gris il est possible de déterminer les matériaux possédant des compositions chimiques différentes. Ainsi on remarque les deux couches de mélange Pt +C (les deux couches les plus claires en haut de l'image), la couche fine de mélange Au+Pd, la couche de a-$SiO_2$ (la plus mince et la moins clair), et le substrat de silicium (la couche en bas). A partir de l'échelle présentée sur cette image il est possible de déterminer des distances entre différents points de l'échantillon. On observe en section la forme du trou formé par attaque chimique, un trapèze. En bas de ce trapèze on observe une couche très fine de a-$SiO_2$, qui correspond à l'oxyde natif qui se forme après l'attaque chimique du fait que l'acide fluorhydrique arrive à toucher le silicium. Les analyse MEB montrent bien que l'acide fluorhydrique ait touché le substrat de silicium.

Les dimensions des trous déterminées à partir de cette image sont :

D = 141 nm
p = 26 nm
w = 68 nm

Des comparaisons avec les résultats AFM seront faites dans le chapitre IV.

# Bibliographie chapitre 3

**[Awazu 2000]** K. Awazu, S.Ishii, K. Shima, S. Roorda, J.L. Brebner, Phys. Rev. B, 62 (2000) 3689

**[Berreman 1963]** D. W. Berreman Phys. Rev. 130 (1963) 2193

**[Binnig 1986]** G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 9 (1986) 930

**[Brodsky 1977]** M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, Phys. Rev. B, 16 (1977) 3833

**[Busch 1922]** M. C. Busch, A. Slaoui, P. Siffert, E. Dooryhee, M. Toulemonde, J. Appl. Phys. 71 (1992) 2596

**[Charvet 1999]** S. Charvet, Thèse de l'Université de Caen (1999)

**[Devine 2000]** R. A. B. Devine, J. P. Duraud, E. Dooryhée, Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide, (Juhn Wiley & Sons, Ltd., London, 2000)

**[Kirk 1988]** C. T. Kirk Phys. Rev B 38 (1988) 1255

**[Kittel 1983]** C. Kittel, Physique de l'état solide, 5-ième édition, DUNOD, Paris (1983)

**[Galeener 1979]** Fransk L. Galeener Phys. Rev B 19 (1979) 4292

**[Khalfaoui 2003]** N. Khalfaoui, Thèse de l'Université de Caen (2003)

**[McMillan 1998]** Paul McMillan, The Physics and Technology of Amorphous $SiO_2$, edité par Roderick A. B. Devine, Plenum Press, New York and London (1998)

**[Mie 1908]** G. Mie , Ann.Phys.(Leipzig) , 25 , (1908) 377

**[Odin 1994]** C. Odin, J. P. Aimé, Z. El kaakour, T. Bouhacine, Surface science 317 (1994) 321

**[Peierls 1956]** R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids (Clarendon Press, Oxford 1956) pag. 54

**[Primak 1953]** W. Primak, L. H. Fuchs, P. Day, Phys Rev. 92 (1953), 1064

**[Toulemonde 1989]** M.Toulemonde, J.Dural, G.Nouet, P.Mary, J.F.Hamet, M.F.Beaufort, J.C.Desoyer, C.Blanchard, J.Auleytner, Phys. Sta. Sol. (a) 114 (1989) 467

**[Vesenka 1993]** J. Vesenka, S. Manne, R. Giberson, T. Marsh, E. Henderson, Biophysical Journal, 65 (1993) 992

*Chapitre 4*

# Irradiation du a-$SiO_2$/Si
# Résultats expérimentaux. Discussions.

# Introduction

Des échantillons a-$SiO_2$/Si ont été irradiés dans le domaine des excitations électroniques. Ce chapitre présente les paramètres des irradiations et les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation.

# 4.I. – La microscopie à force atomique. Résultats expérimentaux.

Nous avons irradié des échantillons de a-$SiO_2$/Si avec des ions rapides dans une gamme de pertes d'énergie de 1 à 27 keV/nm. Pour les irradiations avec des échantillons ayant une épaisseur de 100 nm, deux plaquettes (obtenues par la méthode Czochralski) ont été utilisées. L'appartenance à la première ou à la deuxième plaquette d'un échantillon est indiquée dans le titre de chaque sous-chapitre par un I (première plaquette) ou un II (deuxième plaquette).

Suite à l'irradiation, des modifications peuvent être induites en surface. Comme nous l'avons dit dans le chapitre 3.II.A.c. les bosses détectées en surface après irradiation ont été ajustées avec des gaussiennes, à l'aide d'un logiciel adapté fait par Serge Bouffard. Les résultats qui seront présentés dans ce chapitre, concernent des images AFM bidimensionnelles après l'irradiation avec différents ions en incidence normale (90° par rapport à la surface). Pour la première fois, nous rapportons des bosses créées par irradiations dans le domaine des pertes d'énergie électronique à la surface des échantillons de ce type. Nous présentons la distribution des diamètres (d), la distribution des hauteurs de ces bosses (h) ainsi que l'efficacité de création des structures en surface ($\eta$). Les résultats seront présentés dans l'ordre décroissant du pouvoir d'arrêt électronique. Notons que, pendant toutes les irradiations le flux a été maintenu autour de la valeur $5 \cdot 10^7$ ions$\cdot$cm$^{-2}\cdot$s$^{-1}$ afin d'irradier l'échantillon d'une façon homogène.

## 4.I.A. Irradiation avec des ions uranium (plaquette I)

La figure 4.1 représente l'image d'un échantillon irradié avec des ions U dont les caractéristiques sont données dans le tableau 4.1. Le temps écoulé entre l'irradiation et l'analyse est de 1 mois.

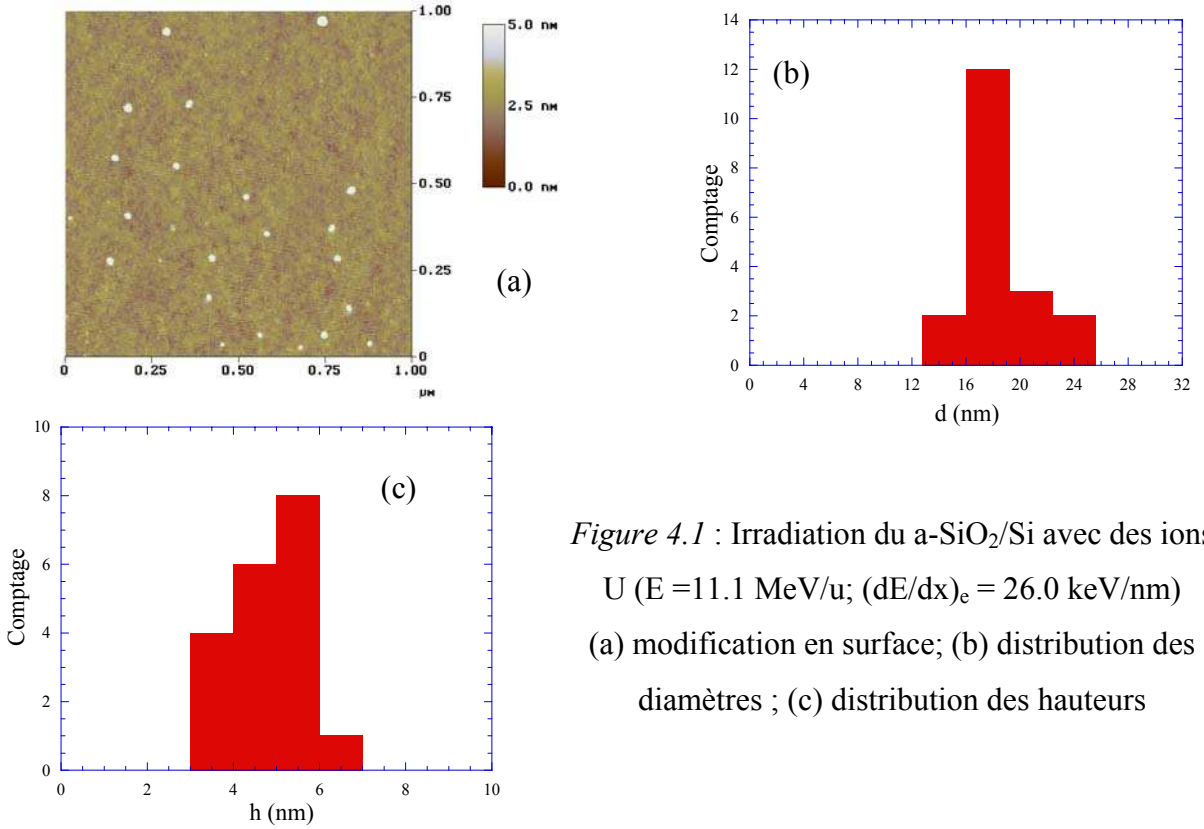



*Figure 4.1* : Irradiation du a-$SiO_2$/Si avec des ions U (E =11.1 MeV/u; $(dE/dx)_e$ = 26.0 keV/nm) (a) modification en surface; (b) distribution des diamètres ; (c) distribution des hauteurs

Les paramètres de l'irradiation avec des ions uranium ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.1.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (µm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{238}$U | 11.1 | **26.0** | 115 | $5 \cdot 10^9$ | **100** | 19.0±4.8 | 4.2±1.5 | 0.48±0.15 | 9 |

*Tableau 4.1* : Paramètres des irradiations avec des ions uranium et les résultats AFM

Les résultats présentés dans ce tableau représentent la moyenne de 9 images AFM de 1x1µm$^2$. Le nombre d'images AFM enregistrées est donné dans la dernière colonne du

tableau. Le tableau 4.2 présente les résultats des diamètres et des hauteurs, obtenus pour chacune de ces images. Toutes les traces étant circulaires il n'y a pas eu de superposition de traces.

| Image | d (nm) | h (nm) |
|---|---|---|
| 1 | 27.3±3.5 | 5.3±0.9 |
| 2 | 26.1±4.5 | 3.8±1.3 |
| 3 | 23.5±3.3 | 6.7±1.7 |
| 4 | 19.5±2.8 | 4.1±1.5 |
| 5 | 19.7±2.8 | 4.9±1.6 |
| 6 | 17.2±3.5 | 3.6±0.9 |
| 7 | 18.3±2.4 | 4.8±0.9 |
| 8 | 16.7±1.9 | 5.1±1.0 |
| 9 | 14.8±2.1 | 3.4±0.9 |

*Tableau 4.2* : Diamètre et hauteur pour chaque image AFM prise dans le cas de l'irradiation avec des ions U

Les erreurs présentées dans ce tableau ne sont pas les erreurs sur la mesure AFM, masi la largeur à mi-hauteur de la gaussienne avec laquelle les distributions statistiques ont été ajustées. Les résultats seront donnés de la même manière pour les irradiations suivantes. Ainsi la moyenne sur ces images est : d = (19.0±4.8) nm et h = (4.2±1.5) nm.

## 4.I.B. Irradiation avec des ions plomb (plaquette I)

Des irradiations avec des ions Pb ont été faites pour étudier l'effet du pouvoir d'arrêt électronique (tableau 4.3). Les effets induits par l'irradiation sont similaires à ceux induits par l'irradiation avec des ions U.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (µm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{208}$Pb 1 | 0.6 | **16.4** | 13.0 | $5\cdot10^9$ | 100 | 17.7±3.5 | 2.0±0.5 | 0.33±0.11 | 12 |
| 2 | 2.0 | **23.4** | 27.0 | $5\cdot10^9$ | 100 | 13.5±2.8 | 1.8±0.4 | 0.68±0.08 | 3 |
| 3 | 5.0 | **24.3** | 51.2 | $1\cdot10^{10}$ | 100 | 13.1±1.9 | 3.3±0.7 | 0.55±0.13 | 7 |

*Tableau 4.3* : Paramètres des irradiations avec des ions plomb et les résultats AFM : effet du pouvoir d'arrêt électronique

Dans le cas des irradiations avec du plomb à une énergie moyenne de 2 MeV/u, nous avons également étudié l'effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur les dimensions des structures en surface (figure 4.2). Il est possible d'observer sur cette figure une légère évolution des dimensions des bosses en surface suivant l'épaisseur de la couche de silice.

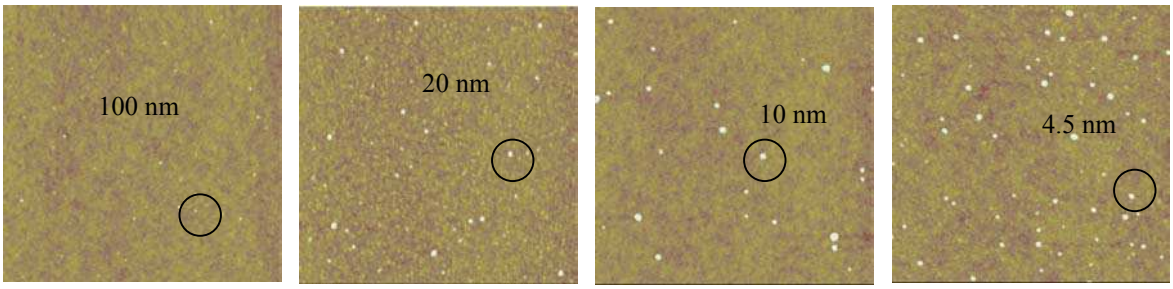



*Figure 4.2* : Irradiation du a-$SiO_2$/Si avec des ions Pb (E =2.0 MeV/u; $(dE/dx)_e$ = 23.4 keV/nm). Evolution des structures en surface (1 x 1$\mu m^2$) en fonction de l'épaisseur de la couche de silice (l'échelle de gris est identique - 5 nm)

Les caractéristiques de ces structures sont données dans le tableau 4.4.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (μm) | F (ion·$cm^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{208}Pb$ 2 | 2.0 | 23.4 | 27.0 | $5 \cdot 10^9$ | **100** | 13.5±2. | 1.8±0.37 | 0.68±0.08 | 3 |
| 4 | 2.0 | 23.4 | 27.0 | $5 \cdot 10^9$ | **20** | 15.1±0.8 | 2.3±0.7 | 0.42±0.14 | 6 |
| 5 | 2.0 | 23.4 | 27.0 | $5 \cdot 10^9$ | **10** | 19.3±1.2 | 3.7±1.3 | 0.38±0.06 | 11 |
| 6 | 2.0 | 23.4 | 27.0 | $5 \cdot 10^9$ | **4.5** | 17.5±1.1 | 3.8±0.9 | 0.96±0.22 | 9 |

*Tableau 4.4* : Paramètres des irradiations avec des ions plomb et les résultats AFM : effet de l'épaisseur de la couche de a-$SiO_2$

Les temps écoulés entre l'irradiation et la mesure AFM sont :

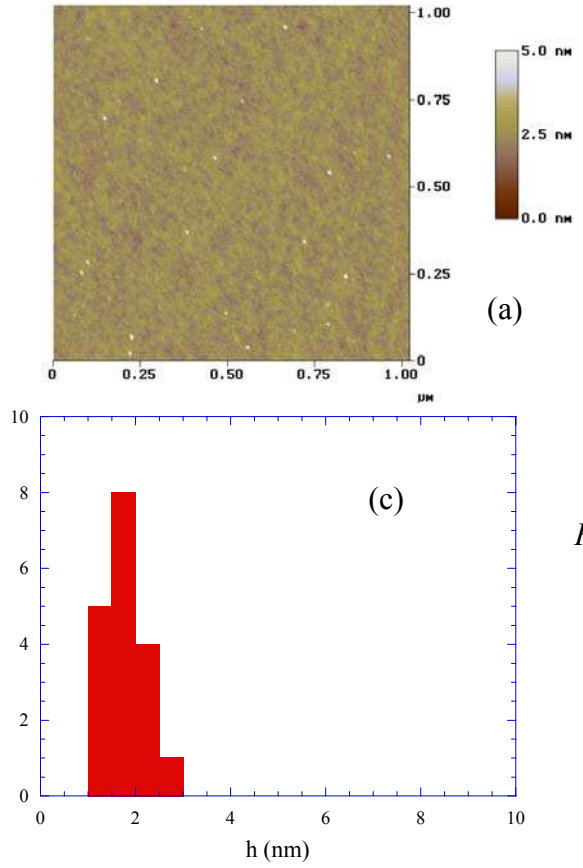
(a) échantillon **1, 2, 3, 4, 5** – 6 mois

(b) échantillon **6** – 2 mois

## 4.I.C. Irradiation avec des ions or (plaquette I)

Dans le cas de l'or, deux épaisseurs différentes de a-$SiO_2$ ont été irradiées afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les dimensions des bosses en surfaces induites par l'irradiation.

Les images 4.3.a., 4.3.b. et 4.3.c. (figure 4.3) montrent les modifications en surface du a-$SiO_2$ (100 nm) /Si après l'irradiation avec des ions or de 1.3 MeV/u à une perte d'énergie électronique de 20.5 keV/nm et la distribution des diamètres et des hauteurs pour une seule image AFM.



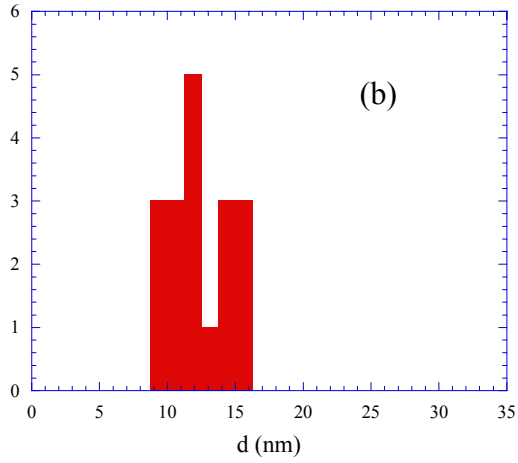




*Figure 4.3* : Irradiation du a-$SiO_2$ (100 nm)/Si avec des ions Au (E =1.3 MeV/u; $(dE/dx)_e$ = 20.5 keV/nm)
(a) modification en surface; (b) distribution des diamètres; (c) distribution des hauteurs

Les images 4.4.a., 4.4.b. et 4.4.c. (figure 4.4) montrent les modifications en surface du a-$SiO_2$ (4.5 nm) /Si après l'irradiation avec des ions or de 1.3 MeV/u à une perte d'énergie électronique de 20.5 keV/nm et la distribution des diamètres et des hauteurs pour une seule image AFM.

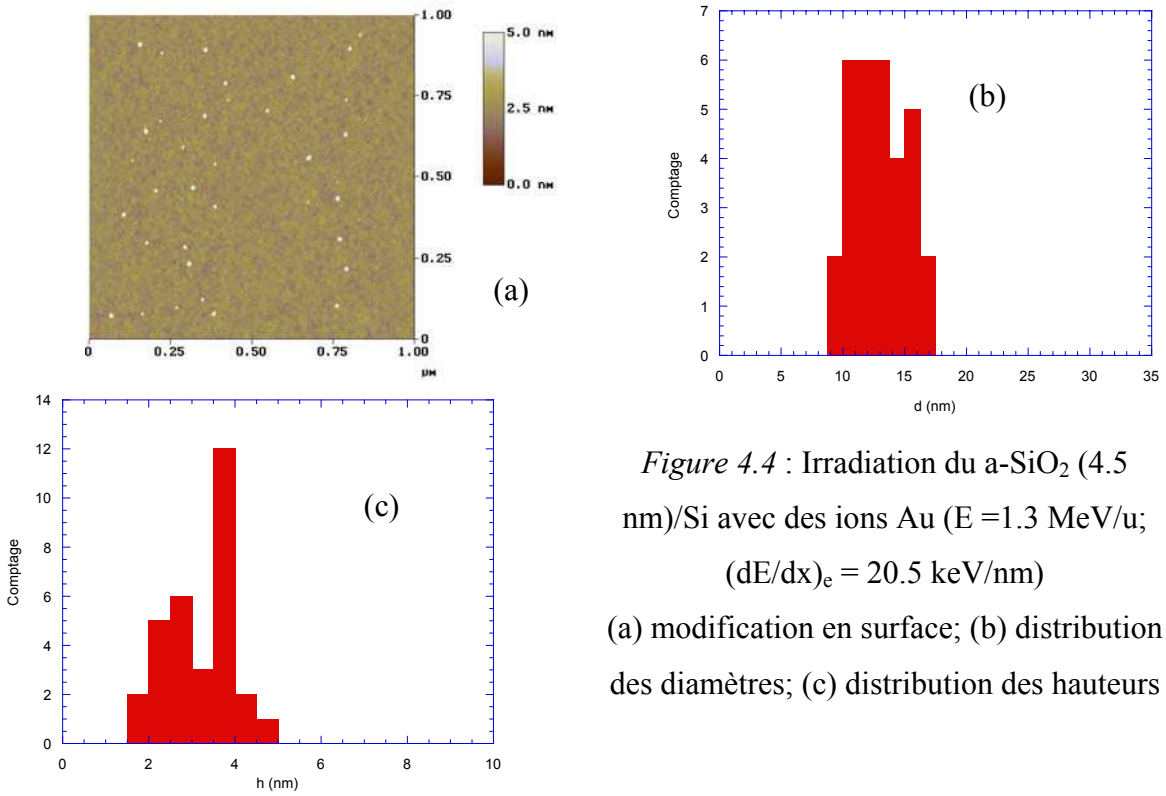



*Figure 4.4* : Irradiation du a-$SiO_2$ (4.5 nm)/Si avec des ions Au (E =1.3 MeV/u; $(dE/dx)_e$ = 20.5 keV/nm)
(a) modification en surface; (b) distribution des diamètres; (c) distribution des hauteurs

Les paramètres de l'irradiation avec des ions or ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.5.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (μm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{79}$Au | 1.3 | **20.5** | 20.4 | $1\cdot10^{10}$ | **100** | 11.6±2.9 | 2.0±0.6 | 0.22±0.06 | 10 |
| | 1.3 | **20.5** | 20.4 | $1\cdot10^{10}$ | **4.5** | 13.3±2.3 | 3.2±0.8 | 0.35±0.08 | 13 |

*Tableau 4.5* : Paramètres de l'irradiation avec des ions or et les résultats AFM

## 4.I.D. Irradiation avec des ions xénon (plaquette I)

Les images 4.5.a., 4.5.b. et 4.5.c. (figure 4.5)montrent les modifications en surface du a-$SiO_2$/Si après l'irradiation avec des ions xénon de 2.0 MeV/u à une perte d'énergie électronique de 16.0 keV/nm et les distributions des diamètres et des hauteurs sur toutes les images AFM que nous avons faites.

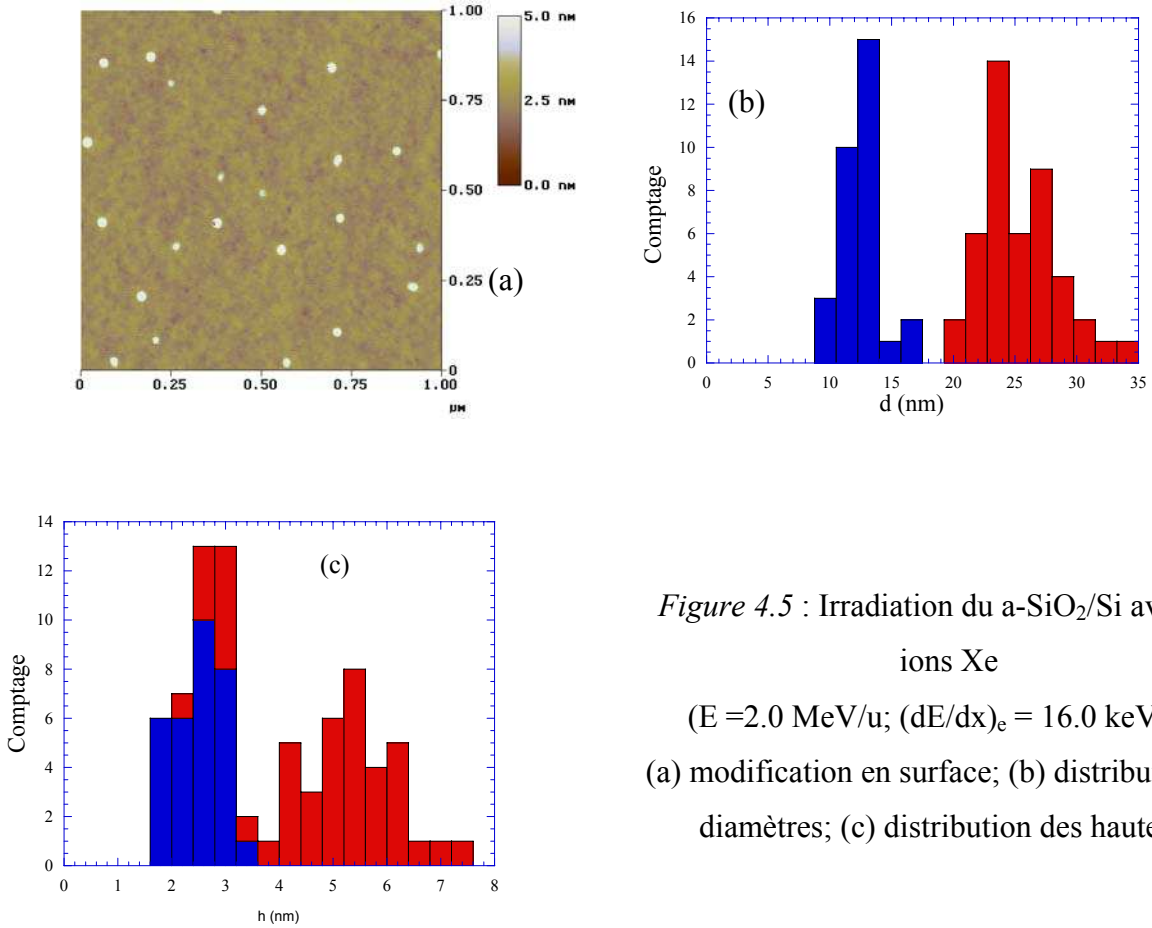



*Figure 4.5* : Irradiation du a-$SiO_2$/Si avec des ions Xe
(E =2.0 MeV/u; $(dE/dx)_e$ = 16.0 keV/nm)
(a) modification en surface; (b) distribution des diamètres; (c) distribution des hauteurs

Les paramètres de l'irradiation avec des ions xénon ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.6.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (µm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{129}$Xe | 5.0 | **15.3** | 48.7 | $5\cdot10^9$ | 100 | - | - | - | 20 |
| | 2.0 | **16.0** | 23.9 | $5\cdot10^9$ | 100 | 25.2±3.1 | 5.3±0.9 | 0.31±0.12 | 7 |
| | | | | | | 12.5±1.6 | 2.5±0.5 | | |

*Tableau 4.6* : Paramètres de l'irradiation avec des ions xénon et les résultats AFM

Il apparaît deux distributions sur les dimensions des structures en surface.
L'irradiation à une énergie de 5 MeV/nm n'induit pas de changements en surface.
Pour mieux comprendre pour quoi il y a deux distributions nous allons détailler les valeurs du diamètre et de la hauteur pour chaque image analysée (tableau 4.7).

| Image | d (nm) | h (nm) |
|---|---|---|
| 1 | 25.2±3.1 | 4.8±1.5 |
| 2 | 25.4±3.3 | 4.7±1.0 |
| 3 | 11.8 ±2.3 | 2.1±0.5 |
| 4 | 11.5±1.4 | 2.4±0.3 |
| 5 | 13.2±1.9 | 2.4±0.5 |
| 6 | 12.9±1.4 | 2.6±0.5 |
| 7 | 12.9±1.6 | 2.7±0.6 |

Tableau 4.7 : Diamètre et hauteur pour chaque image AFM prise dans le cas de l'irradiation avec des ions Xe à E = 2 MeV/u

Nous avons changé la pointe entre les images 2 et 3. Cela signifie que cette distribution double est liée à un effet de la pointe. Pour cela nous allons garder seulement les images qui sont prises avec la deuxième pointe AFM celles correspondant à la deuxième distribution.

## 4.I.E. Irradiation avec des ions iode (plaquette I)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions iode ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.8.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (μm) | F ($ion \cdot cm^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{53}I$ | 3.1 | **15.6** | 33.1 | $5 \cdot 10^9$ | 100 | - | - | - | 33 |

*Tableau 4.8* : Paramètres de l'irradiation avec des ions iode et les résultats AFM

Les irradiations avec des ions iode n'induisent pas de défaut en surface, susceptibles d'être détectés avec l'AFM. Les images AFM sont similaires à l'image de l'échantillon non irradié (figure 3.9 chapitre 3.II.A.c.).

## 4.I.F. Irradiation avec des ions étain (plaquette II)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions étain ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.9.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (µm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{112}$Sn | 5.5 | **13.6** | 47.9 | $7 \cdot 10^9$ | 100 | - | - | - | 12 |
| | 2.2 | **14.7** | 24.2 | $7 \cdot 10^9$ | 100 | - | - | - | 30 |

*Tableau 4.9* : Paramètres de l'irradiation avec des ions étain et les résultats AFM

Comme pour des ions I, les irradiations avec des ions Sn n'induisent pas de défauts en surface susceptibles d'être détectés avec l'AFM.

## 4.I.G. Irradiation avec des ions krypton (plaquette II)

Les images 4.6.a., 4.6.b. et 4.6.c. (figure 4.6) montrent les modifications en surface du a-$SiO_2$/Si après l'irradiation avec des ions krypton de 8.1 MeV/u à une perte d'énergie électronique de 8.0 keV/nm et les distributions des diamètres et des hauteurs pour cette dernière irradiation.

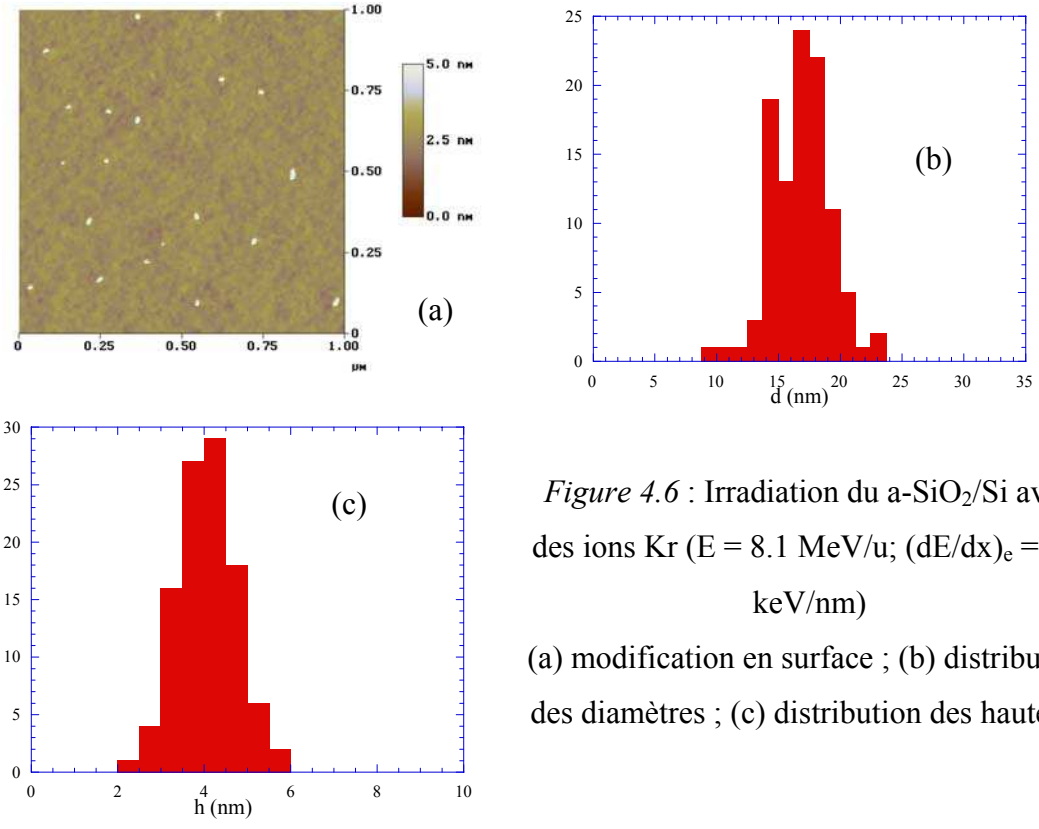



*Figure 4.6* : Irradiation du a-$SiO_2$/Si avec des ions Kr (E = 8.1 MeV/u; $(dE/dx)_e$ = 8.0 keV/nm)
(a) modification en surface ; (b) distribution des diamètres ; (c) distribution des hauteurs

La forme des traces n'étant pas circulaire nous allons pas prendre en compte ce résultat et nous l'attribuons à un artéfact de la méthode utilisée (AFM).

Les paramètres de l'irradiation avec des ions de krypton ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.10.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (µm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{78}$Kr | 3.3 | **10.0** | 32.0 | $5\cdot10^9$ | 100 | - | - | - | 6 |
| | 8.1 | **8.0** | 78.9 | $5\cdot10^9$ | 100 | 18.1±2.4 | 4.1±0.7 | 0.56± 0.05 | 5 |
| | 10.7 | **7.0** | 105.0 | $5\cdot10^9$ | 100 | - | - | - | 8 |

*Tableau 4.10* : Paramètres des irradiations avec des ions krypton et les résultats AFM

Les deux autres irradiations avec des ions krypton n'ont pas changé la surface de nos cibles.

## 4.I.H. Irradiation avec des ions nickel (plaquette II)

Les images 4.7.a, 4.7.b. et 4.7.c. montrent les modifications en surface du a-$SiO_2$/Si après l'irradiation avec des ions nickel de 2.0 MeV/u à une perte d'énergie électronique de 8.2 keV/nm et les distributions des diamètres et des hauteurs pour cette irradiation.

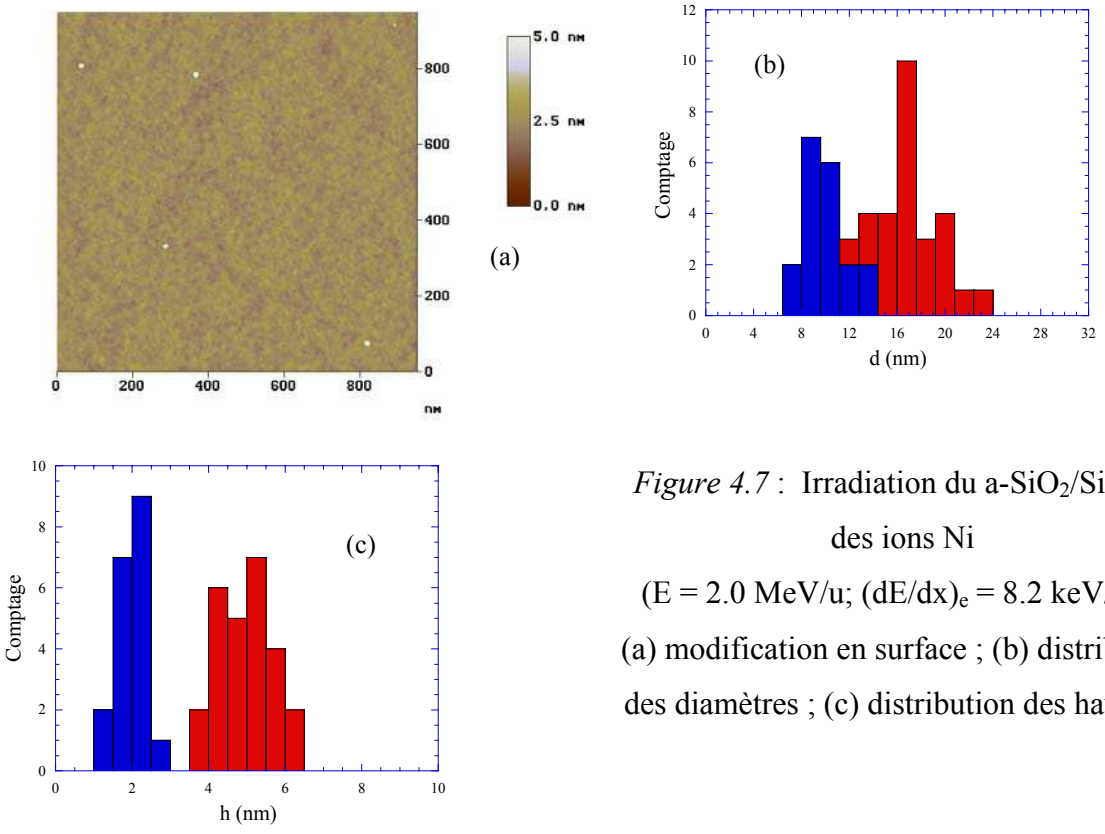



*Figure 4.7* : Irradiation du a-$SiO_2$/Si avec des ions Ni
(E = 2.0 MeV/u; $(dE/dx)_e$ = 8.2 keV/nm)
(a) modification en surface ; (b) distribution des diamètres ; (c) distribution des hauteurs

Comme il est montré dans la figure 4.7 les hauteurs et les diamètres sont distribués sur deux gaussiennes indépendantes. Dans la même image AFM il est possible de trouver des bosses qui correspondent à la première où à la deuxième distribution. Nous n'avons pas identifié la raison de ces deux distributions. Ce point sera éliminé de notre analyse.

L'irradiation à une énergie de 5 MeV/u n'induit pas de changement en surface.

Les paramètres de l'irradiation avec des ions de nickel ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.11.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (μm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{64}$Ni | 2.0 | **8.2** | 17.6 | $5\cdot10^9$ | 100 | 10.0±1.6 | 2.0±0.4 | 0.10± 0.05 | 13 |
| | | | | | | 17.2±2.5 | 5.0±0.7 | | |
| | 5.0 | **6.6** | 40.0 | $5\cdot10^9$ | 100 | | | 0 | 7 |

*Tableau 4.11* : Paramètres de l'irradiation avec des ions nickel et les résultats AFM

## 4.I.I. Irradiation avec des ions argon (plaquette II)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions d'argon ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.12.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (μm) | F (ion·cm$^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{36}$Ar | 5 | 3.4 | 44.3 | $5\cdot10^9$ | 100 | - | - | 0 | 16 |

*Tableau 4.12* : Paramètres de l'irradiation avec des ions argon et les résultats AFM

L'irradiation avec des ions argon n'induit pas de défauts en surface susceptibles d'être détectés avec l'AFM. Les images AFM sont similaires à l'image de l'échantillon non irradié.

## 4.I.J. Irradiation avec des ions oxygène (plaquette II)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions oxygène ainsi que les résultats AFM, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.13.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $R_p$ (µm) | F ($ion \cdot cm^{-2}$) | L (nm) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{18}O$ | 2 | 1.2 | 22.35 | $5 \cdot 10^9$ | 100 | - | - | 0 | 10 |

*Tableau 4.13* : Paramètres de l'irradiation avec des ions oxygène et les résultats AFM

L'image 4.8 montre l'image en surface du a-$SiO_2$/Si après l'irradiation avec des ions oxygène.

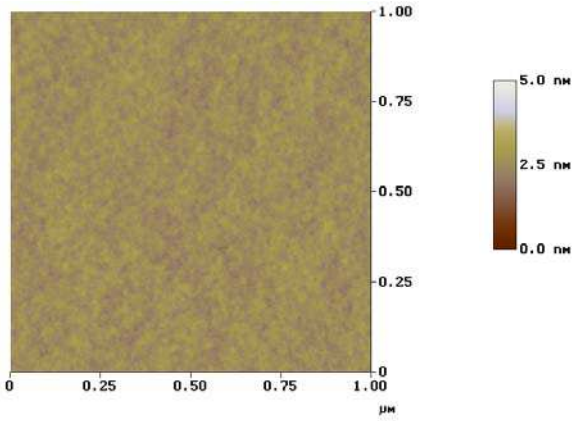



*Figure 4.8* : Irradiation du a-$SiO_2$/Si avec des ions oxygène

Les comparaisons avec l'échantillon non irradié seront faites par rapport à l'image 3.9 présentée dans le chapitre 3.II.A.c. L'irradiation avec des ions oxygène n'induit pas des défauts en surface susceptibles d'être détectés avec l'AFM.

# 4.II – La microscopie à force atomique. Analyse des résultats.

Dans ce chapitre nous allons discuter l'évolution des trois paramètres : l'efficacité de création des bosses en surface, la hauteur et le diamètre des bosses en fonction du pouvoir d'arrêt électronique de l'ion incident.

Dans le tableau récapitulatif suivant, nous avons regroupé les résultats AFM obtenus sur l'ensemble des irradiations effectuées sur des échantillons recouverts d'une couche d'oxyde de 100nm. Les résultats sont présentés dans l'ordre décroissant du pouvoir d'arrêt électronique.

| Ion | E (MeV/u) | **$(dE/dx)_e$ (keV/nm)** | F (ion·cm$^{-2}$) | d (nm) | h (nm) | η | Nombre d'images |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{238}$U | 11.1 | **26.0** | $5\cdot10^9$ | 19.0±4.8 | 4.2±1.5 | 0.48±0.15 | 9 |
| $^{208}$Pb | 5.0 | **24.3** | $1\cdot10^{10}$ | 13.1±1.9 | 3.3±0.7 | 0.55±0.13 | 7 |
| $^{208}$Pb | 2.0 | **23.4** | $5\cdot10^9$ | 13.5±2.8 | 1.8±0.4 | 0.68±0.08 | 3 |
| $^{79}$Au | 1.3 | **20.5** | $1\cdot10^{10}$ | 11.6±2.9 | 2.0±0.6 | 0.22±0.06 | 10 |
| $^{208}$Pb | 0.6 | **16.4** | $5\cdot10^9$ | 17.7±3.5 | 2.0±0.5 | 0.33±0.11 | 12 |
| $^{129}$Xe | 2.0 | **16.0** | $5\cdot10^9$ | 25.2±3.1 | 5.3±0.9 | 0.31±0.12 | 7 |
| | | | | 12.5±1.6 | 2.5±0.5 | | |
| $^{53}$I | 3.1 | **15.6** | $5\cdot10^9$ | - | - | - | 33 |
| $^{129}$Xe | 5.0 | **15.3** | $5\cdot10^9$ | - | - | - | 20 |
| $^{112}$Sn | 2.2 | **14.7** | $7\cdot10^9$ | - | - | - | 30 |
| $^{112}$Sn | 5.5 | **13.6** | $7\cdot10^9$ | - | - | - | 12 |
| $^{78}$Kr | 3.3 | **10.0** | $5\cdot10^9$ | - | - | - | 6 |
| $^{64}$Ni | 2.0 | **8.2** | $5\cdot10^9$ | 10.0±1.6 | 2.0±0.4 | 0.10± 0.05 | 13 |
| | | | | 17.2±2.5 | 5.0±0.7 | | |
| $^{78}$Kr | 8.1 | **8.0** | $5\cdot10^9$ | 18.1±2.4 | 4.1±0.7 | 0.56± 0.05 | |
| $^{78}$Kr | 10.7 | **7.0** | $5\cdot10^9$ | - | - | - | 8 |
| $^{64}$Ni | 5.0 | **6.6** | $5\cdot10^9$ | - | - | - | 7 |
| $^{36}$Ar | 5 | **3.4** | $5\cdot10^9$ | - | - | - | 16 |
| $^{18}$O | 2 | **1.2** | $5\cdot10^9$ | - | - | - | 10 |

*Tableau 4.14 :* Récapitulatif des résultats AFM obtenus sur l'ensemble des irradiations effectuées sur des échantillons recouverts d'une couche d'oxyde de 100nm

Nous avons exclu de l'analyse les résultats concernant les irradiations pour lesquelles nous avons obtenu une double distribution de diamètre ou de hauteur, c'est-à-dire les irradiations Xe (E = 2 MeV/u ; $(dE/dx)_e$= 16 keV/nm) et Ni (E = 2 MeV/u ; $(dE/dx)_e$= 8.2 keV/nm). De plus dans le cas de l'irradiation avec des ions Xe les couples des valeurs (D, h) ne sont pas en accord avec ce qui a été observé pour les ions U, Pb et Au. En effet les valeurs du diamètre (25.2±3.1) nm et de la hauteur (5.3±0.9) nm sont trop grandes pour la première distribution gaussienne. De plus les ions I (à un pouvoir similaire 15.6 keV/nm) n'induisent pas d'effet en surface.

Les résultats obtenus avec le Kr à une perte d'énergie électronique de 8 keV/nm et une énergie moyenne de 8.1 MeV/u ne sont pas cohérents avec l'effet de vitesse qui a été déjà vu dans les isolants [Meftah 1993] puisque si on observe un effet pour une énergie de 8.1 MeV/u

à une perte d'énergie électronique de 8 keV/nm, il faudrait observer un effet (donc des structures en surface) pour une énergie du faisceau de 3.3 MeV/u et une perte d'énergie électronique de 10 keV/nm. De plus, la hauteur ne correspond pas à la systématique de la diminution de h lorsque la perte d'énergie électronique diminue. Cette diminution de la hauteur a déjà été observée dans le $CaF_2$, $Al_2O_3$ et $Y_3Fe_5O_{12}$ [Khalfaoui 2003]. On rappelle que les formes des traces n'étant pas circulaires l'effet a été attribué à un artefact du de pointe AFM.

## 4.II.A. Efficacité de création des structures en surface pour une épaisseur d'oxyde de 100 nm

L'évolution de l'efficacité de création des structures en surface (η) sur les échantillons de **100 nm** a-$SiO_2$, suite aux irradiations aux ions lourds est présentée dans la figure 4.9.

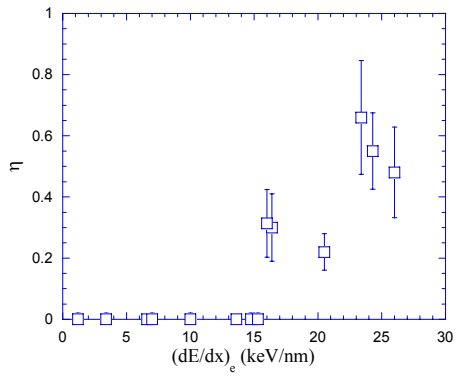



*Figure 4.9* : Efficacité de création des structures en surface en fonction du pouvoir d'arrêt électronique pour les échantillons a-$SiO_2$ (100nm)/Si

Le paramètre η prend des valeurs nulles pour une perte d'énergie électronique inférieure à 15 keV/nm. L'efficacité de création des structures en surface est de 20% autour de 17 keV/nm pour atteindre une valeur moyenne de 60% pour une perte d'énergie électronique de 25 keV/nm.

## 4.II.B. Hauteur des structures en surface dans le cas d'une couche d'oxyde de 100nm

La figure 4.10 montre l'évolution de la hauteur moyenne des structures en fonction de la perte d'énergie électronique.

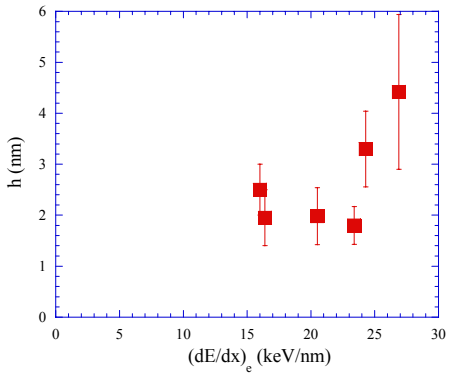



*Figure 4.10* : Evolution de la hauteur moyenne des structures en surface en fonction du pouvoir d'arrêt électronique pour les échantillons a-$SiO_2$ (100nm)/Si

Il semble que la hauteur diminue quand la perte d'énergie électronique diminue.

## 4.II.C. Diamètre des structures en surface dans le cas d'une couche d'oxyde de 100 nm

La figure 4.11 montre l'évolution du diamètre moyen des structures en fonction de la perte d'énergie électronique.

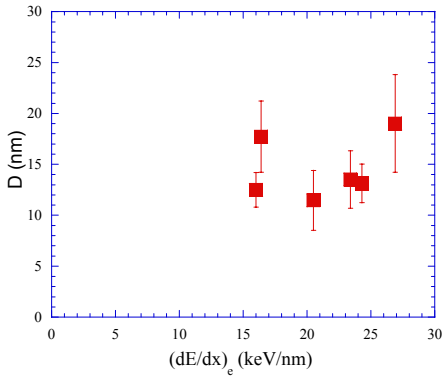



*Figure 4.11* : Evolution du diamètre moyen des structures en surface en fonction du pouvoir d'arrêt électronique pour les échantillons a-$SiO_2$ (100nm)/Si

Le diamètre moyen des bosses en surface reste constant aux erreurs expérimentales près. Les valeurs représentées dans cette image ne sont pas les dimensions réelles car elles sont influencées par le rayon de la pointe.

## 4.II.D. Evolution de la hauteur en fonction de l'épaisseur d'oxyde

Dans le cas des irradiations avec de l'or (1.3 MeV/u) et Pb (2 MeV/u) nous avons irradié, comme nous l'avons déjà mentionné, des échantillons avec différentes épaisseurs de a-$SiO_2$ dans les mêmes conditions. La figure 4.12 montre l'évolution de la hauteur moyenne des structures pour les échantillons irradiés avec des ions plomb.

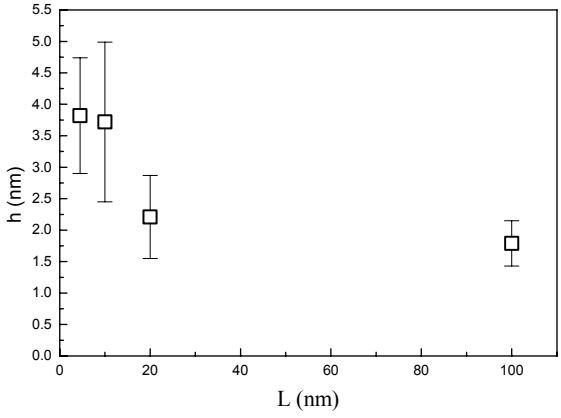



*Figure 4.12* Evolution de la hauteur moyenne des structures en surface en fonction de l'épaisseur de la couche a-$SiO_2$ ; (Pb: E = 2.0 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 23.4 keV/nm)

Aux erreurs expérimentales près, la hauteur des bosses reste constante. On note cependant une tendance à la diminution de la hauteur des structures avec l'augmentation de l'épaisseur.

La figure 4.13 montre l'évolution de la hauteur moyenne des structures pour les échantillons irradiés avec de l'or.

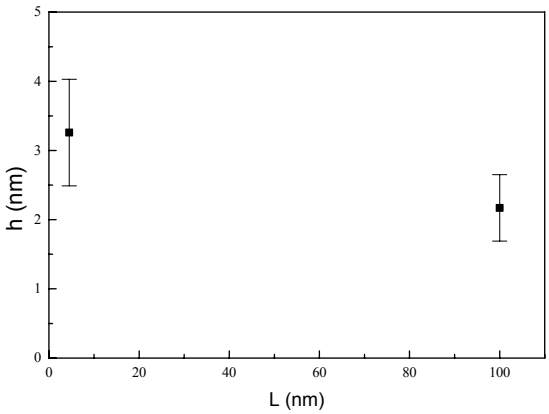



*Figure 4.13* Evolution de la hauteur moyenne des structures en surface en fonction de l'épaisseur de la couche a-$SiO_2$ (Au :E = 1.3 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 20.5 keV/nm)

Même si deux points ne sont pas suffisants pour conclure, il semble que l'évolution de la hauteur suit le même comportement que dans le cas des irradiations avec des ions Pb. Le même effet est observé: aux erreurs expérimentales près la hauteur des bosses varie peu. On note une tendance à la diminution de la hauteur des structures avec l'augmentation de l'épaisseur.

# 4.III – La spectroscopie infrarouge. Résultats expérimentaux.

Nous avons irradié des échantillons a-$SiO_2$/Si avec des ions rapides dans une gamme de pertes d'énergie de 0.7 à 25 keV/nm. Comme nous l'avons signalé plus haut deux types d'échantillons ont été utilisés : polis une face et polis deux faces. Nous en présenterons les résultats deux paragraphes séparés.

Pour chaque irradiation l'évolution de l'absorbance a été suivie en fonction de la fluence d'irradiation. Le flux a varié entre $1 \cdot 10^8$ et $1 \cdot 10^9$ ions$\cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Nous avons également irradié des échantillons en incidence rasante à 10° par rapport à la surface. Les résultats de spectroscopie infrarouge seront présentés dans l'ordre décroissant du pouvoir d'arrêt

électronique. Toutes les irradiations ont été faites à une énergie moyenne de 5 MeV/u. Dans tous les cas l'évolution des spectres IR est similaire dans le sens où, avec la fluence d'irradiation, le mode $TO_3$ diminue en absorbance, se déplace vers des nombres d'onde plus bas et s'élargit comme cela a été présenté sur la figure 3.31 dans le cas du Pb. Pour cela nous allons présenter dans ce chapitre seulement les évolutions des aires des pics induits par l'irradiation (comme ils sont définis dans le chapitre 3.III.B.e.) ainsi que la pente initiale de cette évolution.

Nous avons complété les études déjà faites par Busch et al. dans cette gamme d'énergie (autour de 5 MeV/u) en élargissant la plage des pertes d'énergie électronique. Nous avons étudié le déplacement de la position moyenne du mode TO3 comme Awazu et al. [Awazu 2000], et nous avons également identifié l'évolution de ce mode avec la fluence d'irradiation. Nous avons estimé des sections efficaces d'endommagement à partir de nos résultats.

## 4.III.A. Irradiation aux ions plomb (poli deux faces)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions plomb ainsi que les résultats IR, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.15. Le parcours projeté des ions est de 51.2 µm.

| E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $F_t$ (ion·cm$^{-2}$) | $\sigma_1$ (nm$^2$) | $\sigma_2$ (nm$^2$) | $\alpha_i$ (°) | $p_1$ (cm/ion) | $p_2$ (cm/ion) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4.6 | 24.3 | $5.2\cdot10^{12}$ | 155 ±16 | 122±13 | 90 | $(1.7\pm0.2)\cdot10^{-11}$ | $(0.9\pm0.1)\cdot10^{-11}$ |
| 4.6 | 24.3 | $6.4\cdot10^{12}$ | 100±11 | 76±9 | 10 | $(1.1\pm0.1)\cdot10^{-11}$ | $(0.6\pm0.1)\cdot10^{-11}$ |

*Tableau 4.15* : Paramètres de l'irradiation avec des ions $^{208}$**Pb** et les résultats IR

Nous rappelons les grandeurs présentées dans ce tableau :

**$p_1$, $p_2$** –pentes initiales de l'évolution du pic induit par l'irradiation, déterminées par la première et la deuxième méthode d'analyse respectivement

**$\sigma_1$, $\sigma_2$** –sections efficaces d'endommagement déterminées avec la première et la deuxième méthode d'analyse

**$\alpha_i$** – angle d'irradiation

**$F_t$** – fluence finale d'irradiation

Comme l'évolution des spectres IR après irradiation avec des ions Pb en incidence normale a été déjà détaillée dans le chapitre 3.III.B.e., nous allons présenter l'évolution des spectres IR après irradiation en incidence rasante. La figure 4.14 présente une comparaison entre les évolutions des pics à 1038 $cm^{-1}$ (trouvés par la deuxième méthode d'ajustement) dans le cas des irradiations avec du Pb à 90° et 10°. La section efficace calculée pour les irradiations à 10° est celle perpendiculaire à la direction du faisceau. De cette manière on peut comparer les irradiations faites à deux angles différents.

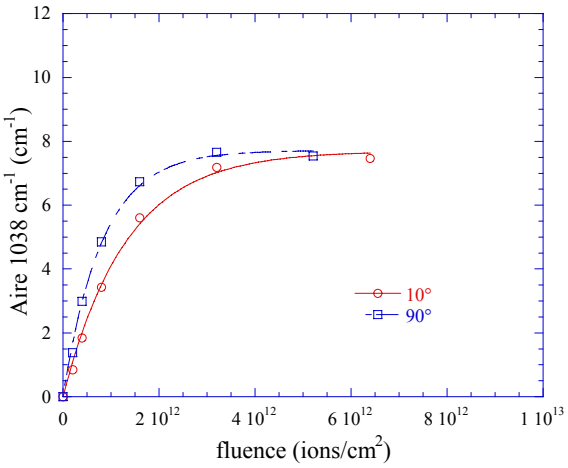



*Figure 4.14* : Comparaison entre les évolutions du pic trouvé à 1038 $cm^{-1}$ (par la deuxième méthode) pour les irradiations à 10° et 90°
**$^{208}$Pb** (E = 4.6 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm)

## 4.III.B. Irradiation aux ions xénon (poli une face)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions xénon ainsi que les résultats IR, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.16. Le parcours projeté des ions est de 48.7 µm.

| E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $F_t$ (ion·$cm^{-2}$) | $\sigma_1$ ($nm^2$) | $\sigma_2$ ($nm^2$) | $\alpha_i$ (°) | $p_1$ (cm/ion) | $p_2$ (cm/ion) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.0 | 15.3 | $6 \cdot 10^{12}$ | 61.9±8.4 | 42.9±5.6 | 90 | $(2.9 \pm 1.0) \cdot 10^{-12}$ | $(5.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-12}$ |

*Tableau 4.16* : Paramètres de l'irradiation avec des ions **$^{129}$Xe** et les résultats IR

Des irradiations à une énergie de 5.9 MeV/u avec des ions Xe ont été réalisées par Busch et al.[Busch 1992]. L'analyse des spectres en utilisant la première méthode que nous

avons aussi utilisée, montre une section efficace d'endommagement de 80 $nm^2$ qui est cohérente avec la valeur obtenue dans cette étude de (61.9±8.4) $nm^2$.

Les évolutions des spectres IR après irradiation avec des ions Xe à 90° sont similaires à celles obtenues après l'irradiation avec des ions nickel. Les évolutions du pic induit par irradiation à 90°, estimés par la première (à 1044 $cm^{-1}$) ou par la deuxième (1038 $cm^{-1}$) méthode d'ajustement sont présentées sur la figure 4.15.

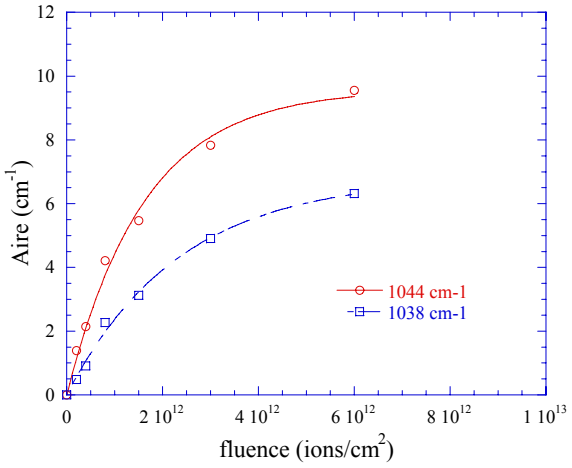



*Figure 4.15* : Evolution de la bande d'absorption induite par irradiation à 90°
**$^{129}$Xe** (E = 5.0 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 15.6 keV/nm ; $F_t = 6.0*10^2$ ions/$cm^2$)

## 4.III.C. Irradiation aux ions étain (poli deux faces)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions étain ainsi que les résultats IR, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.17. Le parcours projeté des ions est de 47.9 µm.

| E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $F_t$ (ion·$cm^{-2}$) | $\sigma_1$ ($nm^2$) | $\sigma_2$ ($nm^2$) | $\alpha_i$ (°) | $p_1$ (cm/ion) | $p_2$ (cm/ion) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.5 | 13.6 | $1.4\cdot10^{13}$ | 68.7±8.4 | 51.2±5.4 | **90** | $(7.4\pm0.9)\cdot10^{-12}$ | $(4.0\pm0.5)\cdot10^{-12}$ |
| 5.5 | 13.6 | $1.8\cdot10^{13}$ | 74.2±9.0 | 52.5±5.8 | **10** | $(8.3\pm1.0)\cdot10^{-12}$ | $(4.5\pm0.5)\cdot10^{-12}$ |

*Tableau 4.17* : Paramètres de l'irradiation avec des ions **$^{112}$Sn** et les résultats IR

Les évolutions du pic induit par irradiation à 90°, estimé par la première (à 1044 $cm^{-1}$) ou par la deuxième (1038 $cm^{-1}$) méthode d'ajustement, sont présentées sur la figure 4.16 (a).

La figure 4.16 (b) présente une comparaison entre les évolutions du pic trouvé à 1038 cm$^{-1}$ (par la deuxième méthode) pour les irradiations à 10° et 90°.

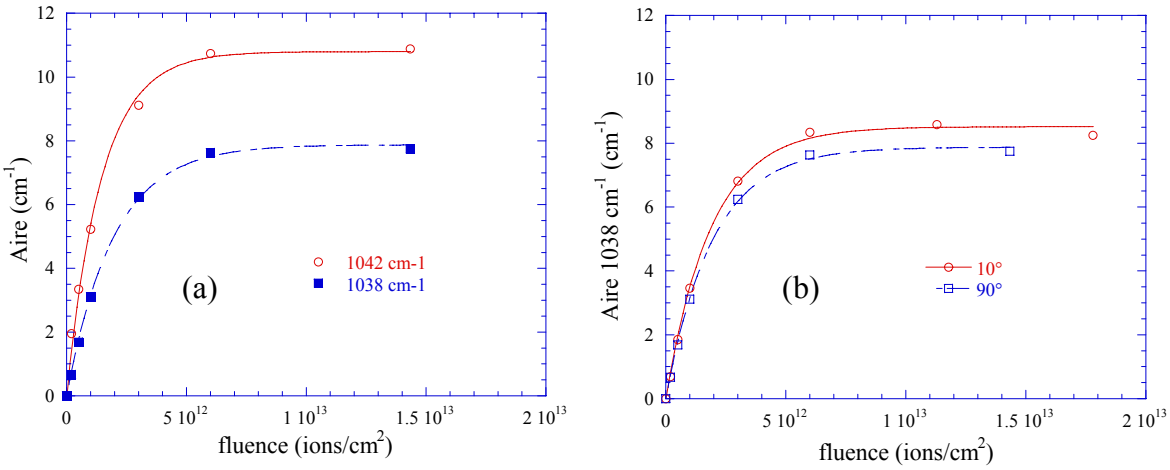



*Figure 4.16* :

(a) Evolution de la bande d'absorption induite par irradiation à 90°, dans le cas de Sn

(b) Comparaison entre les évolutions du pic trouvé à 1038 cm$^{-1}$ (par la deuxième méthode) pour les irradiations à 10° et 90°

**$^{112}$Sn** (E = 5.5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 13.6 keV/nm ; $F_t$ = 1.4*10$^{13}$ ions/cm$^2$)

## 4.III.D. Irradiation aux ions nickel (poli une face)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions nickel ainsi que les résultats IR, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.18. Le parcours projeté des ions est de 40.0 µm.

| E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $F_t$ (ion·cm$^{-2}$) | $\sigma_1$ (nm$^2$) | $\sigma_2$ (nm$^2$) | $\alpha_i$ (°) | $p_1$ (cm/ion) | $p_2$ (cm/ion) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.0 | 6.6 | 1·10$^{14}$ | 16.3±1.7 | 13.8±1.6 | **90** | (1.8±0.2)·10$^{-12}$ | (1.1±0.2)·10$^{-12}$ |
| 5.0 | 6.6 | 1·10$^{14}$ | 18.3±1.8 | 15.9±1.8 | **10** | (2.1±0.2)·10$^{-12}$ | (1.2±0.2)·10$^{-12}$ |

*Tableau 4.18* : Paramètres de l'irradiation avec des ions **$^{64}$Ni** et les résultats IR

Les évolutions du pic induit par irradiation à 90°, estimé par la première (1044 cm$^{-1}$) ou par la deuxième (1038 cm$^{-1}$) méthode d'ajustement, ainsi que le lissage des courbes avec la

relation 3.7, sont présentées sur la figure 4.17 (a). La figure 4.17 (b) présente une comparaison entre les évolutions du pic trouvé à 1038 $cm^{-1}$ (par la deuxième méthode) pour les irradiations à 10° et 90°.

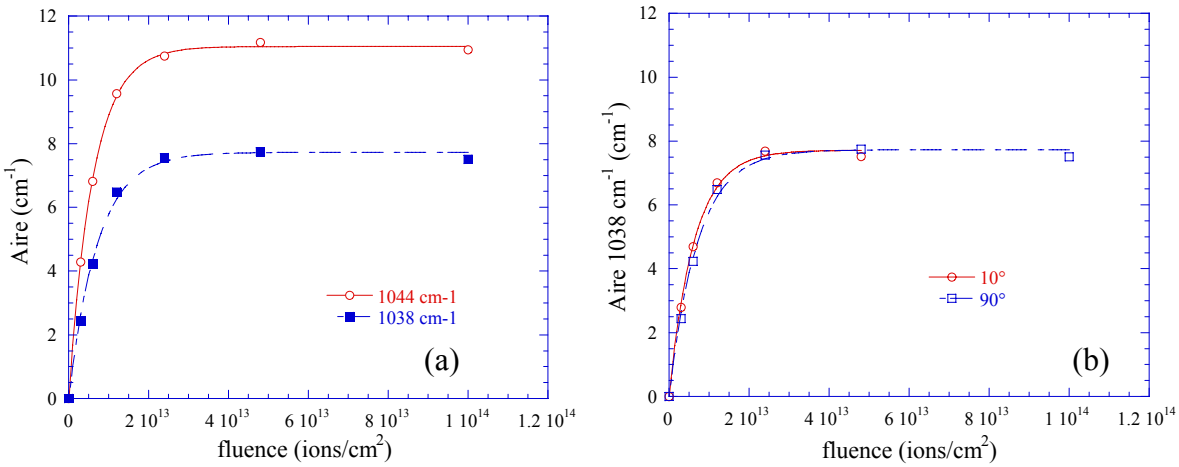



*Figure 4.17* :

(a) Evolution de la bande d'absorption induite par irradiation à 90°, dans le cas de Ni

(b) Comparaison entre les évolutions du pic trouvé à 1038 $cm^{-1}$ (par la deuxième méthode) pour les irradiations à 10° et 90°

**$^{64}$Ni** (E = 5.0 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 6.6 keV/nm ; $F_t$= 1*$10^{14}$ ions/$cm^2$)

## 4.III.E. Irradiation aux ions argon (poli une face)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions argon ainsi que les résultats IR, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.19. Le parcours projeté des ions est de 49.5 µm.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $F_t$ (ion·$cm^{-2}$) | $\sigma_1$ ($nm^2$) | $\sigma_2$ ($nm^2$) | $\alpha_i$ (°) | $p_1$ (cm/ion) | $p_2$ (cm/ion) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{36}$Ar | 5.0 | 3.4 | $1.2 \cdot 10^{13}$ | 11.6±1.3 | 5.4±1.1 | 90 | $(8.1 \pm 4.0) \cdot 10^{-13}$ | $(3.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-13}$ |

*Tableau 4.19* : Paramètres de l'irradiation avec des ions **$^{36}$Ar** et les résultats IR

L'évolution des spectres IR après irradiation avec des ions Ar à 90° est similaire à celle obtenue après l'irradiation avec des ions oxygène. Les évolutions du pic induit par

irradiation à 90°, estimé par la première (à 1044 $cm^{-1}$) ou par la deuxième (1038 $cm^{-1}$) méthode d'ajustement sont présentées sur la figure 4.18.

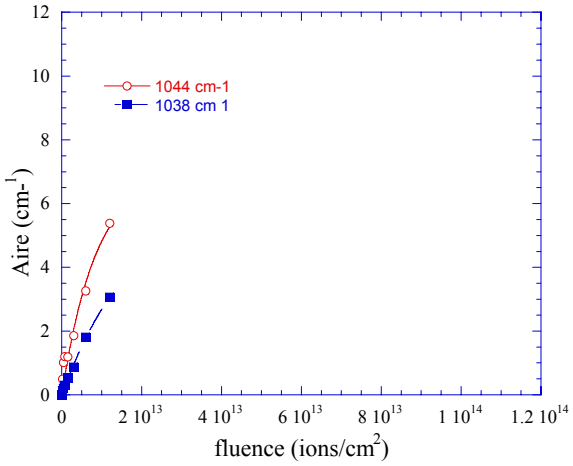



*Figure 4.18* : Evolution de la bande d'absorption induite par irradiation à 90°
**$^{36}$Ar** (E = 5.0 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 3.0 keV/nm ; $F_t = 1.2*10^{13}$ ions/$cm^2$)

Dans ce cas la saturation n'est pas atteinte, ce qui rend impossible le calcul d'une section efficace d'endommagement, car il n'est pas possible d'estimer le pic induit par irradiation (dans l'hypothèse où le matériau a été entièrement transformé). Au regard d'autres irradiations pour lesquelles la saturation a été atteinte - (cas du Pb, Sn et Ni) de ce travail et des résultats de Awazu et al. [Awazu 2002] - la position du pic induit par l'irradiation a été considérée 1044 $cm^{-1}$.Il est alors possible avec cette hypothèse d'estimer une section efficace d'endommagement.

## 4.III.F. Irradiation aux ions soufre (poli deux faces)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions soufre ainsi que les résultats IR, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.20. Le parcours projeté des ions est de 46.0 µm.

| E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $F_t$ (ion·$cm^{-2}$) | $\sigma_1$ ($nm^2$) | $\sigma_2$ ($nm^2$) | $\alpha_i$ (°) | $p_1$ (cm/ion) | $p_2$ (cm/ion) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.0 | 3.0 | $7.2\cdot10^{13}$ | 3.0±0.5 | 1.9±0.1 | 90 | $(3.4\pm0.6)\cdot10^{-13}$ | $(1.7\pm0.2)\cdot10^{-13}$ |
| 5.0 | 3.0 | $1.0\cdot10^{14}$ | 3.5±0.5 | 2.4±0.3 | 10 | $(3.9\pm0.6)\cdot10^{-13}$ | $(2.1\pm0.3)\cdot10^{-13}$ |

*Tableau 4.20* : Paramètres de l'irradiation avec des ions $^{32}$**S** et les résultats IR

La figure 4.19 présente l'évolution des gaussiennes utilisées pour l'ajustement des spectres avec la première et la deuxième méthode respectivement (a) ainsi qu'une comparaison entre les évolutions du pic trouvé à 1038 $cm^{-1}$ (par la deuxième méthode) pour les irradiations à 10° et 90° respectivement (b).

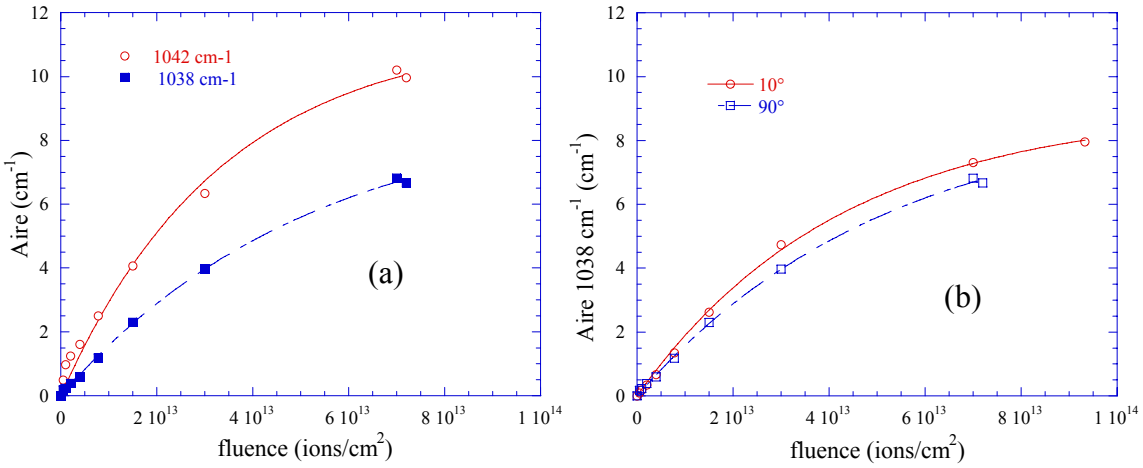



*Figure 4.19* : $^{32}$**S** (E = 5.0 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 3.0 keV/nm ; $F_t = 7.2*10^{13}$ ions/$cm^2$)

(a) Evolution de la bande d'absorption (trouvée avec la première ainsi qu'avec la deuxième méthode d'ajustement des spectres) induite par irradiation à 90°

(b) Comparaison entre les évolutions du pic trouvé à 1038 $cm^{-1}$ (par la deuxième méthode) pour les irradiations à 10° et 90°

## 4.III.G. Irradiation aux ions carbone (poli une face)

Les paramètres de l'irradiation avec des ions carbone ainsi que les résultats IR, obtenus dans ce cas, sont présentés dans le tableau 4.21. Le parcours projeté des ions est de 29.8 µm.

| E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $F_t$ (ion·$cm^{-2}$) | $\sigma_1$ ($nm^2$) | $\sigma_2$ ($nm^2$) | $\alpha_i$ (°) | $p_1$ (cm/ion) | $p_2$ (cm/ion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.0 | 0.7 | $3.8 \cdot 10^{14}$ | - | - | 90 | - | - |

*Tableau 4.21* : Paramètres de l'irradiation avec des ions $^{12}$**C** et les résultats IR

La figure 4.20 présente les spectres IR de l'échantillon avant et après irradiation avec des ions C, pour des fluences d'irradiation de $1.4 \cdot 10^{14}$ ions/cm$^2$ et $3.8 \cdot 10^{14}$ ions/cm$^2$ respectivement.

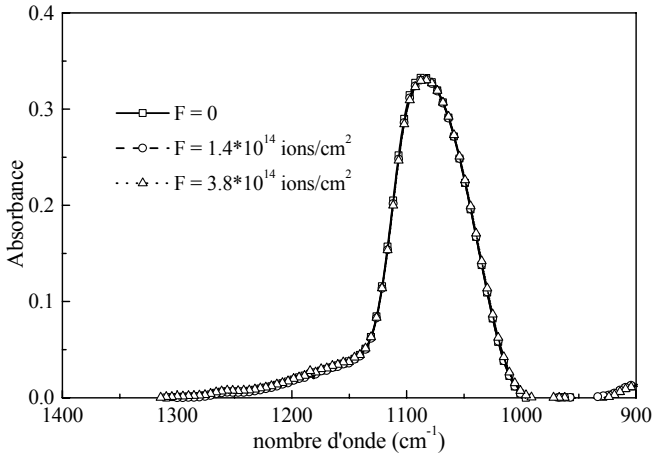



Figure 4.20 : Comparaison entre les spectres IR d'un échantillon a-$SiO_2$/Si $^{12}$**C** (E = 5.0 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 0.7 keV/nm ; ) avant et après irradiation à deux fluences différentes

Dans le cas d'une irradiation avec des ions C d'une énergie moyenne de 5 MeV/u, aucun changement n'a été enregistré lors de la mesure IR avant et après irradiation.

# 4.IV – La spectroscopie infrarouge. Analyse des résultats.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'évolution de la section efficace d'endommagement obtenue à partir des deux méthodes d'ajustement ainsi que celle de la pente initiale, puis nous allons faire une comparaison entre les résultats obtenus sur les échantillons irradiés en incidence normale et rasante.

## 4.IV.A. Pente initiale

La figure 4.21 présente l'évolution de la pente initiale pour les irradiations faites à 90° et 10°, à partir de la première ou de la deuxième méthode d'ajustement des spectres.

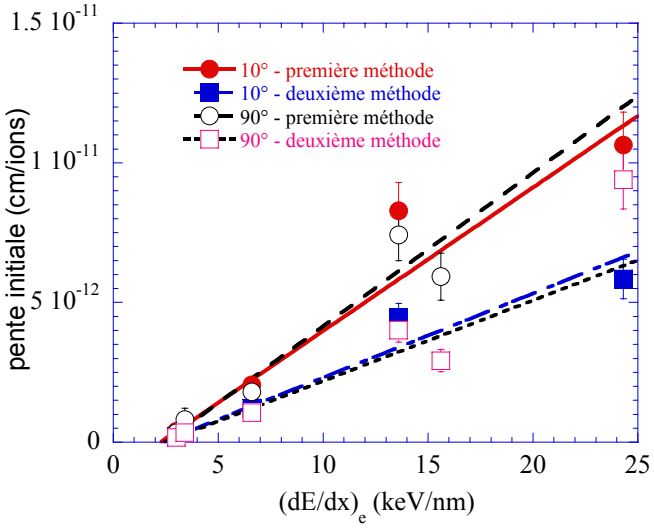



*Figure 4.21* : Evolution de la pente initiale pour les échantillons irradiés à 90° et à 10°, en fonction de la perte d'énergie électronique

Nous ajustons l'évolution de la pente initiale avec une droite pour toutes les irradiations faites à une énergie de 5 MeV/u. Cela permet de trouver un seuil moyen d'endommagement du a-$SiO_2$ autour de 2.4 keV/nm. Cette valeur est en bon accord avec le seuil d'endommagement trouvé par Benyagoub et al. [Benyagoub 1992].

## 4.IV.B. Section efficace d'endommagement

Le tableau 4.22 fait un récapitulatif des valeurs des sections efficaces obtenues pour toutes les irradiations.

| Ion | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | $\alpha_i$ (°) | $\sigma_1$ ($nm^2$) | $\sigma_2$ ($nm^2$) |
|---|---|---|---|---|
| Pb | 24.3 | 90 | 155.2±16.1 | 122.1±13.6 |
| Pb | 24.3 | 10 | 100.3±11.0 | 76.0±9.0 |
| Xe | 15.3 | 90 | 61.9±8.4 | 42.9±5.6 |
| Sn | 13.6 | 90 | 68.7±8.4 | 51.2±5.4 |
| Sn | 13.6 | 10 | 74.2±9.0 | 52.5±5.8 |
| Ni | 6.6 | 90 | 16.3±1.7 | 13.8±1.6 |
| Ni | 6.6 | 10 | 18.3±1.8 | 15.9±1.8 |
| Ar | 3.4 | 90 | 11.6±1.3 | 5.4±1.1 |
| S | 3.0 | 90 | 3.0±0.5 | 1.9±0.1 |
| S | 3.0 | 10 | 3.5±0.5 | 2.4±0.3 |

*Tableau 4.22* : Récapitulatif des valeurs de sections efficaces obtenues pour l'ensemble des irradiations

La figure 4.22 présente l'évolution de la section efficace suite à des irradiations à 90° et à 10° en fonction de la perte d'énergie électronique, déduite par la première et la deuxième méthode d'ajustement des spectres.

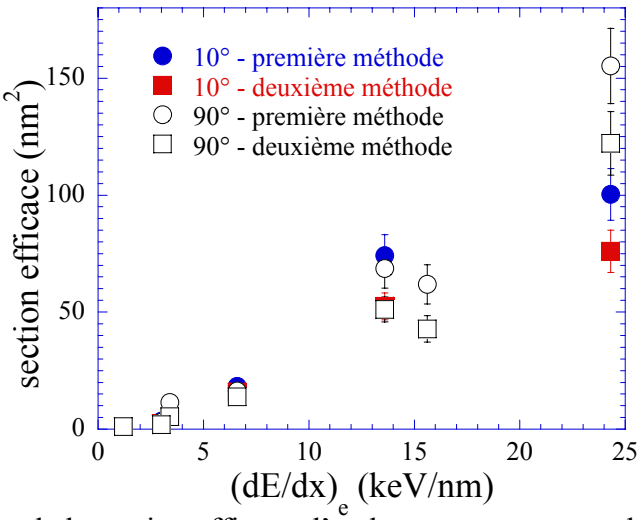



*Figure 4.22* Evolution de la section efficace d'endommagement pour les échantillons irradiés à 90° et à 10°, en fonction de la perte d'énergie électronique

La section efficace d'endommagement augmente avec le pouvoir d'arrêt électronique pour des irradiations à 90° ainsi qu'à 10°. Pour une perte d'énergie électronique de 0.7 keV/nm, la section efficace d'endommagement est égale à zéro. Il est possible de remarquer que la section efficace obtenue par la première méthode d'ajustement est, dans tous les cas, supérieure à celle obtenue avec la deuxième méthode.

Les sections efficaces d'endommagement suite à une irradiation à 10° ou à 90° sont similaires aux erreurs expérimentales près pour toutes les irradiations sauf dans le cas de Pb. Il semble qu(il y ait une différence entre les irradiations à différents angles pour des pertes d'énergie électronique plus élevées. Comme entre 13.6 et 24.3 keV/nm nous n'avons pas de mesure pour faire cette comparaison cette étude doit être ultérieurement complétée. Le temps ne nous a pas permis de faire cette étude d'une manière complète. Toutefois, le cas singulier du Pb ne nous permet pas de généraliser ce résultat sur l'ensemble des irradiations.

## 4.IV.C. Rayon des traces latentes

Si nous supposons que les traces créées par irradiation avec des ions, sont cylindriques, à partir de la section efficace d'endommagement il est possible de calculer le rayon des traces latentes d'après la relation :

$$\sigma = \pi R^2$$

La figure 4.23 présente l'évolution du rayon suite à des irradiations à 90° (a) et à 10° (b) en fonction de la perte d'énergie électronique, déduite de la première et la deuxième méthode d'ajustement des spectres. Il n'y a pas de raison physique pour choisir l'une ou l'autre méthode.

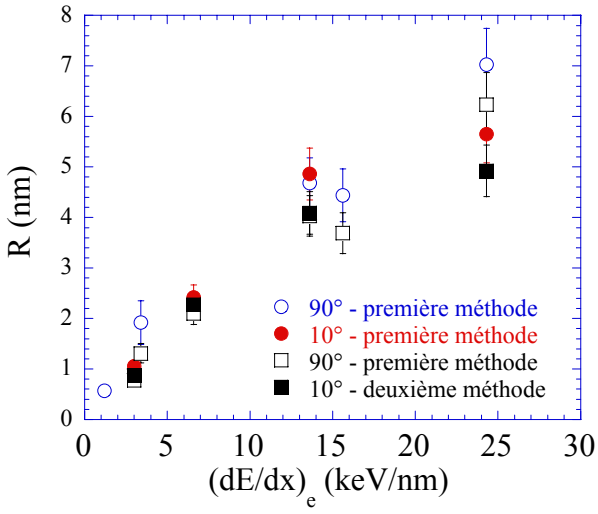



*Figure 4.23* Evolution du rayon moyen d'endommagement en fonction de la perte d'énergie électronique pour les irradiations à 90° et 10° respectivement

Le rayon effectif d'endommagement augmente avec le pouvoir d'arrêt électronique.

## 4.V. – Attaque chimique. Résultats expérimentaux.

Des échantillons de a-$SiO_2$/Si (avec une épaisseur de a-$SiO_2$ de 100 nm) ont été irradiés avec des ions lourds dans une gamme de perte d'énergie électronique de 1 à 25 keV/nm. Ensuite, ils ont été soumis à une attaque chimique avec de l'acide fluorhydrique de concentration volumique 4.4%. L'attaque chimique a été réalisée dans un récipient de téflon (résistant à l'acide fluorhydrique). Nous avons obtenu la température voulue à l'aide d'un thermorégulateur. La solution a été agitée pendant tout le processus avec des aimants tournants.

Suite à l'attaque chimique, des trous apparaissent, dans la couche de a-$SiO_2$. L'état de surface après attaque chimique a été analysé à l'aide de l'AFM en Mode Tapping, dans les mêmes conditions que pour les échantillons déjà présentés dans le chapitre 4.I. Dans la première partie de ce paragraphe nous allons présenter des résultats sur le nombre des trous créés par attaque chimique pour passer ensuite à l'analyse du processus dans le cas des irradiations avec du Pb.

## 4.V.A. - Efficacité de l'attaque chimique

Dans la figure 4.24 nous présentons l'état de surface pour quelques échantillons soumis à une attaque chimique.

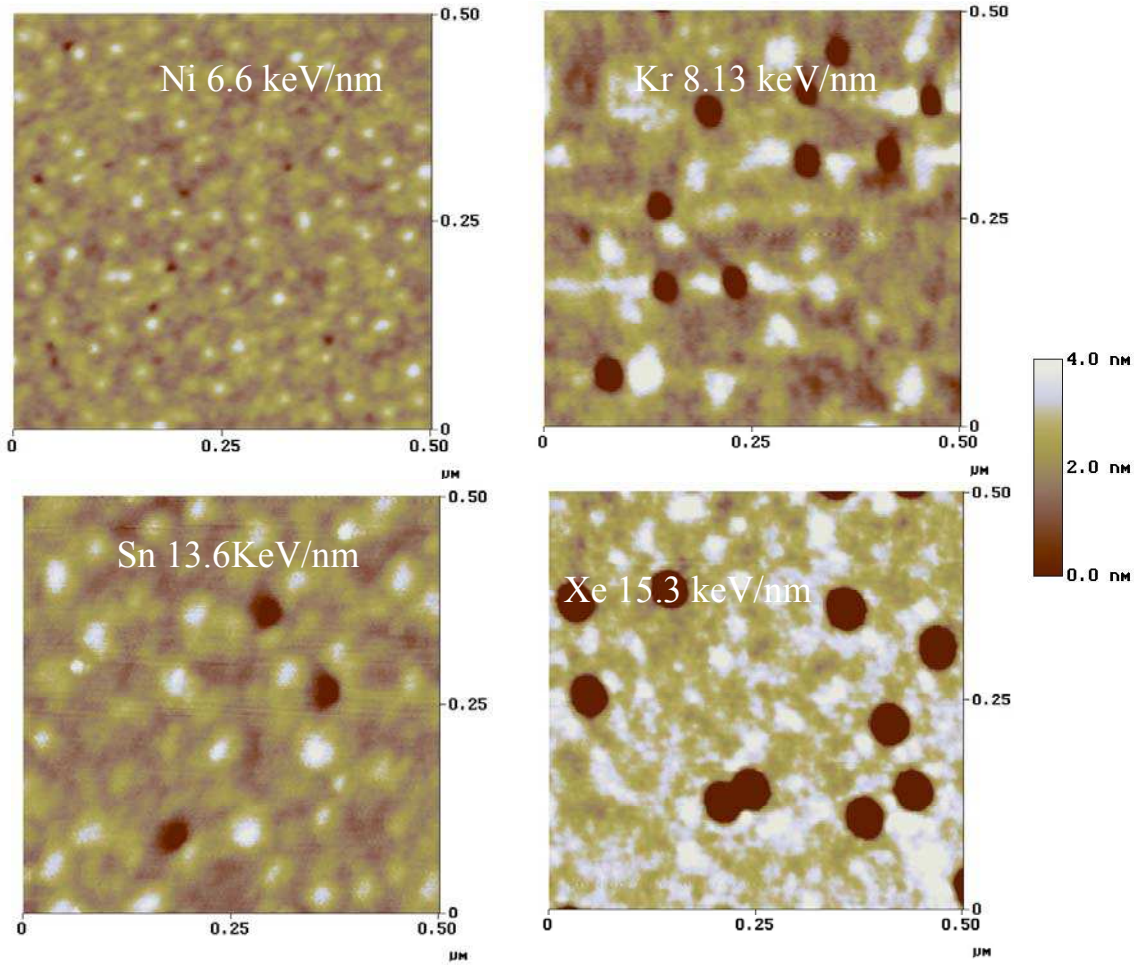



*Figure 4.24* : Images AFM des échantillons irradiés et soumis à une attaque chimique avec du HF. Le temps et la température d'attaque chimique sont indiqués dans le tableau 4.20

Les paramètres d'irradiations et de l'attaque chimique ainsi que l'efficacité ($\xi$) de l'attaque chimique pour ces échantillons sont présentés dans le tableau 4.23. Le parcours projeté des ions est, dans tous les cas, supérieur à l'épaisseur de la couche de a-$SiO_2$.

| Ion | E (MeV/u) | $(dE/dx)_e$ (keV/nm) | F (ion·cm$^{-2}$) | t (°C) | temps (sec) | $\xi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{18}O$ | 2.0 | 1.2 | $5\cdot10^9$ | 40 | 30 | 0 |
| $^{36}Ar$ | 5.0 | 3.4 | $5\cdot10^9$ | 40 | 29 | 0 |
| $^{64}Ni$ | 5.0 | 6.6 | $5\cdot10^9$ | 22 | 19 | 0.59±0.06 |
| $^{78}Kr$ | 8.13 | 8.03 | $5\cdot10^9$ | 40 | 30 | 1.10±0.10 |
| $^{78}Kr$ | 10.7 | 7.0 | $5\cdot10^9$ | 40 | 30 | 1.00±0.06 |
| $^{112}Sn$ | 5.5 | 13.6 | $5\cdot10^8$ | 40 | 30 | 0.81±0.17 |
| $^{129}Xe$ | 2.0 | 16.0 | $5\cdot10^9$ | 40 | 30 | 0.94±0.06 |
| $^{129}Xe$ | 5.0 | 15.3 | $5\cdot10^9$ | 40 | 30 | 0.88±0.10 |
| $^{208}Pb$ | 5.0 | 24.3 | $5\cdot10^8$ | 40 | 30 | 0.88±0.21 |

*Tableau 4.23* : Paramètres d'irradiations et d'attaque chimique

Dans le cas de l'oxygène et de l'argon aucune trace n'a été révélée après une attaque chimique alors que matériau est endommagé comme les études IR le montrent. Pour cela il faut se reporter à l'image 3.9.

Le paramètre qui a été suivi dans tous les cas, est l'efficacité $\xi$ de l'attaque chimique, définie comme le rapport entre le nombre de trous créés par attaque chimique et le nombre d'ions envoyés sur la cible. La figure 4.25 présente l'évolution de ce paramètre en fonction de la perte d'énergie électronique.

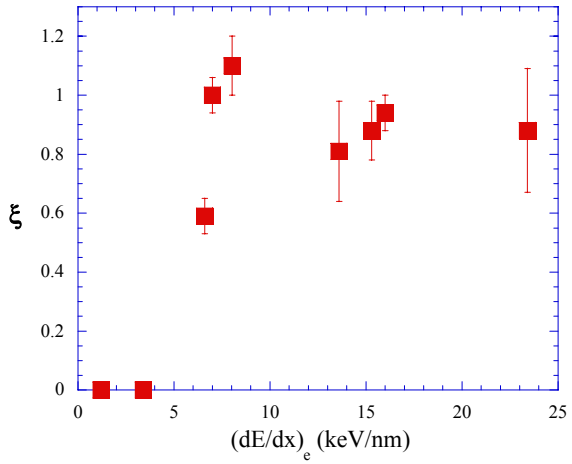



*Figure 4.25* : Evolution de l'efficacité de l'attaque chimique en fonction de la perte d'énergie électronique

Pour des pertes d'énergie électroniques inférieures à 3.4 keV/nm l'efficacité de l'attaque chimique est égale à zéro. Pour des valeurs supérieures à 3.4 keV/nm et inférieures à 7 keV/nm les traces créées par les ions sont révélées en pourcentage inférieur à 100%. Pour des pertes d'énergies électroniques supérieures ou égales à 7 keV/nm les traces créées par les ions sont toutes révélées. Cela nous indique que, le seuil de révélation des traces par attaque chimique se trouve entre 3.4 et 6.6 keV/nm, et que le seuil pour révéler toutes les traces est autour de 7 keV/nm.

## 4.V.B. – Processus d'attaque chimique

Pour analyser le processus d'attaque chimique nous avons choisi le cas des irradiations avec du Pb à 5 MeV/u, à une perte d'énergie électronique de 24.3 keV/nm. Nous avons ensuite fait des attaques chimiques avec de l'acide fluorhydrique de concentration volumique 4.4% à deux températures différentes (22°C et 40°C). Le paramètre variable pour chaque température est le temps d'attaque chimique.

## 4.V.B.a. – Processus d'attaque chimique -étude théorique

Dans ce chapitre nous allons décrire les équations qui caractérisent les structures créées par attaque chimique.

L'acide fluorhydrique attaque l'oxyde de silicium (qu'il soit irradié ou pas). Les ions lourds rapides induisent des traces dans le matériau. Comme nous l'avons dit dans le chapitre 2.I.B.b.γ. (a) les vitesses d'attaque chimique dans la trace et dans le matériau vierge sont supposées constantes pendant tout le processus d'attaque chimique. Comme la vitesse d'attaque chimique est plus élevée dans la partie irradiée que dans la partie vierge, la zone correspondante à la trace sera préférentiellement attaquée. Cela signifie qu'on peut supposer que l'attaque chimique démarre sur une région d'un diamètre $D_0$ égal à celui de la trace. Nous avons noté avec $n_i$, les différents niveaux de la surface pour un instant $t_i$. Nous définissons le moment $t_0$ comme le temps après lequel l'acide fluorhydrique arrive à l'interface a-$SiO_2$/Si et avec L, l'épaisseur de la couche de a-$SiO_2$.

**(a) Temps court d'attaque chimique ($t < t_0$)**

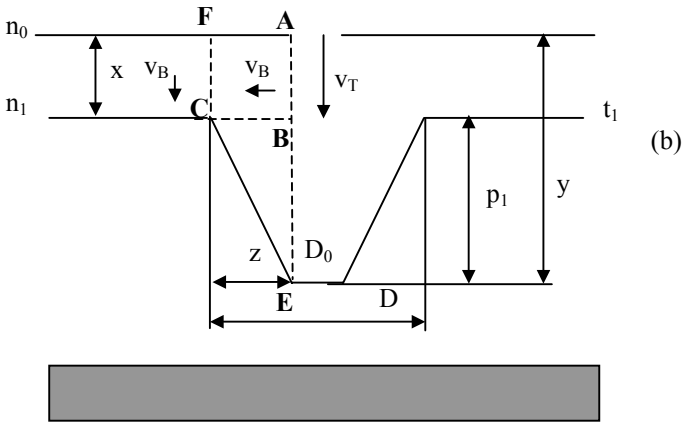
La figure 4.26 montre le démarrage de l'attaque chimique ($D_0$ est le diamètre de la trace, zone sur laquelle l'attaque chimique démarre).

$n_0$ _____ $D_0$ _____ $t = 0$

(a)

*Figure 4.26* : Evolution des trous en surface : moment t = 0

La figure 4.27 montre la forme de la trace pour une situation dans laquelle l'attaque chimique n'est pas arrivée à l'interface a-$SiO_2$/Si, c'est-à-dire pour des temps courts d'attaque chimique ($t < t_0$) .




(b)

*Figure 4.27* : Evolution de la forme du trou en fonction du temps d'attaque chimique moment $t_1$ ( temps court d'attaque chimique)

Au regard du fait que la vitesse d'attaque chimique est plus élevée dans la trace que dans la zone non irradiée l'acide suivra le plus loin possible la zone irradiée. Pour que la solution d'acide arrive dans le point C (extrémité du trou après attaque chimique) le processus se passe comme suit : la trace est attaquée sur la direction verticale x dans le temps $t_a$ (distance AB = x), puis le matériau vierge est attaqué sur la direction horizontale (distance BC = z) dans un temps $t_b$. Sur la direction verticale l'attaque se fait dans le temps $t = t_a + t_b$: dans la trace (distance AE = y) ainsi que dans la partie non irradiée (distance FC = x).

Le **diamètre en surface** (pour tout le processus d'attaque chimique) évolue d'après la relation (4.1) (voir figure 4.27).

$$\left.\begin{array}{l} t = t_a + t_b \\ x = v_B \cdot t \\ x = v_T \cdot t_a \\ z = v_B \cdot t_b \\ D = D_0 + 2 \cdot z \end{array}\right| \quad \Rightarrow \quad \mathbf{D = D_0 + 2 \cdot v_B \cdot t \left(1 - \frac{v_B}{v_T}\right)} \qquad (4.1)$$

La **profondeur** des trous évolue d'après deux relations différentes selon $t < t_0$ ($p_1^r$ 4.2) ou $t > t_0$ ($p_2^r$ 4.3).

D'après la figure 4.27 :

$$\left.\begin{array}{l} y = v_T \cdot t \\ x = v_B \cdot t \end{array}\right| \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p_1^r = y - x = (v_T - v_B) \cdot t} \qquad (4.2)$$

**(b) Temps long d'attaque chimique ($t > t_0$)**

La figure 4.28 montre la forme de la trace pour une situation dans laquelle l'attaque chimique est arrivée à l'interface a-$SiO_2$/Si, ce qu'on appelle des temps longs d'attaque chimique ($t > t_0$),.

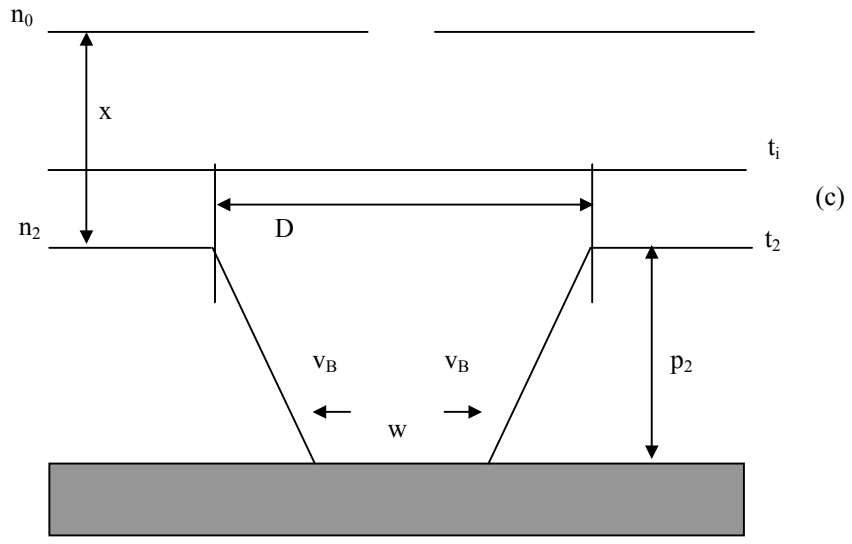



*Figure 4.28* Evolution de la forme du trou en fonction du temps d'attaque chimique moment $t_2$ ( temps long d'attaque chimique); forme tronconique

Le diamètre en surface évolue d'après la même relation que pour les temps courts d'attaque chimique (4.1).

D'après la figure 4.28 pour les temps d'attaque chimique supérieurs à $t_0$ nous avons :

$$\left.\begin{aligned} & L = v_T \cdot t_0 \\ & p(t_0) = (v_T - v_B)\cdot t_0 = (v_T - v_B)\cdot\left(\frac{L}{v_T}\right) \\ & p_2^r = p(t_0) - v_B \cdot (t - t_0) \end{aligned}\right| \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{p_2^r = L - v_B \cdot t} \quad (4.3)$$

où L est l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Le **diamètre à l'interface** est un paramètre qui caractérise nos structures pour des temps longs d'attaque chimique. D'après la figure 4.28 ce paramètre évolue comme suit :

$$\mathbf{w_r = D_0 + 2 \cdot v_B \cdot (t\text{-}t_0) = D_0 + 2 \cdot v_B \cdot \left(t - \frac{L}{v_T}\right)} \qquad (4.4)$$

## 4.V.B.b. – Processus d'attaque chimique - étude AFM

Les trous formés par attaque chimique ont été analysés à l'aide du Microscope à Forces Atomiques en Mode Tapping. La figure 4.29 présente l'évolution de la surface en fonction du temps de l'attaque chimique pour une température du solvant de 40°C.

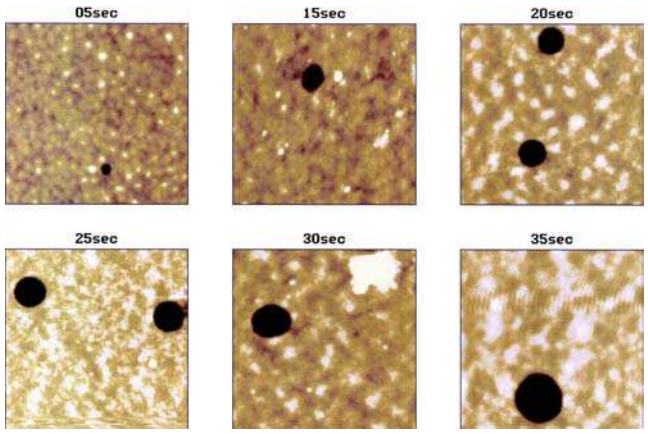



*Figure 4.29* : Evolution des trous avec le temps d'attaque chimique pour une irradiation avec du Pb (5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3keV/nm) suivie par une attaque chimique avec HF 4.4%, 40°C

La figure 4.30 montre en section l'évolution (mesurée par AFM) de la forme des trous révélés par attaque chimique pour une température de 40°C en fonction du temps de l'attaque chimique.

Comme nous pouvons voir sur cette figure, pour des temps courts d'attaque chimique (0-15 sec), les trous ont une forme conique en section tandis que, pour des temps plus longs (20-35 sec), les trous ont une forme tronconique. La taille de la pointe va influencer les dimensions des objets en surface. Ainsi le diamètre bas du trou sera diminué et il peut ne pas être observé si la pointe est trop large.

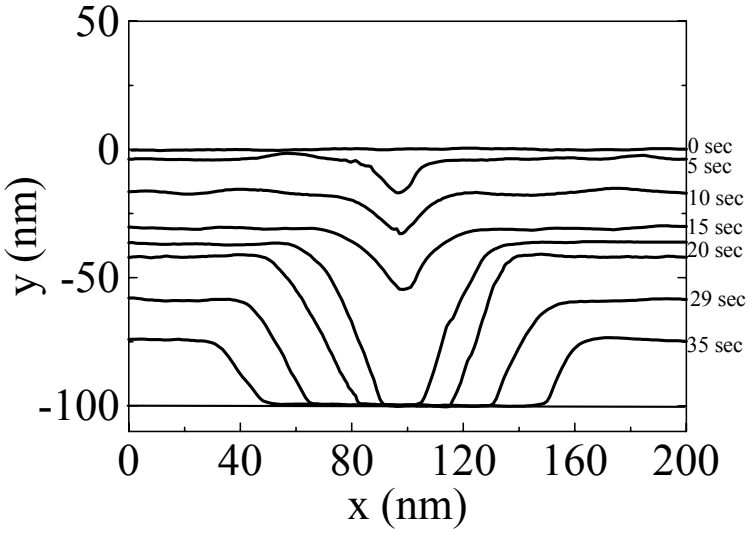



*Figure 4.30* Evolution du profil des trous dans le cas des échantillons irradiés avec du Pb (E = 5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) après une attaque chimique à 40°C

L'acide fluorhydrique attaque la silice. Une fois arrivé à l'interface a-$SiO_2$/Si, l'attaque chimique est arrêtée, car le silicium n'est pas soluble par cet acide. Cela fait que, à partir d'un certain moment l'attaque chimique se fait seulement sur les directions latérales de la trace et verticale de la couche non irradiée. Dans les paragraphes suivants nous allons présenter l'évolution des grandeurs qui caractérisent le processus d'attaque chimique mesuré par AFM : le diamètre en surface, la profondeur et le diamètre à l'interface a-$SiO_2$/Si.

Dans le cas d'une attaque chimique à 22°C, les trous créés en surface évoluent de la même façon.

### 4.V.B.b.α. - Evolution du diamètre en surface

Les diamètres des trous en surface ont été estimés à partir de la dérivée correspondante à la section du trou. La figure 4.31 présente la section d'un trou et sa dérivée. Les limites qui déterminent le diamètre sont celles qui correspondent à une dérivée nulle, dans ce cas spécifique il est de 38 nm.

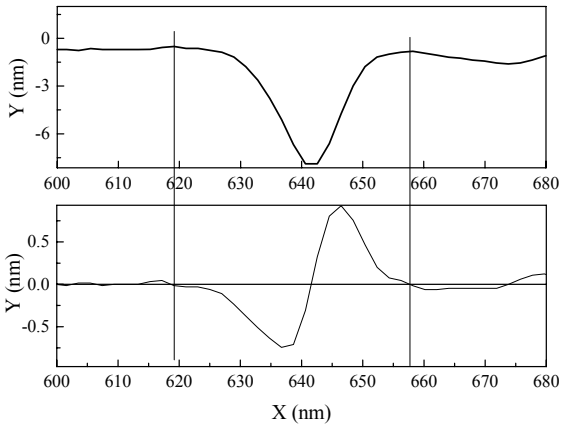



*Figure 4.31* : La section (a) et la dérivée (b) pour un trou créé après irradiation avec du Pb (E = 5 MeV/u); $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) suivi d'une attaque chimique avec du HF 4.4% à 22 °C (10 sec)

Les évolutions des diamètres en surface, pour des attaques chimiques à 22°C et 40°C, sont présentés dans la figure 4.32.

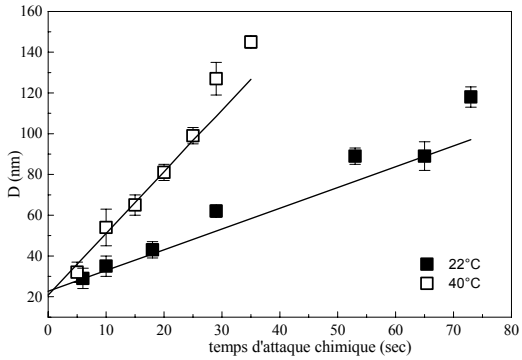



*Figure 4.32* : Evolution des diamètres en surface pour les trous créés par attaque chimique avec du HF 4.4% après une irradiation avec du Pb (E = 5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) pour deux températures différentes du solvant

Le diamètre en surface n'est pas influencé par la taille de la pointe AFM. Il peut être calculé avec la relation 4.1.

L'attaque chimique se fait d'une façon plus rapide pour une température plus élevée (40°C).

### 4.V.B.b.β. - Evolution de la profondeur des trous

La profondeur des trous a été évaluée à partir des profils en section mesurés par AFM en faisant la différence entre le niveau le plus bas (le fond du trou) et le niveau le plus haut (qui correspond à la zone vierge) comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre 3.III.A.c. (c) voir figure 3.14 et 3.15). L'évolution de la profondeur des trous ainsi déterminée est représentée dans la figure 4.33.

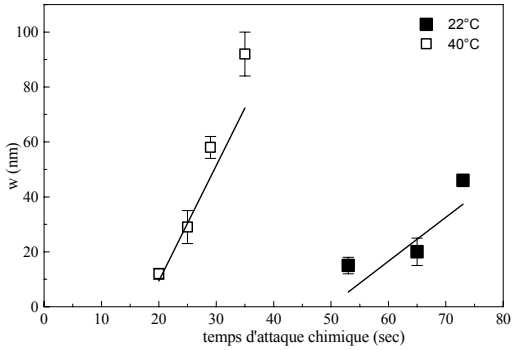



*Figure 4.33* : Evolution de la profondeur des trous pour les échantillons irradiés avec du Pb (E =5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm) soumis à une attaque chimique avec une solution de HF de 4.4 % volumique

La profondeur des trous est affectée par la dimension de la pointe de mesure dans le cas des courts temps d'attaque chimique, tandis que, pour les temps d'attaque chimique longs la détermination de la profondeur ne dépend pas de la taille de la pointe AFM. Par conséquent les profondeurs pour des temps d'attaque chimiques supérieurs à $t_0$ seront calculés à partir de la relation 4.3.

**Correction de la profondeur des trous pour des temps courts d'attaque chimique**

Nous allons présenter une méthode permettant de déterminer la profondeur des trous, dans les cas des courts temps d'attaque chimique. Pour cela nous avons éliminé l'effet de la pointe par une correction géométrique, qui ne prend pas en compte les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon.

Dans l'hypothèse où l'attaque chimique se fait d'une manière homogène, les trous créés ont théoriquement la forme présentée sur la figure 4.34. La base des trous est représentée par le diamètre de la trace $D_0$. La pointe est décrite comme avant par son rayon de courbure R. Comme les dimensions du trou sont comparables aux dimensions de la pointe, cette dernière n'arrive pas à décrire la forme du trou.

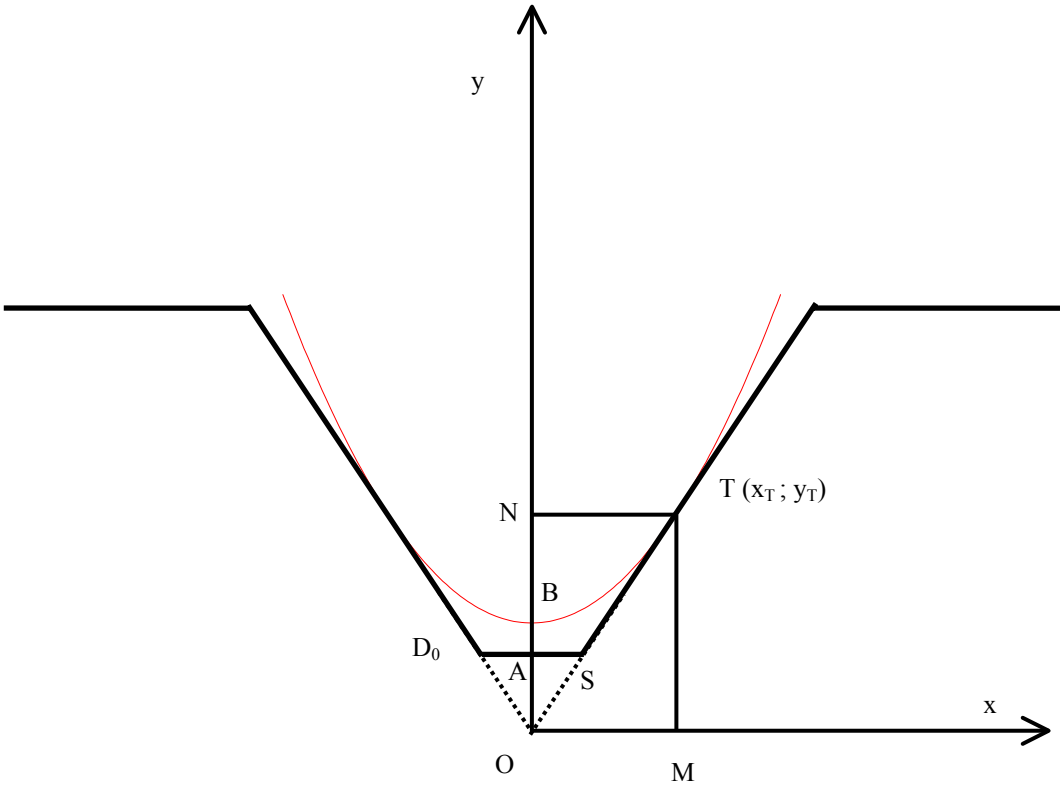



*Figure 4.34 :* Correction de la profondeur d'un trou par des considérations géométriques

Nous prenons un système de coordonnées (x,y) ayant pour origine le point d'intersection des parois du trou O. Le point le plus bas que la pointe de l'AFM peut décrire est le point B (qui représente le point d'extrême de la pointe supposée de forme parabolique). Cela signifie que les profondeurs des trous seront sous-estimées d'une valeur égale entre le point B et la base du trou. Nous allons noter cette distance avec BA, où A indique le milieu du diamètre à la base. Le point de tangence entre la parabole et la paroi est noté T ($x_T$ ; $y_T$). On va

écrire les équations de la parabole, qui représente la pointe, et l'équation de la droite qui décrit la paroi du trou.

$$y_p = a \cdot x^2 + c = \frac{1}{2R} x^2 + c \qquad \text{(pointe)} \qquad (4.5)$$

$$y_t = b \cdot x = \frac{v_T}{v_B} \cdot x \qquad \text{(paroi)} \qquad (4.6)$$

(où $v_T$ et $v_B$ sont les vitesses d'attaque chimique dans la trace et dans le bulk non irradié respectivement).

**Etapes de correction**

1. Condition d'égalité des coordonnées du point T ($x_T$ ; $y_T$) pour les deux courbes :

$$\left.\begin{aligned} y_T = y_p^T = y_p(x_T) = \frac{(x_T)^2}{2R} + c \\ y_T = y_t^T = b \cdot x_T = \frac{v_T}{v_B} \cdot x_T \end{aligned}\right| \quad \Rightarrow \quad \frac{(x_T)^2}{2R} + c = \frac{v_T}{v_B} \cdot x_T \qquad (4.7)$$

2. Condition d'égalité de la dérivée dans le point T ($x_T$ ; $y_T$) pour les deux courbes :

$$\frac{x_T}{R} = \frac{v_T}{v_B} \Rightarrow x_T = R \cdot \frac{v_T}{v_B} \qquad (4.8)$$

3. Calcul $y_T$

$$y_T = R\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 \qquad (4.9)$$

4. Calcul c

$$c = R\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 - \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 = \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 \qquad (4.10)$$

5. Calcul des coordonnées du point S ($x_S$ ; $y_S$) –l'intersection de la paroi avec le diamètre en bas.

$$\begin{aligned} x_S &= \frac{D_0}{2} \\ y_S &= \frac{D_0}{2} \cdot \frac{v_T}{v_B} \end{aligned} \qquad (4.11)$$

6. calcul de AB (valeur à corriger) :

$$AB = OB - OA = c - y_S = \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 - \frac{D_0}{2}\cdot\frac{v_T}{v_B} \qquad (4.12)$$

Cela signifie que les profondeurs des trous correspondant à un court temps d'attaque chimique sont sous-estimées. Ainsi les valeurs mesurées pour les profondeurs et les valeurs vraies sont liées par la relation :

$$p_1^r = p_1 + \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 - \frac{D_0}{2}\cdot\frac{v_T}{v_B}$$

$$p_1 = p_1^r - \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 + \frac{D_0}{2}\cdot\frac{v_T}{v_B} \qquad (4.13)$$

Dans ce cas les profondeurs mesurées par AFM (pour $t < t_0$) peuvent être calculées avec la relation :

$$\mathbf{p_1 = (v_T - v_B)\cdot t - \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 + \frac{D_0}{2}\cdot\frac{v_T}{v_B}} \qquad (4.14)$$

où $p_1$ est la valeur mesurée par l'AFM et $p_r^1$ est la valeur réelle de la hauteur.

Pour remonter aux vraies valeurs des hauteurs, il est nécessaire de déterminer les trois paramètres : R, $D_0$, $v_T$, $v_B$.

### 4.V.B.b.γ. - Evolution du diamètre à l'interface

Le diamètre à l'interface a été déterminé de la même manière que le diamètre en surface, c'est-à-dire à partir de la dérivée. La figure 4.35 montre la section d'un trou créé par attaque chimique et sa dérivée.

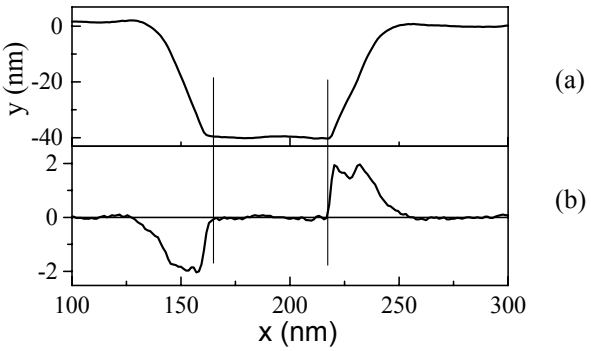



*Figure 4.35* : Section (a) et dérivée (b) pour un trou créé après irradiation avec du Pb (E = 5 MeV/u); $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm), suivi d'une attaque chimique avec du HF 4.4% à 40 °C , pendant 30 sec

Le diamètre à l'interface dans ce cas spécifique a une valeur de 14 nm. Le diamètre à l'interface mesuré par l'AFM est aussi influencé par le diamètre de la pointe. La figure 4.36 montre l'évolution des diamètres à l'interface (mesurés par AFM) pour les deux attaques chimiques.

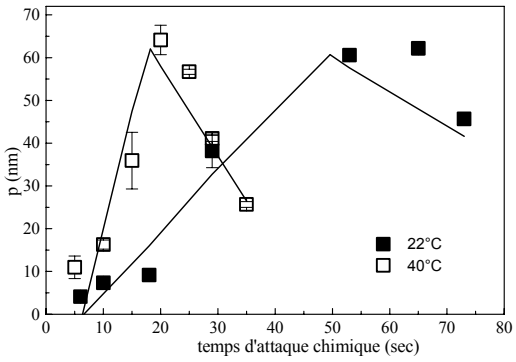



*Figure 4.36* : Evolution du diamètre à l'interface, des trous créés par attaque chimique avec du HF (4.4 %) après une irradiation avec du Pb (E =5 MeV/u ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm)

**Correction du diamètre à l'interface**

Comme dans le cas des profondeurs, nous utilisons une méthode géométrique pour remonter aux valeurs réelles du diamètre à l'interface, sans tenir compte des forces entre la surface et l'échantillon. La figure 4.37 présente le profil, réel (noir) et déformé par la pointe (bleu). La valeur de correction est la distance BC. Nous prenons un système de coordonnées

(x, y) avec origine montrée dans la figure 4.37. Avec les mêmes notations que dans la figure 4.34, BC est l'abscisse x (de l'équation qui décrit la paroi) qui correspond à une ordonnée y = OB=c (équation 4.15).

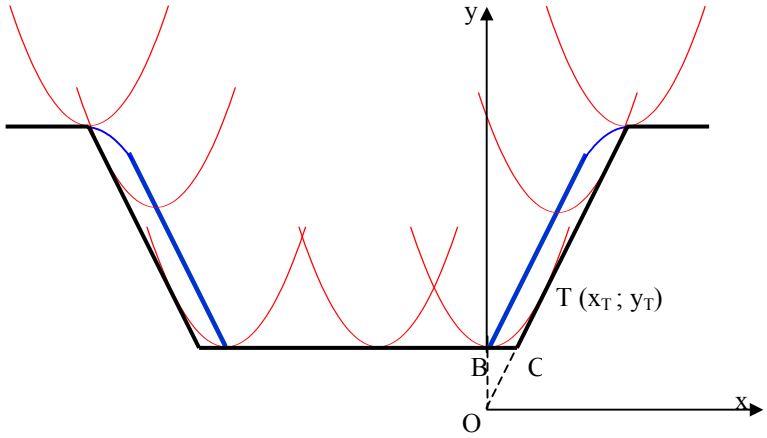



*Figure 4.37* Profils, réel (noir) et déformé par la pointe (bleu) respectivement
La pointe est représentée en rouge (parabole)

$$BC = \frac{v_B}{v_T} \cdot \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 = \frac{R}{2} \cdot \frac{v_T}{v_B} \qquad (4.15)$$

Ainsi les valeurs mesurées et les valeurs réelles des diamètres à l'interface sont liées par la relation :

$$w_r = w + 2 \cdot BC = \frac{v_B}{v_T} \cdot R\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2$$

$$w = w_r - R \cdot \frac{v_T}{v_B} \qquad (4.16)$$

où w est la valeur du diamètre à l'interface mesurée par AFM est $w_r$ et la valeur réelle.

Alors les valeurs des diamètres à l'interface mesurées par AFM peuvent être calculées avec la relation :

$$\mathbf{w = D_0 + 2 \cdot v_B \cdot \left(t - \frac{L}{v_T}\right) - R \cdot \frac{v_T}{v_B}} \qquad (4.17)$$

Comme dans le cas des profondeurs, pour déterminer cette grandeur il est nécessaire de connaître les valeurs de R, $v_T$ et $v_B$.

## 4.V.B.c. – Détermination de $v_B$, $v_T$, R, $D_0$ à partir des résultats AFM. Création des structures nanométriques

Pour remonter aux valeurs réelles des paramètres caractéristiques des trous il faut déterminer les valeurs de $v_B$, $v_T$, R, $D_0$. Nous allons ajuster les courbes d'évolution des diamètres avec la relation 4.1. Les hauteurs mesurés par AFM seront ajustées à partir des relations 4.14 ($t < t_0$) et 4.3 ($t > t_0$). Les diamètres à l'interface mesurés par AFM seront ajustés d'après la formule 4.17. Nous rappelons les formules de calcul :

$$D = D_0 + 2 \cdot v_B \cdot t \left(1 - \frac{v_B}{v_T}\right) \quad (4.18a)$$

$$p_1 = (v_T - v_B) \cdot t - \frac{R}{2}\left(\frac{v_T}{v_B}\right)^2 + \frac{D_0}{2} \cdot \frac{v_T}{v_B} \quad (4.18b)$$

$$p_2 = L - v_B \cdot t \quad (4.18c)$$

$$w = D_0 + 2 \cdot v_B \left(t - \frac{L}{v_T}\right) - R \cdot \frac{v_T}{v_B} \quad (4.18d)$$

### Distribution $\chi^2$

Soit un set de n variables indépendantes ($x_i$) présentant des distributions gaussiennes avec des valeurs moyennes théoriques $\mu_i$ et des déviations standard $\sigma_i$. La somme $\chi^2 = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{x_i - \mu_i}{\sigma_i}\right)^2$ est connue comme la distribution chi-carré. Cette distribution est spécialement utilisée pour estimer la qualité des ajustements.

Soit une variable $y_i$ avec une distribution gaussienne de déviation standard $\sigma_i$. Pour mesurer cette variable on fait des mesures en **n** points en fonction du paramètre $x_i$ (j = 1…n). Si on veut ajuster ces données avec une fonction qui dépend de **m** paramètres libres $f(x_i ; a_1, a_2 \ldots a_m)$ oú $a_j$ sont les paramètres de l'ajustement à déterminer. La méthode de moindres carrés dit que le meilleur ajustement correspond à une somme :

$S = \sum_{i=1}^{n} \left[ \frac{y_i - f(x_i; a_j)}{\sigma_i} \right]^2$ minimale. Cette distribution est une distribution chi-carré, si les valeurs $y_i$ ont une distribution gaussienne avec une déviation standard $\sigma_i$. Pour trouver les valeurs des paramètres $a_j$, il faut minimiser cette somme. La qualité de l'ajustement est donné par la valeur du chi réduit calculé avec la relation $\sqrt{\frac{\chi^2}{n-m}}$. Le coefficient de confiance de l'ajustement ($\alpha$) dépend de ce paramètre et du nombre de degrés de libertés calculé par **n-m** [Bronstein 1981].

Nous avons appliqué cette méthode pour trouver les valeurs des $v_B$, $v_T$, $D_0$, R. Ces grandeurs représentent les paramètres $a_j$ (m = 4). Les grandeurs à ajuster sont : D, $p_1$, $p_2$ et w (qui représentent les variables $y_i$). Le paramètre variable $x_i$ est le temps d'attaque chimique. Comme fonction f nous avons pris les valeurs calculées pour ces paramètres à partir des relations 4.18 qui représentent les fonctions $f(x_i ; a_1, a_2 \ldots a_n)$.

Dans le tableau 4.24, sont indiqués les paramètres obtenus pour les deux attaques chimiques à 22°C et à 40°C.

| Température (°C) | $v_B$ (nm/s) | $v_T$ (nm/s) | $D_0$ (nm) | R (nm) | $\sqrt{\frac{\chi^2}{n-m}}$ | $v_T/v_B$ | $\alpha$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22°C | 0.8±0.1 | 2.2±0.5 | 22.7±5.0 | 10.7±2.0 | 6.9 | 2.8±0.7 | 99 |
| 40°C | 2.1±0.6 | 7.6±3.5 | 20.8±12.0 | 11.1±3.6 | 3.8 | 3.6±1.9 | 95 |

*Tableau 4.24* : Résultats obtenus sur l'attaque chimique par la méthode $\chi^2$.

Nous avons choisi les paramètres qui correspondent à la valeur la plus petite du $\sqrt{\frac{\chi^2}{n-m}}$.

**Structures nanométriques en surface**

Les paramètres que nous présentons dans ce tableau sont les paramètres qui contrôlent l'attaque chimique. Ainsi, si on varie la température on varie les vitesses d'attaque chimique dans la trace et dans la partie vierge. Par la suite le rapport des deux vitesses peut varier. Le

rapport des deux vitesses, comme nous l'avons dit dans le chapitre 2, va influencer les pentes des trous nanométriques créés par attaque chimique.

L'attaque chimique est une très bonne méthode pour créer des trous de tailles nanométriques dans la couche d'oxyde et pour créer des ouvertures autour de 20 nm sur le silicium qui peuvent être utilisés dans des applications.

## Comparaison des résultats AFM avec les valeurs obtenues par la minimisation de $\chi^2$

Les figures suivantes (4.38) présentent l'ajustement de nos grandeurs mesurées (D, p, w) avec les valeurs des paramètres $v_B$, $v_T$, $D_0$, R, à partir des relations 4.18.

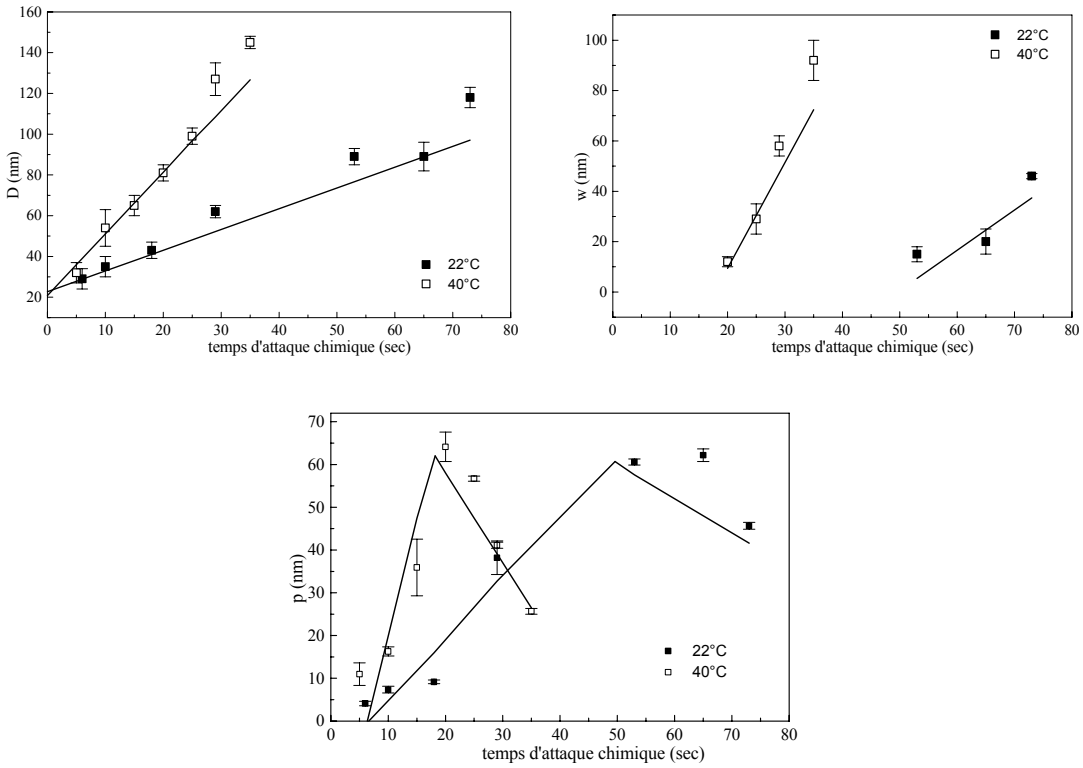



*Figure 4. 38* : Ajustement des dimensions des trous créés par attaque chimique et mesurés par AFM à l'aide de relations 4.18 avec les valeurs des paramètres de l'attaque chimique obtenues par la minimisation de $\chi^2$

## 4.V.B.d. - Problèmes posés par la forme des trous

Comme nous pouvons voir sur la figure 4.30, les trous créés par attaque chimique ne sont pas symétriques, dans ce sens que, les parois des trous n'ont pas les mêmes angles. Parmi les causes qui peuvent produire cet effet nous rappelons:

1. une attaque chimique inhomogène
2. des échantillons qui ne sont pas isotropes
3. une vitesse élevée de balayage de la surface qui fait que la trace et la retrace ne sont pas identiques
4. un mauvais couplage mécanique entre les éléments piézoélectriques qui enregistrent les changements sur les trois directions (x, y, z)
5. une pointe asymétrique
6. une irradiation qui n'a pas été faite à 90°

Comme nous avons déjà mentionné, des attaques chimiques ont été réalisées, avec des agitateurs magnétiques tournants, pour assurer une attaque chimique homogène. Le procédé de dépôt thermique de l'oxyde assure également une bonne homogénéité.

Pour analyser le troisième point nous présentons une ligne enregistrée lors d'une mesure AFM avec la trace et la retrace (figure 4.39).

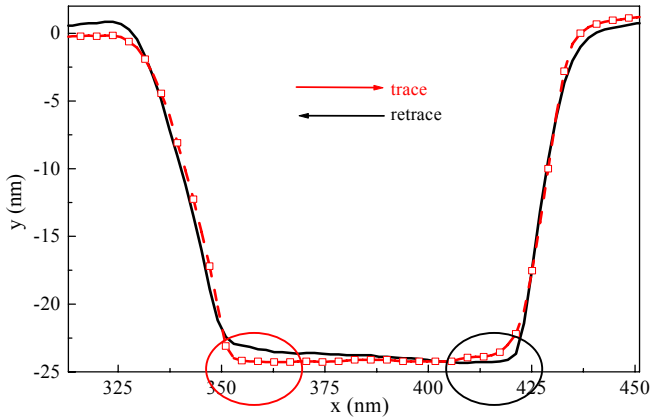



*Figure 4.39* : Section d'un trou (trace et retrace)

Les pentes sur la paroi gauche est de 1.2, tandis que la pente sur la paroi droite est de 1.8. La trace et la retrace enregistrent le même profil, avec l'observation que, la descente marquée sur chaque ligne est due à l'hystérésis de l'élément piézoélectrique. Avec cette observation, nous concluons que l'asymétrie sur les deux parois n'est pas due à la vitesse de balayage.

Les mesures en Microscopie Electronique à Balayage (chapitre 4.V.C.b.) vont confirmer que la différence de pente entre les parois existe et qu'elle n'est pas due à un problème technique. Les échantillons étant collés avec du scotch sur le porte-échantillon pendant l'irradiation, nous avons attribué ce problème à un mauvais alignement de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau. Cela peut entraîner des petites différences d'angle (quelques degrés).

## 4.V.C. – Vérification des résultats sur l'attaque chimique

Afin de valider nos résultats sur l'attaque chimique nous avons également fait des mesures d'ellipsométrie pour déterminer la vitesse d'attaque chimique dans la partie vierge ainsi que des mesures de Microscopie Electronique à Balayage pour mesurer les dimensions réelles de trous.

## 4.V.C.a.– Détermination de $v_B$ par ellipsométrie (attaque chimique 22°C)

Nous avons fait des attaques chimiques (avec une solution de HF de 4.4 % concentration volumique) à des temps différents sur un échantillon avec 800 nm de a-$SiO_2$ préparé de la même manière que nos échantillons irradiés et soumis à l'attaque chimique.

La figure 4.40 montre l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon en fonction du temps d'attaque chimique.

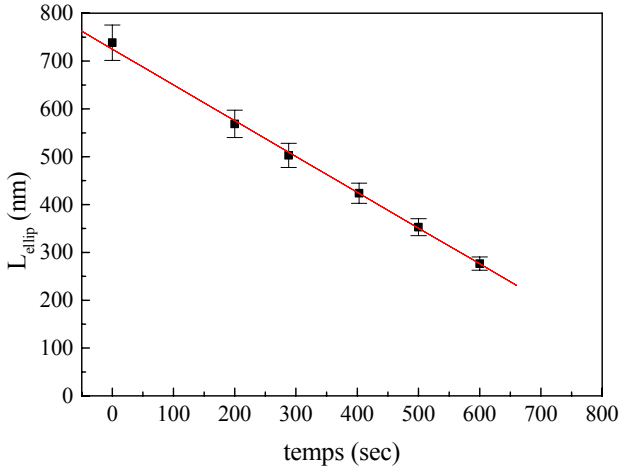



*Figure 4.40* : Evolution de l'épaisseur pour un échantillon de 800 nm a-$SiO_2$ soumis à une attaque chimique à 22°C avec une solution de 4.4 % HF concentration volumique

La pente de cette évolution nous donne la vitesse d'attaque chimique. Ainsi la vitesse d'attaque chimique obtenue est de (0.8 ±0.1) nm/s. Une comparaison avec les résultats obtenus à partir des mesures AFM (voir tableau 4.21) montre un bon accord entre ces mesures.

## 4.V.C.b.– Dimensions des trous créés par attaque chimique. Etude MEB

Des mesures de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées sur un des échantillons soumis à l'attaque chimique. Ainsi la cible soumise à une attaque chimique de 35 sec à 40°C a été analysée par MEB. Les mesures ont été réalisées à un angle de 52°. La figure 4.41 montre une image MEB sur l'échantillon.

Les mesures MEB nous montrent que l'attaque chimique pour des temps d'attaque longs arrive à l'interface a-$SiO_2$/Si. La zone noire du fond du trou représente la couche d'oxyde natif déposée sur le silicium après que l'acide fluorhydrique a atteint l'interface a-$SiO_2$/Si.

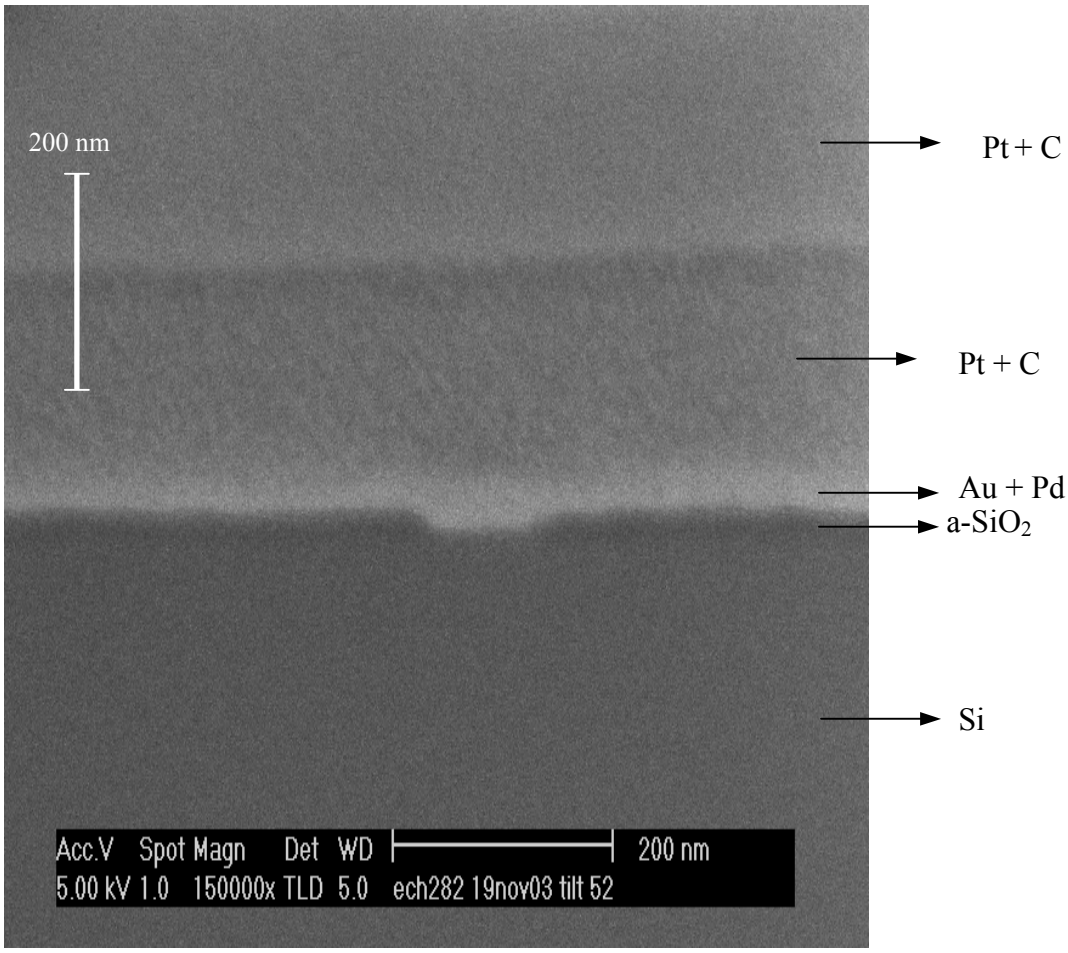



*Figure 4.41* : Image de microscopie électronique à balayage pour un seul trou créé par attaque chimique avec une solution de HF de 4.4 % volumique, pour 35 sec, à 40°C, après une irradiation avec du Pb (E = 5 MeV/nm ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = $5*10^8$ ions/$cm^2$)

Les valeurs des diamètres en surface, profondeurs et diamètres à l'interface sont présentées ci-dessous (tableau 4.25) :

| | | |
|---|---|---|
| $D_{AFM}$ = 145 nm | $D^r_{AFM}$ = 127 nm | $D_{MEB}$ = (123 ±18) nm |
| $p_{AFM}$ = 25.7 nm | $p^r_{AFM}$ = 26.5 nm | $p_{MEB}$ = (25±4) nm |
| $w_{AFM}$ = 92 nm | $w^r_{AFM}$ = 112 nm | $w_{MEB}$ = (70±16) nm |

*Tableau 4.25* : Valeurs moyennes des paramètres d'un trou créé par attaque chimique

La figure 4.42 montre deux trous créés par attaque chimique.

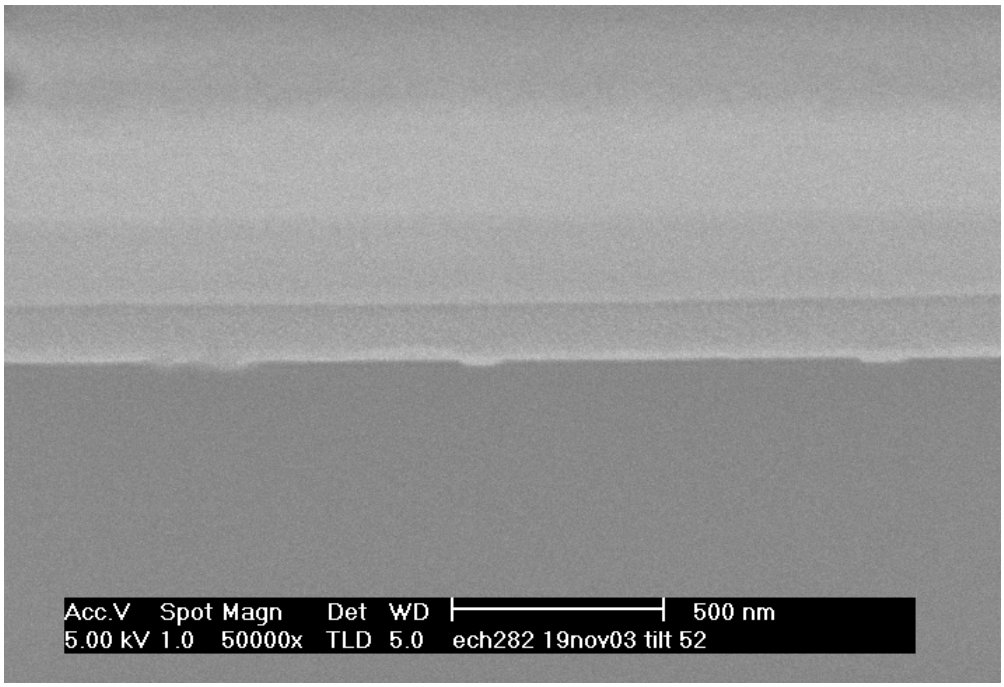



*Figure 4.42* : Comparaison des deux trous créés suite à une irradiation avec du Pb (E = 5 MeV/nm ; $(dE/dx)_e$ = 24.3 keV/nm ; F = $5*10^8$ ions/$cm^2$) suivi d'une attaque chimique avec du HF (4.4 % concentration volumique)

Visuellement, on peut remarquer sur la figure 4.41 que, les trous créés par attaque chimiques ne sont pas symétriques. La comparaison des deux trous (figure 4.42) nous montre que la pente droite du trou est plus petite que la pente gauche. Cela vient de confirmer les résultats AFM.

# Bibliographie chapitre 4

**[Awazu 2000]** K. Awazu, S.Ishii, K. Shima, S. Roorda, J.L. Brebner, Phys. Rev. B, 62 (2000) 3689-3698

**[Benyagoub 1992]** A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumünzer, Nucl. Instrum. Methods B 65, (1992) 228

**[Bronstein 1981]** I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, Teschenbuch der Mathematik, BSB B. G. Teubner Verlagsgeseeschaft, Leipzig (1981)

**[Busch 1992]** M. C. Busch, A. Slaoui, P. Siffert, E. Dooryhee, M. Toulemonde, J. Appl. Phys. 71 (1992) 2596

**[Khalfaoui 2003]** N. Khalfaoui, Thèse de l'Université de Caen (2003)

**[Meftah 1993]** A.Meftah, F. Brisard, J. M. Constantini, M.Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde Phys. Rev. B 48 (1993) 920

*Chapitre 5*

# Interprétation des résultats

# Introduction

Ce chapitre est dédié à l'exploitation de l'ensemble des résultats présentés dans cette étude ainsi qu'à la comparaison avec les prédictions d'un modèle théorique, le modèle de la pointe thermique.

Le paragraphe 5.I. est dédié aux échantillons soumis seulement aux irradiations sans attaque chimique. Le paragraphe 5.II. décrit brièvement la théorie du modèle de la pointe thermique. Dans le paragraphe 5.III. l'expérience et la théorie sont confrontées. Finalement dans le paragraphe 5.IV. nous allons expliquer la phénoménologie de l'attaque chimique pour les cibles soumises à des attaques chimiques après irradiation. Les résultats obtenus pour les échantillons soumis à une attaque chimique seront également confrontés au modèle de la pointe thermique.

# 5.I. – Structures a-$SiO_2$/Si –sous irradiation

Comme nous avons vu dans les chapitres III et IV, l'irradiation des structures a-$SiO_2$/Si avec des ions lourds de fort pouvoir d'arrêt électronique induit des défauts en surface sous forme de bosses de dimensions nanométriques, ainsi que des changements volumiques locaux se traduisant par un changement dans le mode de vibration d'élongation de la liaison Si-O. A partir de ces résultats nous allons discuter les seuils d'endommagement des différents éléments de la structure a-$SiO_2$/Si.

## 5.I.A. – Seuil d'endommagement du a-$SiO_2$/Si (AFM)

L'évolution de l'efficacité de création de bosses en surface, après irradiation avec des ions de fort pouvoir d'arrêt électronique (1.2 – 26 keV/nm), est montrée dans la figure 5.1.

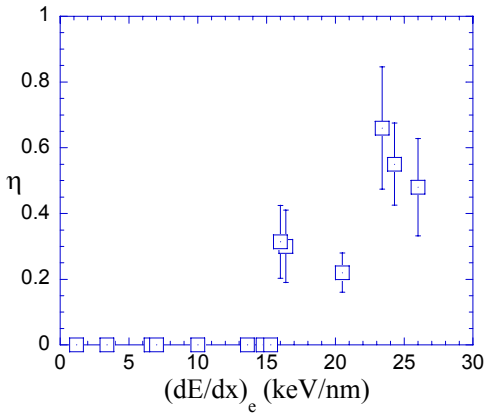



*Figure 5.1* : Efficacité de création des bosses en surface en fonction du pouvoir d'arrêt électronique pour les échantillons a-$SiO_2$ (100nm)/Si

Cette évolution nous permet d'estimer un seuil de création des bosses en surface du système composite a-$SiO_2$/Si autour de 16 keV/nm.

## 5.I.B. – Seuil d'endommagement du a-$SiO_2$ (IR)

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 4.IV.A., l'évolution de la pente initiale nous conduit à un seuil d'endommagement du a-$SiO_2$ autour de 2.4 keV/nm.

Les évolutions des sections efficaces des traces induites par des irradiations en incidence normale et en incidence rasante, avec des ions lourds, obtenues à partir des analyses IR sont présentées dans la figure 5.2. Dans cette figure nous avons fait une moyenne entre les deux méthodes utilisées.

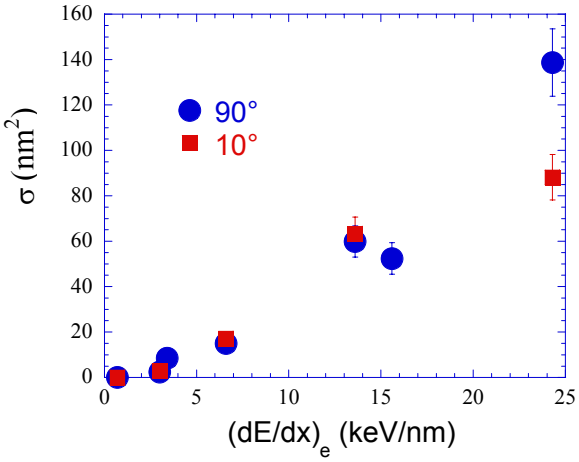



*Figure 5.2* : Evolution de la section efficace d'endommagement moyenne en fonction de la perte d'énergie électronique pour les irradiations à 90° et 10° respectivement

Ces deux évolutions nous donnent un seuil d'endommagement voisin de 2.3 keV/nm. Les deux seuils obtenus à partir de l'évolution de la pente initiale et de la section efficace d'endommagement sont en bon accord. Ces valeurs sont aussi en bon accord avec le seuil d'endommagement trouvé par Benyagoub et al. [Benyagoub 1992] aussi autour de 2 keV/nm.

# 5.II. Modèle de la pointe thermique

## 5.II.A. Description succincte du modèle

Pour expliquer l'apparition et les valeurs des seuils d'endommagent ainsi que les conséquences sur le comportement de nos matériaux, nous avons appliqué la théorie du modèle de la pointe thermique à nos deux cas spécifiques. Le modèle de la pointe thermique (voir chapitre 1.III.B) peut expliquer l'apparition des traces dans des matériaux soumis aux excitations électroniques fortes.

Les calculs faits par M. Kac à l'aide du programme TDPMI [Dufour 1993] [Toulemonde 2000], sont utilisés pour calculer la température atteinte en différents points du matériau, après le passage de l'ion projectile. La simulation tient compte tout d'abord de la répartition du dépôt d'énergie sur les électrons du solide par rapport à l'axe de passage de l'ion incident. Sa dispersion sur les électrons puis aux atomes du solide sont modélisés en utilisant les équations de diffusion de l'énergie.

L'évolution de la température est régie par le bilan d'énergie entre les deux systèmes, électronique et atomique ainsi que par leur couplage. La diffusion de la chaleur dans les systèmes électronique et atomique est décrite par les équations suivantes :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[ r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r,t)$$

$$C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[ r K_a(T_a) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] + g(T_e - T_a)$$

Les paramètres pris en compte pour ces équations sont :

$T_e$ – température électronique

$T_a$ – température du réseau atomique

$K_e$ – la conductivité thermique du système électronique

$K_a$ – la conductivité thermique du système atomique

$C_e$ – chaleur spécifique du système électronique

$C_a$ – chaleur spécifique du système atomique

A (r,t) – la densité d'énergie déposée par l'ion incident à l'instant t, au rayon r.

Les valeurs de ces paramètres pour les matériaux analysés dans cette étude sont donnés dans le tableau suivant :

| **Paramètre** | **c-Si** | **a-$SiO_2$** |
|---|---|---|
| Température de fusion | 1676 K | 1950 K |
| Température de vaporisation | 3223 K | 2953 K |
| Chaleur spécifique de fusion | 121 J/g | 1797 J/g |
| Chaleur spécifique de vaporisation | 4715 J/g | 13722 J/g |
| densité | 2.3 g/$cm^3$ | 2.2 g/$cm^3$ |

*Tableau 5.1* : Paramètres utilisés pour la simulation avec le modèle de la pointe thermique

Avec ce code nous allons calculer les températures le long du passage de l'ion. Ce modèle considère que l'endommagement est produit lorsqu'on dépasse la température de fusion du matériau et/ou la température de vaporisation [Toulemonde 2000].

## 5.II.B. Paramètre libre du modèle

Le modèle de la pointe thermique utilise comme paramètre libre la constante de couplage électron phonon g. Cette constante est liée au libre parcours moyen des électrons $\lambda$ par la relation suivante :

$$g = \frac{K_e}{\lambda^2}$$

g et $K_e$ sont précédemment définis.

Les paramètres g du modèle (pour un métal ou un semiconducteur) ou $\lambda$ (pour un isolant) sont des valeurs physiques. Pour les métaux il est possible de l'estimer à partir de

mesures de résistivité électrique. Par contre, il est très mal connu pour les semiconducteurs et les isolants. Il sera estimé à partir des ajustements de rayons de traces.

Le libre parcours moyen des électrons λ pour le a-$SiO_2$ est de 2.5 nm [Toulemonde 1998]. Il a été obtenu à partir des résultats de Busch et al. [Busch 1992] et Benyagoub et al. [Benyagoub 1992]. Pour le c-Si les calculs sont faits à partir des résultats de Döbeli et al. [Döbeli 1995] , Canut et al. [Canut 1998] et Dunlop et al. [Dunlop 1998] et la valeur de g est de $1.8*10^{12}$ W/($cm^3$K).

## 5.II.C. Rayon des traces induites par irradiation

En utilisant ce modèle nous avons fait des calculs pour les rayons de traces créées dans le a-$SiO_2$ ainsi que dans le c-Si (figure 5.3) en prenant en compte le critère de fusion. Les calculs ont été faits pour une énergie moyenne de 5 MeV/u.

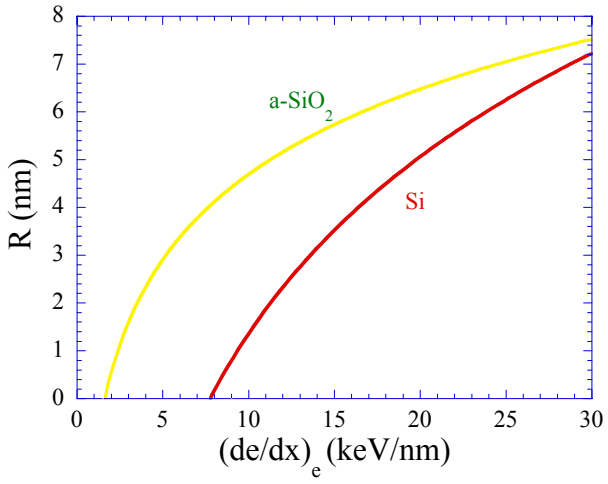



*Figure 5.5* : Rayons de traces correspondant à la fusion du a-$SiO_2$ et du Si déduits du modèle de la pointe thermique pour une énergie de l'ion incident de 5 MeV/u

## 5.II.D. Seuils d'endommagement

Les seuils d'endommagement estimés par le modèle de la pointe thermique à partir du critère de fusion sont présentés dans le tableau 5.2.

| Matériau | $(dE/dx)_{seuil}$ (keV/nm) |
|---|---|
| a-$SiO_2$ | 1.8 |
| c-Si | 8 |

*Tableau 5.2* : Valeurs des seuils d'endommagement dans le cas du c-Si et a-$SiO_2$ calculés à partir du modèle de la pointe thermique

# 5.III. Comparaison de nos résultats avec le modèle de la pointe thermique

## 5.III.A. a-$SiO_2$

Les rayons de traces ainsi que le seuil d'endommagement, obtenus expérimentalement seront comparées aux valeurs calculées par le modèle de la pointe thermique.

### 5.III.A.α. – Rayon des traces pour le a-$SiO_2$

Comme nous l'avons dit dans le chapitre 5.II. B. les résultats déjà existant ont servi à l'estimation du libre parcours moyen des électrons. Les meilleurs ajustements pour le critère de fusion (ligne continue) et de vaporisation (ligne en traits) sont ceux présentés sur la figure 5.4. Sur la même figure, il est montré l'évolution des rayons de traces moyens obtenus à partir de nos résultats IR ainsi que le résultat de Busch et al. [Busch 1992]. L'énergie d'irradiation est dans tous les cas autour de 5 MeV/u.

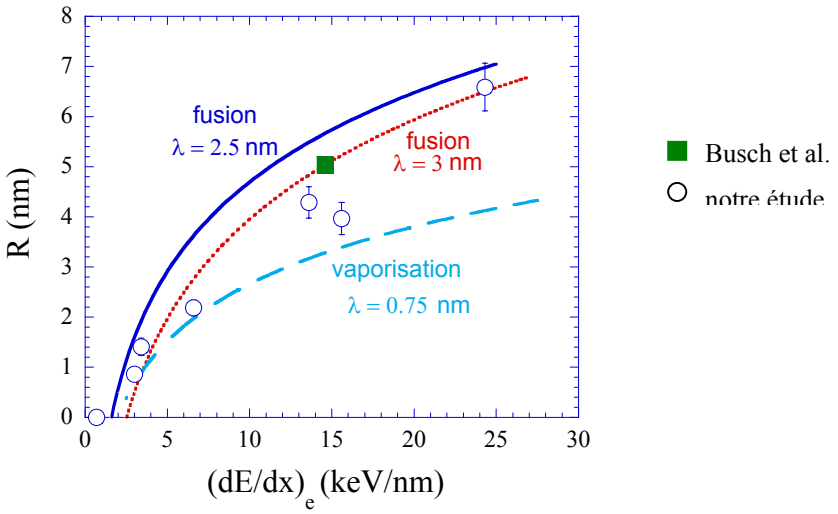



*Figure 5.4* : Comparaison des rayons effectifs de traces induits dans le a-$SiO_2$ suite à des irradiations à une énergie de 5 MeV/u, obtenus à partir des études IR ainsi qu'à partir du modèle de la pointe thermique.

Avec $\lambda$ = 2.5 nm précédemment déterminée, les résultats des calculs sont légèrement supérieurs aux résultats obtenus à partir de nos études IR. Pourtant, il faut retenir, que $\lambda$, le paramètre variable du modèle est mal connu et il a été estimé avec seulement deux points [Busch 1992] et la valeur du seuil d'endommagement de 2 keV/nm pour une énergie autour de 3 MeV/u [Benyagoub 1992]. Nous pouvons aussi utiliser nos mesures pour estimer la valeur du libre parcours moyen des électrons $\lambda$. Dans ce cas on obtient une valeur de $\lambda$ = 3 nm et la courbe d'ajustement est celle présentée en ligne pointillée sur la figure 5.4.

## 5.III.A.β. – Seuil d'endommagement pour le a-$SiO_2$

Le tableau 5.3 présente une comparaison des seuils d'endommagement obtenus à partir des différentes méthodes utilisées dans cette étude ainsi qu'une comparaison avec les résultats déjà existants dans la littérature.

| Méthode | $(dE/dx)_{seuil}$ (keV/nm) |
|---|---|
| Modèle de la pointe thermique ($\lambda$ = 2.5 nm) | 1.8 |
| Modèle de la pointe thermique ($\lambda$ = 3 nm) | 2.5 |
| IR – pente initiale | 2.4 |
| IR – évolution du pic créé par irradiation | 2.3 |
| [Benyagoub 1992] microscopie optique | 2 |

*Tableau 5.3* : Comparaison des seuils d'endommagement obtenus à partir des différentes méthodes utilisées dans cette étude ainsi qu'une comparaison avec les résultats déjà existants dans la littérature.

Comme nous pouvons l'observer nos résultats sont en bon accord avec les simulations par le modèle de la pointe thermique avec $\lambda$ = 3 nm, ainsi qu'avec les résultats obtenus par Benyagoub et al.

Tenant compte de nos résultats sur l'évolution des rayons de traces et du seuil d'endommagement pour le a-$SiO_2$ il est probable que l'endommagement observé soit lié à un dépassement de l'énergie de fusion du matériau. Nous avons vérifié qu'il n'était pas possible de reproduire les résultats expérimentaux d'après le critère de vaporisation. Dans ce dernier cas le meilleur ajustement est présenté sur la figure 5.4 en ligne en traits.

## 5.III.B. - a-$SiO_2$/Si -

Pour essayer de comprendre la création des structures nanométriques à la surface de nos cibles nous allons comparer les valeurs des pertes d'énergie électronique qui correspondent aux seuils d'apparition des traces pour a-$SiO_2$/Si, c-Si et a-$SiO_2$ . Ces valeurs sont indiquées dans le tableau 5.4.

| Cible | $(dE/dx)_{seuil}$ | Méthode |
|---|---|---|
| a-$SiO_2$ | 2 | Expérience (IR) |
| a-$SiO_2$/Si | 16 | Expérience (AFM) |
| c-Si | 8 | Théorie (modèle de la pointe thermique) |

*Tableau 5.4* : Seuils d'apparition des traces dans le a-$SiO_2$, Si ainsi que dans la structure a-$SiO_2$/Si

Le seuil d'endommagement du $SiO_2$ se trouve d'après les mesures de spectroscopie IR vers une valeur de 2 keV/nm. Le seuil d'endommagement en surface de nos structures a-$SiO_2$/Si se trouve d'après les résultats d'AFM vers une valeur de 16 keV/nm. Le seuil d'endommagement du a-$SiO_2$ obtenu expérimentalement est inférieur au seuil d'endommagement de nos structures a-$SiO_2$/Si. Il est alors clair, au regard des résultats IR sur l'oxyde de silicium, que l'apparition des traces sur la surface n'est pas liée qu'à la couche de a-$SiO_2$. Il est donc possible que les bosses à la surface du a-$SiO_2$/Si soient créées par la réponse du silicium sous irradiation. Le fait que la hauteur des bosses augmente quand l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue peut être le signe que la réponse de la surface reflète le comportement du silicium ou de l'interface a-$SiO_2$/Si. Ainsi l'effet de compaction du à la silice est caché de plus en plus par un éventuel gonflement dû à l'interface ou au silicium lorsque l'épaisseur du a-$SiO_2$ diminue.

Si on regarde les résultats du modèle de la pointe thermique on voit apparaître le seuil de la fusion du silicium vers une valeur de 8 keV/nm. Cela signifie que l'endommagement en surface ne peut pas être dû à la fusion du silicium car elle apparaît à une perte d'énergie électronique supérieure de 16 keV/nm. Par le même modèle, il est possible de calculer le rayon dans lequel la température de vaporisation a été atteinte. Le seuil de vaporisation se trouve vers une valeur de 45 keV/nm. C'est à dire que nos structures ne peuvent pas être créées par la vaporisation du silicium. De plus les études déjà faites jusqu'à maintenant ont montré que le silicium est insensible aux excitations électroniques fortes [Mary 1992]. Seuls les agrégats créent des traces amorphes comme il a été montré par Dunlop et al. [Dunlop 1998] et Canut et al. [Canut 1998].

Alors une explication possible pour les structures que nous observons en surface est que cela peut être lié au comportement de l'interface a-$SiO_2$/Si sous irradiation, car, comme nous avons déjà vu, la surface semble être plus sensible [Döbeli 1995] aux excitations électroniques que le volume.

# 5.IV. Attaque chimique interprétation des résultats ; nanostructuration

L'attaque chimique est une méthode qui nous permet de mettre en évidence les traces créées par irradiation ainsi que de réaliser des structures nanométriques en surface. Dans ce sous-chapitre nous allons décrire la façon dont nous avons interprété le processus d'attaque chimique et comparé les résultats de l'attaque chimique avec ceux de la spectroscopie IR ainsi qu'avec les résultats obtenus par le modèle de la pointe thermique. Ensuite nous allons présenter deux applications possibles avec les trous créés par attaque chimique.

## 5.IV.A. Phénoménologie du processus d'attaque chimique

Pour comprendre le phénomène de l'attaque chimique nous rappelons les équations qui régissent l'attaque chimique.

$$H_2O+2HF \Leftrightarrow H_3O^+ + HF_2^- \qquad (5.1)$$

L'acide fluorhydrique en solution se dissocie et mène à la création des radicaux $HF_2^-$ d'après l'équation 5.1. Le proton ainsi créé est adsorbé par un atome d'oxygène provenant de la surface du $SiO_2$. L'oxygène qui a adsorbé le proton aura besoin d'un électron. Cet électron est arraché à l'atome de silicium voisin avec lequel il forme la liaison Si-O et le silicium devient $Si^+$. La densité d'électrons autour de l'atome de silicium devient plus faible et la liaison Si-O est susceptible d'être cassée. Un atome d'oxygène est alors enlevé du matériau. Si des protons viennent sur les atomes d'oxygène voisins à un atome de silicium, il est possible que toutes les liaisons de l'atome de silicium soient rompues et donc que l'atome de silicium puisse se lier à un radical $HF_2^-$. Les réactions chimiques qui régissent la deuxième étape de l'attaque chimique peuvent être mises sous la forme suivante :

$$SiO_2+2H_3O^+ +2HF_2^- \Rightarrow SiF_4+4H_2O$$

Cette équation prend en compte le remplacement des deux atomes d'oxygène dans la molécule de $SiO_2$. Cette dernière réaction a lieu avec la formation du $SiF_4$ qui est un produit volatile. Il se dégage sous forme de bulles à la surface du matériau.

Tant que les bulles restent à la surface, la circulation de la solution fraîche est diminuée. Cela a des conséquences sur la rugosité de la surface après l'attaque chimique. On observe donc la création d'une structure périodique de période autour de 75 nm sur la surface vierge après l'attaque chimique (figure 5.5).

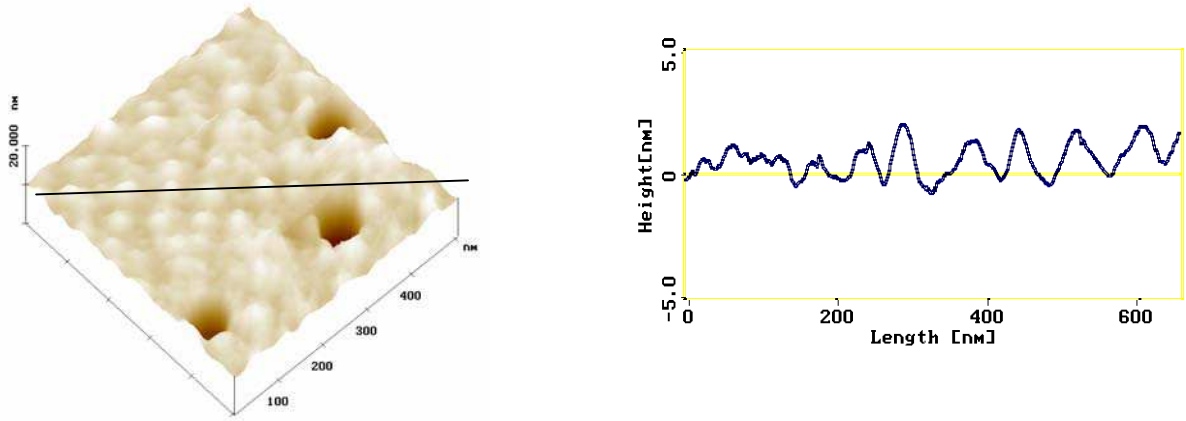



*Figure 5.5* : Surface d'un échantillon après l'attaque chimique avec une solution de HF 4.4 % concentration volumique

La vitesse d'attaque chimique dépend du taux de formation des radicaux $HF_2^-$, de la température ainsi que de la liaison Si-O (de la capacité de casser cette liaison). L'oxyde sera plus facilement attaqué pour un taux de production de radicaux $HF_2^-$ plus élevé. Ainsi la vitesse d'attaque chimique est plus élevée à haute température (voir tableau 4.19).

Quant à la liaison Si-O, le fait que, l'attaque chimique se fasse plus facilement dans la trace que dans le matériau vierge, signifie qu'elle est plus faible. L'irradiation affaiblit donc la liaison Si-O. Plus l'énergie de liaison Si-O est faible, plus elle est facile à détruire. Ainsi le fait que l'attaque chimique soit plus efficace après irradiation peut se traduire dans un affaiblissement de la liaison Si-O.

Comme nous l'avons vu après les études IR la vibration d'élongation Si-O se déplace vers des nombres d'onde plus bas. Soit un oscillateur, formé par deux masses $m_1$ et $m_2$, rappelées l'une vers l'autre par un ressort de raideur k. Le nombre d'onde caractéristique de la transition vibrationnelle s'écrit

$$\omega = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{k\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}$$

La raideur de ce ressort sera plus petite pour des nombres d'ondes plus bas. Cela indique une liaison plus faible et plus facile à détruire. Les variations relatives de ω et k sont liées par la relation (pour des variations faibles) :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta k}{k}$$

Comme ω varie de 3% le raideur du ressort varie de 6 %.

## 5.IV.B. Seuil d'attaque chimique

Rappelons nous l'évolution de l'attaque chimique en fonction de la perte d'énergie électronique (figure 5.6). L'attaque chimique devient efficace à partir d'une perte d'énergie électronique qui se trouve entre 3.4 keV/nm et 6.6 keV/nm, valeur qui est supérieure au seuil d'endommagement du a-$SiO_2$ (autour de 2 keV/nm). Les traces sont révélées à 100% pour des valeurs de perte d'énergie électronique supérieure à 7 keV/nm. La révélation des traces à 100% permet de valider les résultats AFM dans le sens que nous avons eu un bon contrôle de la fluence utilisée.

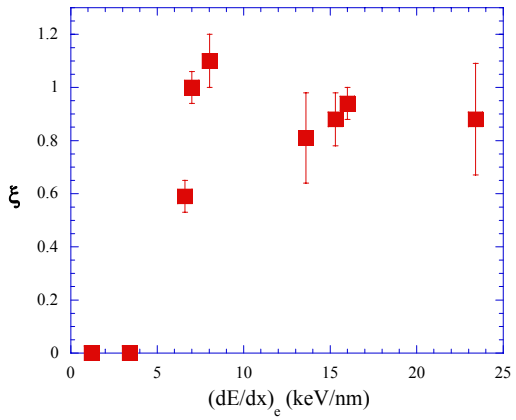



*Figure 5.6* : Evolution de l'efficacité de l'attaque chimique (en solution de HF 4.4 %

Une interprétation possible de seuil de révélation de traces à 100% peut être donnée à partir des résultats obtenus sur d'autres matériaux comme l'oxyde de silicium cristallin (q-$SiO_2$) , $Y_3Fe_5O_{12}$, $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ amorphe et kapton. Dans ces matériaux il a été trouvé que

l'efficacité d'attaque chimique est égale à 100% pour des traces qui dépassent 3 nm de rayon effectif. La signification du seuil de révélation de traces à 100% est le fait qu'à partir de ce seuil les traces induites dans le matériau sont continues. Le tableau 5.5 présente les résultats obtenus sur ces matériaux : le seuil de révélation à 100 % de trace $(dE/dx)_e^{AC}$ et le rayon effectif correspondant ($R_s^{AC}$).

| Matériau | $(dE/dx)_e^{AC}$ | Référence | $\mathbf{R_s^{AC}}$ **(nm)** | Référence |
|---|---|---|---|---|
| a-$SiO_2$ | 7.0 | cette étude | **2.7** | cette étude |
| q-$SiO_2$ | 7.3 | [Sigrist 1977] | **3.3** | [Meftah 1993] |
| $Y_3Fe_5O_{12}$ | 19 | [Toulemonde 1990] | **2.8** | [Toulemonde 1990] |
| $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ | 36 | [Trautmann 1993] | **3.5** | [Trautmann 1996] |
| kapton | 5.0 | [Trautmann_bis 1996] | **3.0** | [Steckenreiter 1999] |

*Tableau 5.5* : Seuil de révélation de traces à 100% et le rayon effectif de trace correspondant dans différents matériaux

Tous ces résultats montrent que les traces sont révélées à 100 % à partir d'un certain seuil de perte d'énergie électronique. Ce seuil correspond à la création des traces continues cas dans lequel les traces ont un diamètre autour de 3 nm. Dans le cas du $Y_3Fe_5O_{12}$ la continuité de traces a été prouvée par des mesures de Microscopie Electronique à Balayage. Ainsi la distribution des diamètres des traces révélées est homogène pour des pertes d'énergie électronique supérieures à celles qui ont comme effet la création des traces de 3 nm de rayon.

Dans notre cas la révélation de traces se fait à 100 % pour une perte d'énergie électronique autour de 7 keV/nm. L'extrapolation de nos résultats IR pour une perte d'énergie de 7 keV/nm montre un rayon effectif d'endommagement de (2.7 ±0.2) nm. De plus le modèle de la pointe thermique nous indique (pour le critère de fusion) que le rayon de trace induite dans le a-$SiO_2$ pour une perte d'énergie de 7 keV/nm est de (3.0±0.5) nm.

Il est donc possible les traces soient révélées par attaque chimique en pourcentage de 100% seulement dans le cas des traces continues.

## 5.IV.C. Comparaison des résultats AFM sur l'attaque chimique avec les résultats IR et avec le modèle de la pointe thermique

Les résultats AFM sur l'attaque chimique permettent de déterminer un rayon moyen d'endommagement de (10.9±6.5 )nm dans le cas d'irradiation du a-$SiO_2$ avec du Pb pour une perte d'énergie électronique de 24.3 keV/nm. Les résultats IR indiquent un rayon d'endommagement de (6.6±0.5)nm. Le modèle de la pointe thermique nous donne un rayon moyen d'endommagement de (7.0±0.5) nm.

Ces résultats sont en relativement bon accord. Il faut cependant noter que l'erreur effectuée sur le diamètre de la trace à partir de la méthode de l'attaque chimique par des mesures AFM est élevée.

# Bibliographie chapitre 5

**[Benyagoub 1992]** A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumünzer, Nucl. Instrum. Methods B 65, (1992) 228

**[Busch 1992]** M.C.Busch, A.Slaoui and P. Siffert, E. Dooryhee, M. Toulemonde, J.Appl. Phys. 71 (6) 15 March (1992) 2596

**[Canut 1998]** B. Canut, N. Bonardi, S. M. M. Ramos, S. Della-Negra, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 146 (1998) 296

**[Döbeli 1995]** M.Döbeli, F. Ames, R.M.Ender, M.Suter, H.A.Synal, D.Vetterli, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 106 (1995) 43-46

**[Dufour 1993]** C. Dufour, Thèse de l'Université de Caen, Basse Normandie (1993)

**[Dunlop 1998]** A.Dunlop, G.Jaskierowicz, S.Della-Negra, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 146 (1998) 302

**[Mary 1992]** P. Mary, P. Bogdanski, M. Toulemonde, R. Spohr, Nucl. Instrum. Methods B 62 (1992) 391

**[Meftah 1993]** A.Meftah, F. Brisard, J. M. Constantini, M.Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde Phys. Rev. B 48 (1993) 920

**[Sigrist 1977]**A. Sigrist, R. Balzer, Helvetica Physica Acta, Vol. 50 (1977) Birkhauser Verlag, Basel

**[Toulemonde 1990]** M. Toulemonde, N. Enault, Jin Yun Fan, J. Appl. Phys. 68-4 (1990) 1545

**[Toulemonde 1998]** M.Toulemonde, C.Dufour, E.Paumier, F.Pawlak, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 504, (1998) 99

**[Toulemonde 2000]** M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods B 166-167 (2000) 903

**[Trautmann 1993]** C.Trautmann,R.Spohr, M. Toulemonde, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 83 (1993) 513

**[Trautmann 1996]** C. Trautmann, C. Dufour, E. Paumier, R. Spohr, M. Toulemonde Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 107 (1996) 397

**[Trautmann_bis 1996]** C. Trautmann, S. Bouffard, R. Spohr, Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res.B 116 (1996) 429

# Conclusion

# Conclusion

Cette étude présente une analyse des défauts induits en surface et en volume sur des structures a-$SiO_2$/Si suite à des irradiations avec des ions lourds d'énergie dans la gamme 1 à 11 MeV/u et des pertes d'énergie électronique de 0.7 à 26 keV/nm. Les excitations électroniques fortes s'avèrent efficaces dans la création des défauts en surface ainsi qu'en volume. Les techniques utilisées dans cette étude sont la Microscopie à Force Atomique, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier, la Microscopie Electronique à Balayage et l'Ellipsométrie.

Les mesures **AFM** présentées dans ce travail mettent en évidence, pour la première fois, un endommagement topographique à la surface des échantillons de type a-$SiO_2$/Si pour des pertes d'énergies supérieures à 16 keV/nm. Des bosses de dimensions nanométriques apparaissent en surface suite uniquement à une excitation électronique forte.

Les études de spectroscopie infrarouge **(IR)** permettent d'étudier la réponse de la couche d'oxyde sous irradiation à des pertes d'énergie électroniques. Ainsi, nous avons montré que, pour induire un endommagement dans la couche d'oxyde, il faut dépasser un seuil de 2 keV/nm pour une énergie de l'ion incident de 5 MeV/u.

Les **attaques chimiques** sur une série d'échantillons irradiés avec des ions provoquant différentes pertes d'énergies montrent que des défauts étendus sont induits dans la couche d'oxyde à partir d'une perte d'énergie électronique supérieure à 3.4 keV/nm et inférieure à 6.6 keV/nm.

D'une part, le seuil de révélation de traces montre que leur création ne correspond pas à la création des bosses en surface du a-$SiO_2$/Si qui apparaissent pour une perte d'énergie électronique supérieure à 16 keV/nm, et d'autre part que la révélation de trace ne s'effectue que pour une perte d'énergie électronique supérieure au seuil d'endommagement du a-$SiO_2$. Nous avons associé le seuil de révélation des traces (par attaque chimique) à 100% à la création des traces continues dans la couche d'oxyde.

Les mesures IR montrent que l'apparition des bosses en surface (détectées par l'AFM) ne peut pas être liée à l'endommagement induit dans la couche d'oxyde, car le seuil d'endommagement dans le cas du a-$SiO_2$ (2 keV) est bien inférieur au seuil d'apparition des bosses en surface sur l'échantillon a-$SiO_2$/Si (16 keV/nm).

En utilisant le modèle de la pointe thermique, il a été trouvé que le seuil d'endommagement du silicium est de 8 keV/nm et celui du $SiO_2$ vitreux est de 2.5 keV/nm.

Cela dit le seuil d'apparition de traces de 16 keV/nm ne correspond pas à l'endommagement de la couche de silice. Cela peut indiquer un possible réponse du substrat de silicium. De plus, la hauteur des bosses créées en surface par irradiation diminue lors que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. Il est donc possible que cet effet soit attribué à l'effet du silicium ou de l'interface a-$SiO_2$/Si. Comme les calculs du modèle de la pointe thermique indiquent un seuil d'endommagement du silicium de 8 keV/nm nous avons attribué l'apparition des traces en surface à l'interface a-$SiO_2$/Si.

Le seuil d'endommagement du a-$SiO_2$ obtenu à partir des mesures IR est en bon accord avec celui obtenu par le modèle de la pointe thermique 2.5 keV/nm. De plus, les valeurs trouvées pour les rayons effectifs déterminés théoriquement à partir du modèle de la pointe thermique et expérimentalement à l'aide de la spectroscopie IR sont en bon accord. L'endommagement de l'oxyde a été associé à la création d'une nouvelle phase dans laquelle la liaison Si-O vibre à une fréquence plus basse.

Comme les valeurs de $(dE/dx)_e$ seuil à 2 keV/nm et 6.6 keV/nm peuvent être définitivement attribués à la réponse du a-$SiO_2$ sous irradiation avec des ions lourds (création des défauts et attaque chimique), il a été conclu que le seuil à 16 keV/nm correspond à l'apparition de l'endommagement du silicium à l'interface Si/$SiO_2$. Des nouvelles expériences [Bonnet 2003] (communications privées) montrent que, après une attaque chimique très longue (suite à des irradiations avec des ions Au de 210 MeV à une perte d'énergie électronique de 20 keV/nm) qui permet d'enlever toute la couche d'oxyde, des bosses nanométriques restent sur la surface du silicium.

Il est aussi présenté une méthode géométrique (à partir des trous créés par attaque chimique) qui permet de remonter à la taille de la pointe utilisée dans la Microscopie à Force Atomique. Le résultat que nous avons ainsi obtenu ( ~ 7 nm) est comparable aux dimensions données par le fabricant ( ~ 5 nm).

Cette étude présente également une partie qui peut avoir des applications. L'attaque chimique des échantillons a-$SiO_2$/Si irradiés donne la possibilité de créer, dans la couche d'oxyde sur le substrat de silicium, des structures nanométriques avec des dimensions contrôlables. Les ouvertures créées sur le substrat de silicium peuvent être utilisées pour implanter des ions tels que Co pour des propriétés magnétiques ou bien de réaliser des dopages avec du P ou du B.

Résumé

Des couches de a-$SiO_2$ déposées sur un substrat de Si ont été irradiées avec des ions lourds. L'endommagement en surface est étudié à l'aide de la Microscopie à Force Atomique (AFM). Pour des pertes d'énergie électronique supérieure à 16.0 keV/nm, des bosses apparaissent en surface. La hauteur de ces bosses diminue quand l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. Les études de Spectroscopie Infrarouge montrent que le seuil d'endommagement pour le a-$SiO_2$ est autour de 2.0 keV/nm. Alors, il est probable que la formation de ces bosses en surface ait son origine dans le substrat de Si. Le modèle de la pointe thermique conforte l'hypothèse que la création des bosses est liée à la réponse du Si. Ce modèle indique un seuil d'endommagement de 1.8 keV/nm (a-$SiO_2$) et 8.0 keV/nm (Si).

L'attaque chimique après irradiation offre une possibilité technique de réaliser des trous nanométriques avec des dimensions et formes contrôlables. Il est aussi possible de déterminer le rayon de la pointe AFM.

**Mots clef** : $SiO_2$; Si, irradiation, ions lourds, AFM, IR, attaque chimique, pointe thermique, nanostructures

## $SiO_2$ on silicon : behavior under heavy ion irradiation

Abstract

Heavy ion irradiation was performed on a-$SiO_2$ layers deposited on Si. Damage of the surface was studied by means of Atomic Force Microscopy. Hillocks appear for an electronic stopping power higher than 16 keV/nm. The height of the hillocks decreases with the thickness of the oxide layer. Infrared Spectroscopy studies show that the damage threshold for a-$SiO_2$ is at an electronic stopping power of 2 keV/nm. Therefore it is probable that the origin of the hillocks comes from the silicon layer. This could be explain within the frame of thermal spike model. The theoretical thresholds are 8 keV/nm and 1.8 keV/nm for silicon and a-$SiO_2$ respectively.

Chemical etching after irradiation gives a technical possibility to create nanopits, whose size and shape can be controlled. Additionally, these structures allowed to determine the AFM tip radius.

**Keywords** : $SiO_2$, Si, irradiation, heavy ions, AFM, IR, chemical etching, nanostructures

**Discipline** : Millieux dense et matériaux

Centre Interdisciplinaire de Recherches Ions Laser, CIRIL-GANIL, rue Claude Bloch, BP 5133, 14070 Caen Cedex 5, France.