HAL
open science

ETUDE DE LA CROISSANCE THERMIQUE DES CAVITES INDUITES PAR IMPLANTATION D'HELIUM DANS LE SILICIUM

Romain Delamare

▶ **To cite this version:**

Romain Delamare. ETUDE DE LA CROISSANCE THERMIQUE DES CAVITES INDUITES PAR IMPLANTATION D'HELIUM DANS LE SILICIUM. Mécanique [physics.med-ph]. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT : . tel-00008137

HAL Id: tel-00008137

https://theses.hal.science/tel-00008137v1

Submitted on 20 Jan 2005

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.

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Physique

Par

Romain DELAMARE

ETUDE DE LA CROISSANCE THERMIQUE DES CAVITES INDUITES PAR L'IMPLANTATION D'HELIUM DANS LE SILICIUM

Soutenue le 12 mai 2003

Jury :

Mme C. LEBORGNE	Professeur (GREMI, Orléans), Président
M A. CLAVERIE	Directeur de Recherche (CEMES, Toulouse), Rapporteur
M A. VAN VEEN	Professeur (Delft University of Technology, Pays Bas), Rapporteur
M S. ASHOK	Professeur (Pennsylvania State University, USA), Examinateur
M B. PICHAUD	Professeur (Université d'Aix-Marseille III), Examinateur
M E. NTSOENZOK	Ingénieur de recherche (CERI,Orléans), Directeur de thèse

Remerciements

carpe diem

SOMMAIRE

Introduction **1**

Chapitre I : Rappels et généralités sur les cavités **3**

I.1 Les applications des cavités d'hydrogène et d'hélium **3**

I.1.1 Le Smart-Cut® 3

I.1.2 Le gettering des impuretés métalliques 5

I.2 Création et croissance des cavités **13**

I.2.1 L'implantation ionique 13

I.2.2 Rappels sur l'interaction ions-matière 14

I.2.3 Les cavités 15

I.2.4 Les mécanismes de croissance 22

I.2.5 Défauts générés par l'implantation 25

I.2.6 Rappels sur les cavités obtenues à 1,6 MeV par S.Godey 31

Chapitre II : Méthodes expérimentales utilisées **41**

II.1 Echantillons utilisés **41**

II.2 Implantations ioniques **41**

II.3 Recuits thermiques **41**

II.4 La microscopie électronique en transmission **43**

II.4.1 Préparation des échantillons 43

II.4.2 Section transverse 43

II.4.3 Vue plane 46

II.4.4 Technique utilisée pour la préparation des échantillons 46

II.4.5 Les microscopes 48

II.5 La NDP (Neutron Depth Profiling) 51

II.5.1 Principe 51

II.5.2 La méthode NDP 51

II.5.3 Sensibilité 52

II.6 La TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) 53

II.6.1 Mesures isothermes 53

II.6.2 Mesures dites de « ramp annealing » 53

Chapitre III : Croissance des cavités 55

III.1 Introduction 55

III.2 Implantations à 1550 keV 56

III.2.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM 56

III.2.2 Implantations à 2.10^{16} He.cm^{-2} 57

III.2.3 Implantations à 5.10^{16} et 10^{17} He.cm^{-2} 60

III.2.4 Résumé 70

III.3 Implantations à 50 keV 71

III.3.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM 71

III.3.2 Influence de la température à $2,83.10^{16}$ He.cm^{-2} 72

III.3.3 Influence de la température à 5.10^{16} He.cm^{-2} 76

III.3.4 Résumé 80

III.4 Implantations à 10 keV 81

III.4.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM 81

III.4.2 Influence de la température à $1,45.10^{16}$ He.cm^{-2} 82

III.4.3 Influence de la température à 5.10^{16} He.cm^{-2} 87

III.4.4 Résumé 91

III.5 Influence de la profondeur d'implantation : synthèse des résultats 92

III.5.1 Comparaison à dose équivalente 93

III.5.2 Comparaison à 5.10^{16} He.cm^{-2} 96

Chapitre IV : Désorption de l'hélium **101**

IV.1 Dispositif d'implantation **102**

IV.2 Désorption de l'hélium **104**

IV.2.1 Résultats obtenus avec la méthode NDP 104

IV.2.2 Résultats obtenus avec la méthode TDS 110

IV.2.3 Résultats de microscopie électronique en transmission 116

IV.3 Résumé **118**

Chapitre V : DISCUSSION **120**

V.1 Zone de création des cavités **120**

V.2 Croissance des cavités **122**

V.3 Le facettage des cavités **127**

Conclusion **132**

Introduction

Introduction

Les implantations ioniques dans les semi-conducteurs sont étudiées depuis des dizaines d'années. Plus particulièrement, les implantations d'hydrogène et d'hélium à hautes doses sont connues pour former des cavités dans les semi-conducteurs. Ces cavités ont des applications qui sont de plus en plus utilisées : d'une part la fabrication de structures SOI (Silicon On Insulator) par l'intermédiaire du procédé Smart-Cut® dans le cas des implantations d'hydrogène ; d'autre part, le piégeage des impuretés métalliques (gettering) pour les implantations d'hélium. Or ces applications nécessitent une meilleure compréhension des mécanismes de formation et de croissance de ces cavités.

Dans cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux cavités induites par l'implantation d'hélium dans le silicium. En effet, beaucoup de travaux ont été réalisés sur ce sujet mais un grand nombre de phénomènes et de mécanismes restent à comprendre. Dans ce travail, nous voulons déterminer quels sont les mécanismes de formation et de croissance (Ostwald Ripening ou Migration Coalescence) des cavités en utilisant un large éventail de paramètres d'implantation. Les énergies des implantations que nous avons réalisées, sont comprises entre 10 keV et 1,55 MeV, les doses allant de $1{,}45.10^{16}$ $He.cm^{-2}$ jusqu'à 10^{17} $He.cm^{-2}$. Pour chaque type d'implantation, nous avons essayé de comprendre le rôle de chacun des trois paramètres principaux que sont les lacunes, l'hélium et la surface dans la croissance des cavités. Grâce à une étude systématique de la cinétique de croissance, nous devrions déterminer leur rôle.

Le premier chapitre est un récapitulatif des applications de l'implantation d'hydrogène et d'hélium dans le silicium. On y trouve un rappel des caractéristiques des différents éléments intervenant dans la croissance des cavités. Le rôle de chacun d'entre eux, lorsqu'il est connu, y est répertorié. Les différents défauts et types de cavités induits par ces implantations d'hélium et d'hydrogène sont également présentés. Enfin, un récapitulatif des principaux résultats, obtenus par Sylvie Godey, sur la croissance des cavités induites par implantation d'hélium termine cette partie.

Le deuxième chapitre décrit les procédures expérimentales utilisées, et présente un bref descriptif des méthodes de caractérisation. La principale méthode utilisée est la microscopie électronique en transmission (MET) pour « observer » les cavités et les défauts. Pour étudier la désorption de l'hélium, nous nous sommes servis de la Neutron Depth Profiling (NDP) et de la Thermal Desorption Spectroscopy (TDS).

La troisième partie présente les différents résultats que nous avons obtenus en microscopie (MET) pour des énergies d'implantation de 10, 50 et 1550 keV. Pour chaque énergie, nous avons choisi des doses telles que les maximums de concentration d'hélium soient identiques, c'est-à-dire des doses de 1,45 ; 2,83 et 5.10^{16} He.cm^{-2} pour les énergies de 10, 50 et 1550 keV, respectivement. Nous avons également comparé les résultats obtenus en gardant la dose d'hélium constante et égale à 5.10^{16} He.cm^{-2}, pour toutes les énergies. Tous les résultats sont triés et présentés par énergie. A la fin du chapitre, une synthèse des résultats expérimentaux obtenus est présentée.

Le quatrième chapitre est consacré à la désorption de l'hélium des cavités. Dans cette partie, une étude de désorption, à partir d'échantillons présentant à peu près les mêmes distributions de défauts (hélium et lacunes), à des profondeurs différentes, a été effectuée. Pour obtenir ces distributions, nous avons implanté nos échantillons au travers de feuilles d'aluminium d'épaisseurs différentes (avec des ions hélium ayant une énergie incidente de 1,55 MeV). Grâce à cela, des profondeurs d'implantation, comprises entre 0,9 et 5,6 µm, ont été réalisées. Cette étude de désorption doit nous permettre d'évaluer l'impact de la profondeur d'implantation.

Avant de conclure, nous présentons une discussion des différents résultats obtenus. Ces derniers devraient nous permettre de proposer un mécanisme global de croissance des cavités.

Chapitre I Rappels et généralités sur les cavités 3
I.1 Les applications des cavités d'hydrogène et d'hélium 3
I.1.1 Le Smart-Cut® 3
I.1.2 Le gettering des impuretés métalliques 5
I.1.2.1 Comportement des impuretés métalliques 6
I.1.2.2 Les mécanismes du gettering 10
I.1.2.3 Les différentes méthodes de piégeage..... 11
I.2 Création et croissance des cavités 13
I.2.1 L'implantation ionique 13
I.2.2 Rappels sur l'interaction ions-matière..... 14
I.2.3 Les cavités..... 15
I.2.3.1 Les précurseurs..... 15
I.2.3.2 La création d'une cavité 16
I.2.4 Les mécanismes de croissance..... 22
I.2.4.1 La Migration Coalescence..... 22
I.2.4.2 L'Oswald Ripening 22
I.2.5 Défauts générés par l'implantation 25
I.2.5.1 Cas de l'hydrogène..... 25
I.2.5.2 Cas de l'hélium 27
I.2.6 Rappels sur les cavités obtenues à 1,6 MeV par S. Godey..... 31
I.2.6.1 Faible dose 31
I.2.6.2 Fortes doses..... 35

Chapitre I Rappels et généralités sur les cavités

I.1 Les applications des cavités d'hydrogène et d'hélium

I.1.1 Le Smart-Cut®

L'utilisation des structures SOI (Silicon On Insulator) est apparue dans les années 1960, effectivement cette technologie permet la fabrication de circuits intégrés très rapides. Mais c'est seulement depuis les années 1980 que cette technologie a connu son essor. Comme leur nom l'indique les structures SOI sont constituées d'une fine couche de semi-conducteur (souvent du silicium) sur une couche isolante (souvent de l'oxyde de silicium). Il n'existe donc pas de contact entre la couche du semi-conducteur et son substrat. Ceci a pour avantage de réduire les effets capacitifs parasites ainsi que les fuites dues au substrat et d'augmenter le gain en courant. L'un des principaux domaines d'application de cette technologie est le marché des systèmes portables d'où l'intérêt général qui lui est accordé.

Trois techniques de production de ces structures sont utilisées dans l'industrie :

1. SIMOX (Separation by Implantation of Oxygen) ;
2. BESOI (Bond and Etch-back SOI) ;
3. Unibond® produite par le procédé Smart-Cut®.

La technique SIMOX(1) est probablement l'une des plus utilisées. Elle consiste à implanter de l'oxygène dans un substrat de silicium à haute dose ($\approx 10^{18}$ O^+/cm^2) afin de former une couche d'oxyde enterrée. La température du substrat pendant cette implantation est d'environ 600°C afin de diminuer les défauts créés pendant l'implantation. Ensuite on effectue un recuit haute température ($\approx$ 1300°C) pour finaliser le procédé. Cette technique a pour inconvénients son coût et les défauts résiduels dus à l'implantation.

La technique BESOI(2) est basée sur le collage direct de deux plaquettes de silicium (wafer bonding). Sur la plaquette n° 1, on forme une couche mince de SiGe dite d'arrêt puis une couche de silicium épitaxiée qui deviendra la zone active. Sur la plaquette n° 2, on fait croître une couche d'oxyde. Ensuite on colle ces deux plaques et on amincit, par polissage

mécano-chimique, par la face arrière de la plaquette n° 1. L'avantage de cette technique, est qu'elle est d'un faible coût. L'inconvénient est la mauvaise homogénéité du film de silicium.

Le procédé Smart-Cut® [3,4,5,6,7] combine à la fois une implantation d'hydrogène et le collage direct (Figure 1). La première étape consiste à implanter de l'hydrogène à haute dose ($\approx 5.10^{16}$ H^+/cm^2 pour des énergies d'implantation de l'ordre de la centaine de keV), dans la plaquette n° 1 sur laquelle on a fait croître au préalable un oxyde thermique. Ensuite, il faut coller la plaquette n° 1 sur une autre plaquette (n° 2). Pour ce faire, les deux plaquettes doivent être nettoyées afin d'obtenir deux surfaces hydrophiles (terminées par des liaisons –OH qui permettent leur adhésion moléculaire). Pour terminer, on leur fait subir un recuit à une température de l'ordre de 500°C. Les plaquettes collées se séparent alors en deux parties : l'une est composée de la couche mince transférée et du substrat n° 2 ; l'autre est le reste de la plaquette n° 1. Il ne reste plus qu'à éliminer l'hydrogène avec un recuit haute température et à polir la nouvelle face de la couche.

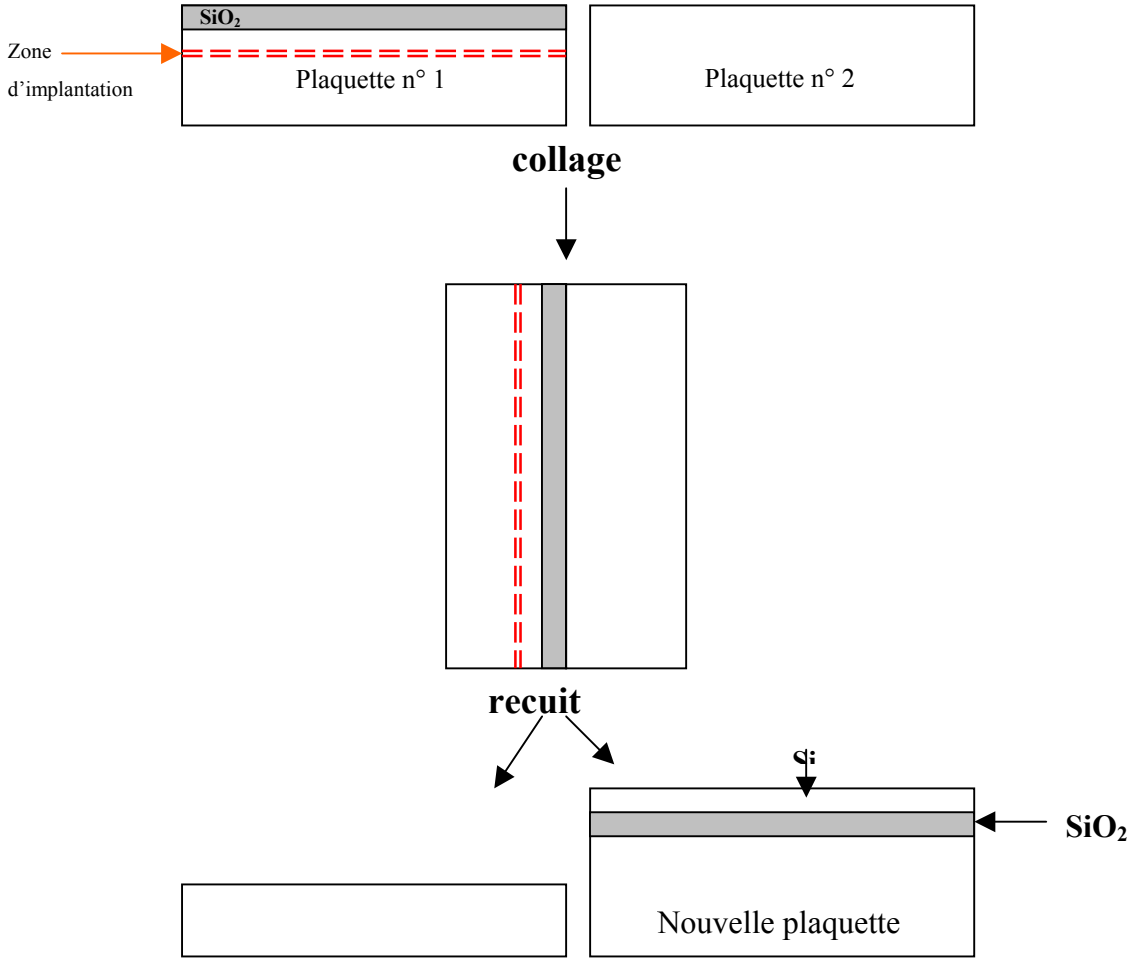

Figure I-1 : Schématisation du procédé de fabrication d'une plaquette SOI à l'aide de la technologie Smart-Cut®.

Les avantages du Smart-Cut® sont :

- Facilité du choix de l'épaisseur de la couche en modifiant l'énergie d'implantation des hydrogènes ;
- Uniformité de la couche obtenue (± 5 nm sur une plaque de 100 mm de diamètre) ;
- Couche avec très peu de défauts ;
- Faibles coûts de production (recyclage de la plaquette n° 1 après le transfert, utilisation des équipements standards de la micro-électronique (implanteurs, fours,…).

Cette technologie peut également s'appliquer à d'autres semi-conducteurs[8,910,11] (SiC, GaAs, InP, …). En utilisant une couche mince plutôt que le matériau massif (ces matériaux sont très chers), cela permettrait de réduire les coûts de fabrication. On pourrait ainsi remplacer le silicium pour des applications particulières. Par exemple, dans le cas d'application à haute température, à forte puissance ou à haute fréquence, le carbure de silicium est utilisé depuis plusieurs années. Ces structures sont appelées SICOI (SIC On Insulator).

I.1.2 Le gettering des impuretés métalliques

Les impuretés introduites dans les composants pendant leur fabrication modifient les caractéristiques de ceux-ci. Il est donc impératif de contrôler la concentration de ces impuretés, d'autant plus que la miniaturisation des composants les rend de plus en plus sensibles à ces défauts. La plupart de ces impuretés sont en fait des impuretés métalliques dues aux différents procédés de fabrication des composants.

Afin de diminuer la concentration de ces impuretés, des techniques de piégeage (gettering) ont été mises au point. Elles consistent à faire diffuser et à piéger les impuretés, en dehors des zones actives des composants. Une des méthodes les plus utilisée est une méthode de piégeage par la face arrière, qui implique de forts bilans thermiques donc de forts coûts. Une des alternatives à cette méthode est l'utilisation des cavités induites par implantation d'hélium pour piéger les impuretés en dehors des zones actives des composants. Il s'agit du gettering de proximité.

Nous allons donc faire un rappel sur le comportement des impuretés métalliques dans le silicium afin de pouvoir introduire les mécanismes de piégeage et détailler les différentes techniques utilisées pour le gettering.

I.1.2.1 Comportement des impuretés métalliques

Connaître le comportement d'un métal dans le silicium signifie connaître les paramètres suivants : son coefficient de diffusion, sa solubilité, sa tendance à précipiter et son activité électrique. De nombreuses études ont été réalisées sur ce sujet[12] ; dans ce travail, nous ne présenterons que les résultats qui nous intéressent.

La diffusion

La plupart des métaux se trouvent en position interstitielle dans le silicium et sont par conséquent très mobiles. L'équation donnant leur coefficient de diffusion est de la forme $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ avec D_0 le facteur pré-exponentiel (cm².s^{-1}) et E_a l'énergie d'activation (eV).

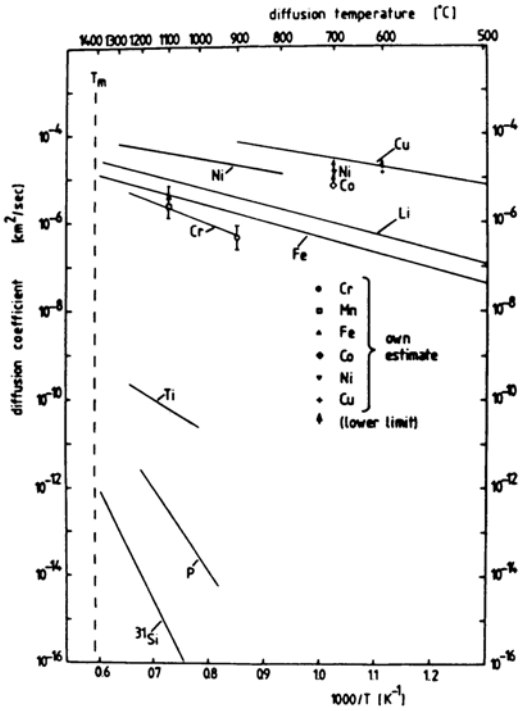

Figure I-2 : Coefficients de diffusion des principaux métaux de transition sous forme de droites d'Arrhenius.

Mais tous les métaux ne se placent pas en position interstitielle dans le silicium, certains se placent en position substitutionnelle. Ces métaux sont dits hybrides car ils peuvent prendre les deux positions. C'est le cas, par exemple, de l'or et du platine. La diffusion dans ce cas peut se faire suivant deux mécanismes :

- Le mécanisme de Frank-Turnbull[13] ou de dissociation qui suppose que l'impureté en position substitutionnelle (M_s) va se servir d'une lacune (V) pour se placer en position interstitielle (M_i) et diffuser :

$$M_s \leftrightarrow M_i + V$$

- Le mécanisme de kick-out[14] qui suppose que l'atome en position substitutionnelle (M_s) va utiliser un interstitiel de silicium (Si_i) et se placer en position interstitielle (M_i) pour diffuser :

$$M_s + Si_i \leftrightarrow M_i$$

En fait, pour les métaux hybrides, le mécanisme de Frank-Turnbull est prédominant à basse température[15,16,17,18], alors qu'à haute température (> 800°C), c'est le mécanisme de kick-out qui est prédominant [15,17,19,20,21]. On voit donc que les coefficients de diffusion dépendent du substrat utilisé car les mécanismes de diffusion prennent en compte les défauts présents dans le matériau.

Les autres formes dans lesquelles on trouve les métaux dans le silicium sont lorsqu'ils sont piégés par des défauts (dans des précipités, des dislocations…) ou lorsque ces atomes forment des paires avec les dopants ($Mi + D \leftrightarrow M - D$).

Solubilité et précipitation

La solubilité limite est la concentration maximale d'une « impureté » dans un matériau à une température donnée. Si on dépasse cette concentration, alors l'impureté va précipiter. En fait, c'est ce qui se passe lors de l'introduction d'une impureté pendant un recuit, puis du refroidissement car cette limite croit avec la température. La précipitation va préférentiellement avoir lieu dans des zones où il existe des défauts. Ces précipités peuvent détériorer les caractéristiques des composants s'ils se trouvent dans les zones actives.

Dans le cas du silicium, généralement les impuretés qui précipitent vont former un siliciure de la forme MSi_2 ($M_i+2Si \leftrightarrow MSi_2$).

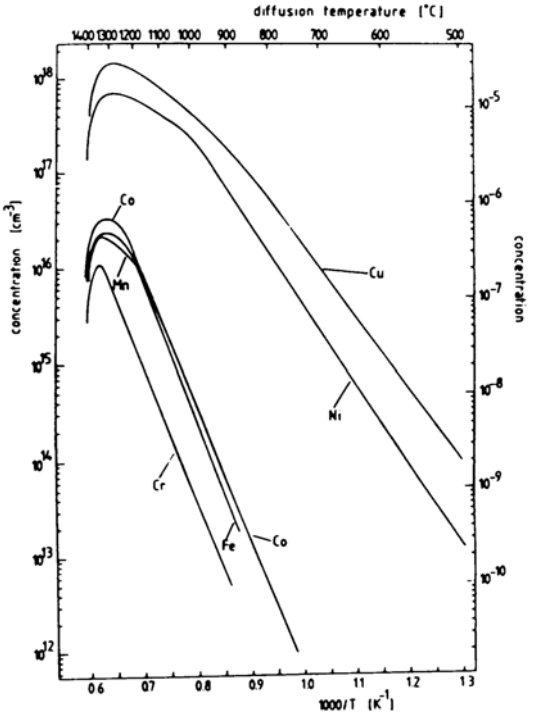

Figure I-3 : Solubilités des principaux métaux de transition en interstitielle dans le silicium[22].

Dans le cas des impuretés en position substitutionnelle, les solubilités limites augmentent par rapport à celles en position interstitielle. C'est ce qui est mis en évidence sur la Figure I-4 dans le cas de l'or.

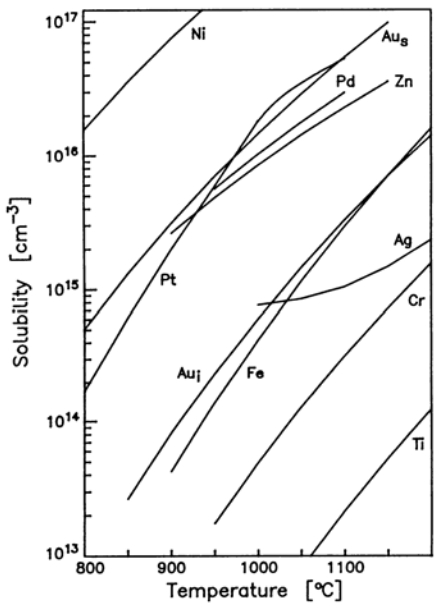

Figure I-4 : Comparaison de la solubilité de l'or interstitiel et substitutionnel et quelques autres métaux[12].

Activité électrique

L'activité de ces impuretés peut se traduire par l'augmentation des courants de fuite dans les jonctions, par la détérioration de l'oxyde de grille des composants MOS, et donc globalement par la destruction des caractéristiques des composants. Ces impuretés métalliques, même lorsque leur concentration est inférieure à leur limite de solubilité, peuvent endommager les composants. Elles créent des niveaux profonds dans la bande interdite, qui sont des pièges pour les porteurs minoritaires. Les atomes en position interstitielle peuvent créer trois niveaux différents (un donneur et deux donneurs) dans la bande interdite, et ces niveaux affectent le taux de recombinaison des porteurs minoritaires selon la théorie de Schckley-Read-Hall[23,24]. Les impuretés métalliques se présentent parfois sous forme de complexes composés d'une impureté en position interstitielle et d'un accepteur. Dans le silicium de type p, les métaux sont donc souvent actifs sous forme de complexes[25]. Dans certains cas, on utilisera des impuretés métalliques pour contrôler la durée de vie des porteurs minoritaires dans les composants de puissance[17,26,27].

I.1.2.2 Les mécanismes du gettering

Le mécanisme global du gettering consiste à dépiéger les impuretés de leurs positions, puis à les faire diffuser vers des sites pièges où elles seront moins nocives. Il existe trois mécanismes intervenant dans le gettering :

- La relaxation ;
- La ségrégation ;
- L'injection d'auto-interstitiels.

La relaxation

Le mécanisme est dit de relaxation lorsque la concentration d'impuretés introduites est supérieure à la solubilité limite. Ce phénomène arrive souvent lorsque l'impureté est introduite (intentionnellement ou non) lors d'un recuit et qu'il y a un brusque refroidissement de température. Les impuretés vont alors précipiter, de préférence, sur les défauts étendus. L'interaction entre ces défauts et les impuretés peut alors avoir deux origines :

- électrostatique dans le cas d'une dislocation chargée ;
- mécanique c'est-à-dire que les contraintes exercées par les dislocations peuvent favoriser la précipitation.

Les méthodes utilisant ce mécanisme sont la déposition de films non métalliques, la diffusion superficielle du phosphore, la précipitation de l'oxygène et les implantations ioniques.

La ségrégation

La ségrégation consiste à faire diffuser les impuretés dans des zones où leur solubilité est plus grande. Ce mécanisme ne nécessite pas la sursaturation des impuretés. Il peut avoir lieu dans une région fortement dopée du composant où l'impureté va former une paire avec un dopant. Il peut également avoir lieu dans une couche métallique collée au substrat, dans laquelle la solubilité de l'impureté est plus élevée.

L'injection d'auto-interstitiels

L'injection d'auto-interstitiels ne permet pas la capture à proprement dit des impuretés mais permet aux impuretés hybrides de passer d'une position substitutionnelle vers une position interstitielle. En fait, les auto-interstitiels favorisent le dépiégeage et la diffusion de ces impuretés, de plus ils peuvent aider à réduire la taille des précipités.

I.1.2.3 Les différentes méthodes de piégeage

On peut séparer ces méthodes en deux catégories distinctes, à savoir celles qui utilisent comme sites pièges des défauts déjà présents dans le silicium et celles où l'on crée les défauts qui vont servir de pièges. On les nomme respectivement :

- Le gettering interne
- Le gettering externe

Le gettering interne

Ce terme désigne une méthode qui utilise la précipitation de l'oxygène, présent dans les substrats de type Czochralski, comme site piège. En effet, dans ce type de substrat, on trouve une grande concentration de précipités d'oxygène. La méthode consiste donc en une succession de recuits :

- Un recuit haute température (≈ 1100°C) afin de créer une zone sans oxygène sous la surface par exo-diffusion ;
- Un recuit basse température (≈ 600-800°C) pour créer des centres de nucléation pour la précipitation de l'oxygène ;
- Un autre recuit haute température pour faire grossir les précipités de SiO_2.

C'est pendant cette dernière étape que les impuretés vont être piégées. En effet, lorsque les précipités de SiO_2 croissent, des silicium auto-interstitiels vont être émis. Et ce sont ces auto-interstitiels qui vont favoriser la précipitation des impuretés[28].

Le gros avantage de cette méthode est qu'elle est facile à mettre en œuvre sur une chaîne de production. Les inconvénients sont que l'homogénéité des caractéristiques des composants est mauvaise (ceci vient du fait que l'on ne peut pas contrôler la distribution et la taille des précipités d'oxygène). Ensuite, étant basée sur le principe de la relaxation, cette méthode n'est efficace qu'avec des impuretés en grande concentration et qui précipitent

facilement. Enfin, les impuretés piégées restent présentes dans le matériau et peuvent donc se libérer au cours de recuits ultérieurs.

Le gettering externe

Il existe deux façons de réaliser du gettering externe : on introduit les sites pièges, soit par la face arrière, soit par la face avant.

Si on introduit les défauts par la face arrière, alors il suffit de faire diffuser l'impureté et de la faire précipiter dans cette zone piège. De nombreuses méthodes (dépôt de films métalliques, oxydation, diffusion du phosphore…) utilisent ce principe. L'avantage de cette méthode est qu'elle est facile à mettre en œuvre et que l'on peut éliminer la zone de piège. Par contre elle nécessite des bilans thermiques importants et elle ne piège pas les impuretés dont la concentration est inférieure à leur solubilité limite.

Lorsque l'on introduit des défauts par la face avant, c'est à dire que l'on crée des sites de piégeage près des zones actives par implantation ionique, on parle alors de gettering de proximité. Différents ions ont été étudiés[29,30,31] pour réaliser ces sites mais l'hélium et ses cavités restent le meilleur compromis entre les perturbations dues aux implantations et l'efficacité des pièges créés. Ce procédé présente au moins trois avantages :

- les cavités peuvent être introduites dès les premières étapes de fabrication ;
- on peut piéger des impuretés même en dessous de leur limite de solubilité ;
- ces cavités sont à proximité des zones actives ce qui diminue les bilans thermiques.

Mais ces cavités nécessitent de fortes doses d'implantation et peuvent créer des défauts qui risquent de perturber les zones actives.

I.2 Création et croissance des cavités

I.2.1 L'implantation ionique

L'implantation ionique, en particulier l'étude des phénomènes mis en jeu dans l'interaction des particules avec la matière, occupe une place sans cesse croissante dans le domaine de l'électronique. Dans ce domaine, les recherches sont en fait menées dans deux directions opposées.

D'une part on cherche à minimiser les effets néfastes des particules. En effet, lors du dopage, de la fabrication d'oxydes enterrés ou de l'exposition à des radiations, des défauts dus à l'implantation sont créés. Compte tenu du caractère de plus en plus pointu des propriétés des composants, les défauts créés constituent des sources de perturbations qui sont de moins en moins tolérées.

D'autre part, dans la mesure où elle est susceptible de modifier les caractéristiques d'un composant, une implantation doit pouvoir être utilisée pour obtenir des propriétés particulières par un choix judicieux de ses paramètres (ions, énergie, fluence…). Dans le domaine de la microélectronique, les implantations d'ions électriquement actifs sont couramment utilisées lors de la fabrication de composants afin d'en modifier les caractéristiques. La technique est particulièrement intéressante dans le cas de composants de puissance, elle permet de localiser la zone dans laquelle on veut ajuster la durée de vie des porteurs libres. En effet, le contrôle de la durée de vie des porteurs est classiquement effectué par diffusion d'or ou de platine, ou par irradiation d'électrons. Ces deux méthodes conduisent à une réduction homogène de la durée de vie de la zone active des composants, à savoir la zone de fin de parcours des ions.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux implantations ioniques et surtout à la formation de cavités stables thermiquement, induites par des ions hélium ou hydrogène à haute fluence (> 2.10^{16} He / cm²). Quelle est la nature de ces défauts, où sont-ils localisés et comment évoluent-ils, sont les questions auxquelles nous essaieront de répondre.

I.2.2 Rappels sur l'interaction ions-matière

Nous nous intéresserons, plus particulièrement, aux interactions des ions avec le silicium qui constituera le semi-conducteur de base de notre étude. L'interaction d'un ion avec la matière rassemble l'ensemble des processus suivant lesquels une particule cède son énergie à un matériau cible. C'est l'énergie transférée qui est responsable des défauts créés. On peut décomposer l'énergie transférée en deux :

- une partie inélastique qui correspond aux excitations électroniques et à l'ionisation ;
- une partie élastique responsable de la mise en mouvement des atomes cibles.

Les collisions inélastiques ou ralentissements électroniques constituent le principal mode de pertes d'énergie dans le cas d'ions légers à fortes énergies. Il s'agit d'échanges de charge entre le projectile et les atomes cibles, d'ionisation des atomes cibles ou d'excitation d'électrons. Ces collisions aléatoires ont peu de conséquences sur la trajectoire de la particule incidente. Ce ralentissement est comparable à une force de frottement. Un des effets du ralentissement électrique est la création de paires électrons-trous. Les électrons éjectés par l'ion peuvent avoir une énergie suffisante pour, à leur tour, ioniser d'autres atomes. C'est un effet de cascade électronique dans laquelle le nombre d'électrons libres ne cesse d'augmenter tandis que leur énergie moyenne décroît. Dans le cas des semi-conducteurs, il peut y avoir création de courants parasites. C'est ce phénomène qui peut induire des disfonctionnements dans les composants. La corrélation entre l'énergie perdue par chocs inélastiques et le nombre de défauts créés est difficile à calculer, même approximativement. En effet, les processus, par lesquels les atomes sont déplacés de leur site, sont complexes et indirects. Le concept de concentration de défauts est utilisé. La densité de défauts créés, que l'on peut mesurer expérimentalement, dépend de la quantité d'énergie absorbée par ionisation et excitation dans la cible, et du rendement de création de défauts. Le mécanisme de ralentissement électronique de l'ion cesse lorsque son énergie cinétique devient faible. L'atome ainsi créé ne peut plus perdre son énergie que par des collisions nucléaires avec les atomes de la cible. Les pertes d'énergie correspondantes sont dites élastiques.

Les chocs élastiques se traduisent essentiellement par des déplacements des atomes cibles et donc par des défauts ponctuels dans le réseau. Pour qu'un atome soit déplacé, il faut

que l'énergie transférée, lors du choc, soit supérieure à l'énergie seuil de déplacement de l'atome cible. Compte tenu de la valeur de cette énergie dans le silicium (15 eV) et du transfert maximum d'énergie T_{Max} dans un choc élastique :

$$T_{Max} = 4\frac{m_{inc}\,.\,m_{cible}}{(m_{inc}+m_{cible})^2}E_{inc}$$

Si l'atome déplacé possède une énergie suffisante, il peut à son tour déplacer d'autres atomes et ainsi de suite. C'est un phénomène de cascade au cours duquel les collisions se rapprochent à mesure que l'énergie des atomes déplacés diminue.

I.2.3 Les cavités

L'une des conséquences de l'implantation d'ions hélium et hydrogène après recuit va être la formation de cavités. Dans cette partie, nous allons essayer de comprendre pourquoi et comment cette distribution d'ions va évoluer vers un système de cavités. Dans un premier temps nous allons analyser les différents phénomènes qui se produisent pendant l'implantation ionique et qui vont former les précurseurs de ces cavités. Puis, nous allons voir comment ces précurseurs vont donner naissance aux bulles durant la phase de recuit post-implantation.

I.2.3.1 Les précurseurs

Les phénomènes de croissance des cavités dans le silicium sont encore mal compris. Les premiers paramètres à prendre en compte sont ceux de l'implantation. C'est cette phase d'implantation qui va générer les sites précurseurs des cavités. Ces sites sont des complexes lacunes-particules (V_nX_m). Dans un premier temps, nous nous intéresserons uniquement aux défauts lacunaires et aux particules introduites. Le pic de distribution de lacunes créées se situe un peu avant le pic de distribution des ions implantés, nous pouvons donc séparer notre zone de défauts en trois. La première zone, la plus proche de la surface, est principalement composée de défauts lacunaires et de quelques atomes implantés. La seconde, quant à elle, est une zone où l'on trouve à la fois des lacunes et des particules implantées. Enfin la dernière zone est composée principalement de particules en position interstitielle et de quelques lacunes.

Les seconds paramètres à prendre en compte sont l'énergie et la fluence de cette implantation. La condition nécessaire à la formation des cavités est l'introduction d'une concentration seuil de particules (environ $3{,}5.10^{20}$ at / cm^3 pour l'hélium). Donc, à cause de la dispersion due à l'énergie, la fluence minimum à introduire varie en fonction de l'énergie (plus l'énergie est faible plus la fluence nécessaire à la formation des cavités l'est aussi). L'énergie d'implantation joue également un rôle dans la désorption. En fait, elle détermine la profondeur, et donc la compétition qui existe entre la surface de l'échantillon et la bande de défauts.

Mais, la nucléation et la croissance de ces complexes, restent encore à l'heure actuelle incomprises.

I.2.3.2 La création d'une cavité

Les lacunes

L'énergie de formation d'une lacune dans le silicium est de 4 eV (l'énergie de formation d'un interstitiel est également de 4 eV). L'énergie de migration de ces lacunes est faible (< 0,5 eV), ce qui implique que la lacune isolée ne peut être présente à température ambiante dans le silicium. Quant à la bilacune V_2, elle est plus stable que deux lacunes isolées et son énergie de migration se situe entre 1,5 et 1,6 eV. Elle est donc stable jusqu'à 250°C environ. Les complexes lacunaires plus importants sont thermiquement stables dans le silicium et diffusent via leur décomposition en fragments de lacunes et de bilacunes. L'hexalacune possède une énergie de liaison de 3,76 eV.

L'hydrogène

L'une des premières choses que l'on peut dire sur l'hydrogène est qu'il est avide de liaisons pendantes. Contrairement à l'hélium, il est démontré que l'hydrogène joue un rôle chimique dans le silicium. Il passive donc les liaisons Si et facilite la rupture des liaisons entre deux atomes de silicium voisins. De plus, son énergie de liaison ($E_{Si\text{-}H}$ = 3,9 eV) avec le silicium est supérieure à l'énergie de liaison des atomes du cristal ($E_{Si\text{-}Si}$ = 3,3 eV). Malgré

tout la liaison Si-H n'est que modérément stable. Au-dessus de 500°C, la liaison se dissocie pour former des molécules de dihydrogène (la polarisation de la liaison l'affaiblit).

A cause de son avidité de liaisons pendantes, on peut trouver l'hydrogène dans le silicium sous plusieurs formes :

- sous forme atomique surtout à basse température ;
- sous forme d'une molécule (H_2) ;
- aussi en faisant des liaisons avec les atomes du cristal (SiH_n avec n = 1 ;2 ;3), avec les impuretés (PH_n, BH_n,…) ou avec les défauts lacunaires (de type (V_nH_m) qui sont des liaisons Si-H).

La diffusion de l'hydrogène prend en compte trois modes différents qui dépendent de la température. A basse température (50K < T < 200K), le coefficient de diffusion évolue comme une fonction de T^{α} avec $\alpha = 5{,}6 \pm 0{,}3$[32]. A partir de T > 200K, la diffusion devient un phénomène thermiquement activé et son coefficient de diffusion est donné par la formule $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$. Pour 200K < T < 400K on a $D_0 = 9{,}3.10^{-3}$ cm^2.s^{-1} et E_A = 0,48 eV alors que pour 400K < T < 1000K on a D_0 = 2,5 cm².s^{-1} et E_A = 1,22 eV[33].

L'hélium

La configuration la plus stable de l'hélium, dans le silicium, est la position interstitielle[33,34,35] avec une énergie de migration théorique de 0,96 eV[36]. Van Wieringen et al[33] trouvent expérimentalement 1,20 eV pour cette énergie. Son coefficient de diffusion D à la température T est donnée par :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \qquad \text{avec} \quad D_0 = \nu . l^2$$

ν étant la fréquence de vibration de l'hélium en site interstitiel, l la séparation entre deux sites interstitiels, k la constante de Bolztmann et E_A l'énergie d'activation de migration ($\nu = 2.10^{13}$ s^{-1} ; l = 1,62 Å ; E_A = 0,96 eV)

L'hélium peut également interagir avec les lacunes. On sait que l'interaction hélium-lacune est répulsive[36] alors que l'interaction hélium-bilacune est attractive [37].

Durant le recuit post-implantation, les atomes d'hélium interstitiels vont diffuser (T > 250°C) soit vers la surface, soit vers la région des complexes lacunaires où ils vont se faire piéger. C'est seulement pour des températures supérieures à 500°C que l'hélium va pouvoir se depiéger des complexes.

Les cavités

Le phénomène de nucléation de ces cavités reste compliqué à décrire, seules des simulations de dynamique moléculaire permettent d'appréhender ces mécanismes. Cependant il existe un modèle empirique pour décrire la formation des cavités. Il suffit de considérer les cavités comme des sphères de rayon R. Dans ce cas, l'énergie libre du cristal augmente de $4\pi R^2\sigma$ (énergie élastique) mais diminue de $\frac{4\pi R^3}{3\Omega}kT\ln\left(\frac{C_V}{C_V^{eq}}\right)$ (potentiel chimique) :

Où σ : densité d'énergie surfacique ;

Ω : volume d'une lacune dans Si (inverse de la concentration atomique du silicium) ;

C_V : concentration de lacunes par unité de volume ;

C_V^{eq} : concentration de lacunes à l'équilibre thermique : $C_V^{eq} = N\exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right)$.

D'où la variation d'énergie libre :

$$\Delta G = 4\pi R^2\sigma - \frac{4\pi R^3}{3\Omega}kT\ln\left(\frac{C_V}{C_V^{eq}}\right)$$

Cette variation est maximale lorsque pour $R=R^*$, on a $\frac{d(\Delta G)}{dR} = 0$

Donc lorsque $R^* = \frac{2\sigma\Omega}{kT\ln\left(\frac{C_V}{C_V^{eq}}\right)}$.

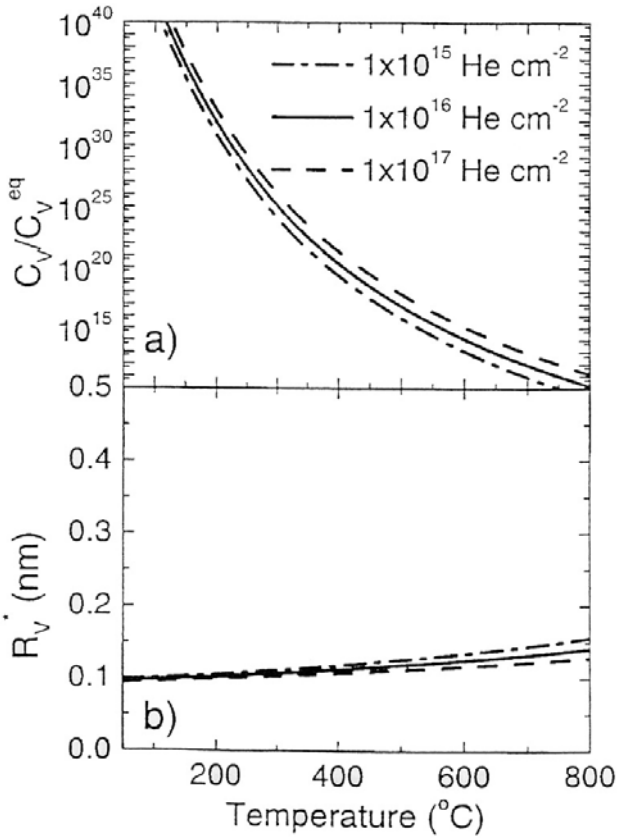

Figure I-5 : a) Evolution de la concentration de lacunes hors équilibre lors de l'implantation pour différentes doses en fonction de la température d'implantation ; b) Evolution du rayon critique R^* en fonction de la température d'implantation pour différents doses.

Si cette cavité est remplie d'atomes d'hélium créant une pression p à l'intérieur, alors ce rayon devient :

$$R^* = \frac{2\sigma\Omega}{kT\ln\left(\frac{C_V}{C_V^{eq}}\right) + \Omega p}$$

Ce rayon représente la valeur critique à C_V au dessus de laquelle les clusters deviennent des cavités, sinon ils se dissocient. On peut noter que la présence d'hélium à l'intérieur des cavités diminue la valeur de ce rayon seuil. On remarque sur la Figure I-5, que la valeur de ce rayon est de l'ordre de 0,1 nm. C'est absurde car sinon tous les clusters devraient croître. Raineri et al[38] ont estimé expérimentalement cette valeur à environ 1 nm.

Equations d'état

D'un point de vue thermodynamique on peut déterminer les états d'un système physique à partir du moment où l'on connaît la fonction de partition $Q(N,V,T)$. Pour un système constitué de N particules par unité de volume dans un volume V à une température T, l'énergie libre d'Helmhotz est donnée par :

$$F = - kT \ln Q(N,V,T);$$

D'où on peut déduire la pression p et le potentiel chimique μ.

$$p = kT \frac{\partial \ln Q(N,V,T)}{\partial V}$$

et $\mu = - kT \dfrac{\partial \ln Q(N,V,T)}{\partial N}$.

Dans le cas de cavités remplies avec un gaz et en considérant ce gaz comme un fluide ultra-dense la fonction de partition s'écrit :

$$Q = \frac{1}{N!} q^N$$

On peut alors donner les expressions littérales de p et μ et calculer leur valeur. Ces valeurs sont représentées sur la Figure I-6 et sont en parfait accord avec les résultats trouvés par Mills et al[55], contrairement aux équations des gaz parfaits et de Van Der Waals qui divergent pour des concentrations supérieures à 10^{22} at.cm^{-3}.

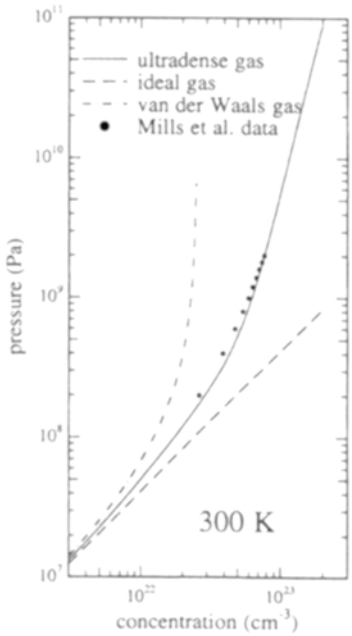

Figure I-6 : Comparaison entre l'équation d'état pour l'hélium à 300K dans l'hypothèse d'un gaz ultra dense et les équations d'état pour les gaz parfaits et les gaz de Van Der Waals. Les points représentent les points expérimentaux trouvés par Mills & al[55].

I.2.4 Les mécanismes de croissance

Les mécanismes de croissance qui vont être présentés ci-après ne s'intéressent qu'à des implantations donnant lieu à des concentrations d'hélium supérieures à la concentration critique de $3{,}5.10^{20}$ at.cm^{-3}. C'est uniquement pour des concentrations supérieures à cette concentration critique qu'il va y avoir création de cavités. C'est pendant les recuits post-implantations que la croissance proprement dite des cavités va intervenir. Pour décrire ces phénomènes de croissance, liés à la diffusion de lacunes et d'hélium, deux écoles s'opposent : une étant la Migration Coalescence et l'autre l'Ostwald Ripening.

Dans ces deux descriptions, l'idée majeure est que pendant les premières étapes de ce recuit, la présence d'hélium en forte concentration empêche la recombinaison des lacunes et des interstitiels (les lacunes sont « piégées » dans les complexes lacunes-hélium alors que les interstitiels diffusent vers la surface ou forment des défauts). Il se crée alors dans le silicium un trop-plein de lacunes par rapport aux interstitiels.

I.2.4.1 La Migration Coalescence

La coalescence est un mécanisme de collision qui considère le mouvement des cavités elles-mêmes. Leurs mouvements sont attribués au transfert des lacunes de l'arrière vers l'avant des cavités. Le coefficient de diffusion d'une cavité dépend à la fois de son rayon et de la pression interne d'hélium. La croissance des bulles s'arrête donc lorsque leur longueur de diffusion est supérieure à la distance qui les sépare.

I.2.4.2 L'Oswald Ripening

Il implique la diffusion des lacunes et des hélium d'une cavité à une autre. Il considère que la concentration d'hélium et de lacunes est inversement proportionnelle au rayon des cavités. Il se crée alors des gradients de concentration entre les cavités de différentes tailles. Une diffusion des lacunes et d'hélium se crée dans le matériau jusqu'à ce que la taille des cavités s'homogénéise ou que les distances entre les cavités deviennent trop importantes.

L'évolution temporelle du nombre $N_{He,V}$ d'atomes d'hélium ou de lacunes dans une cavité de rayon r est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dN_{He,V}}{dt} = 4\pi D_{He,V} \frac{\overline{C_{He,V}} - C_{He,v}}{\Omega}$$

où $D_{He,V}$ est le coefficient de diffusion d'un hélium ou d'une lacune ;

$\overline{C_{He,V}}$ est la concentration moyenne d'hélium ou de lacune en solution ;

$C_{He,V}$ est la concentration d'hélium ou de lacune à la périphérie des cavités.

Avec $C_{He,V} \propto \exp\left(\frac{1}{kTr}\right)$.

Pour les deux mécanismes, le nombre de cavités qui ont coalescé de i à j lacunes pendant le temps Δt est donné par :

$$\Delta K_{ij} = 4\pi\, D_{ij}\, r_{ij}\, K_i\, K_j \left[1 + \frac{r_{ij}}{\left(\pi D_{ij}\, t\right)^{\frac{1}{2}}}\right] \Delta t$$

$D_{ij} = D_i + D_j$: coefficient de diffusion des cavités i et j ;

$r_{ij} = r_i + r_j$: avec $r_{i,j}$ le rayon d'une cavité contenant i ou j lacunes ;

$K_{i,j}$ étant la densité de cavités contenant i ou j lacunes.

De cette équation, on peut déduire la distribution de cavités $K(n,t)$ contenant n lacunes au temps t et lier le temps de recuit au rayon moyen $\langle r \rangle$ des cavités par la relation :

$$\langle r \rangle = t^{\frac{1}{\alpha}}$$

où α est corrélé au mécanisme impliqué. Si $\alpha = 5$ il s'agit de la Migration Coalescence et si $\alpha = 2$ alors il s'agit de l'Ostwald Ripening.

A partir des lois de croissance des rayons des bulles en fonction des temps de recuit, Schroeder et al[39] ont montré que les mécanismes de croissance par migration coalescence et par Oswald Ripening, présentent des invariants qui permettent de les différencier. Pour déterminer ces relations, les auteurs ont dû faire comme hypothèse que la pression d'hélium dans les cavités était indépendante de la fluence.

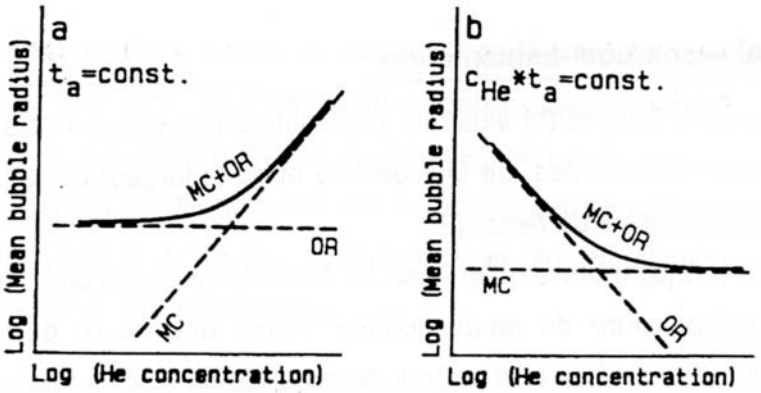

Figure I-7: Représentation des invariances du rayon moyen des cavités en fonction de la concentration d'hélium implanté pour les différents mécanismes de croissance. MC : Migration Coalescence, OR : Ostwald Ripening.

Dans le cas de la migration coalescence, pour une température de recuit donnée, le rayon moyen des cavités ne change pas si le produit de la concentration d'hélium implanté C_{He} par le temps de recuit t_a reste constant.

Par contre dans le cas de l'Oswald Ripening, pour un temps de recuit donné, le rayon moyen des cavités ne dépend pas de la concentration d'hélium implanté C_{He}, tandis que le mécanisme de migration coalescence conduit à une augmentation du rayon avec C_{He}.

I.2.5 Défauts générés par l'implantation

I.2.5.1 Cas de l'hydrogène

D'après J. Grisolia[40], six types de défauts ont pu être observés après une implantation d'hydrogène et après recuit. La fluence d'implantation utilisée est de 3.10^{16} cm^{-2}. Ces défauts sont les suivants :

- Des boucles de dislocation ;
- Des défauts contenus dans des plans {311} ;
- Des défauts orientés suivant le plan {100} ;
- Des défauts orientés suivant le plan {111} ;
- Des cavités de type cylindrique ;
- Des cavités de type sphérique.

Les boucles de dislocation

Ces défauts ont été identifiés par B. de Mauduit et L. Laânab[41,42] dans des échantillons préamorphisés puis recuits. Ce sont des boucles de dislocation extrinsèques, c'est-à-dire de nature interstitielle, que l'on peut considérer comme des réservoirs d'atomes de silicium interstitiels ayant précipité dans une configuration stable.

Les défauts {311}

Les défauts {311}, observés après une implantation ionique d'hydrogène, sont en fait des défauts appelés « rodlike defects »[43], identifiés depuis les années 1970. La structure atomique de ces défauts a été déterminée par Takeda et al.[44] dans le cas d'un substrat de silicium irradié sous faisceau électronique à haute tension, dans un microscope électronique à transmission. Les {311} sont constitués de chaînes de di-interstitiels qui s'insèrent dans le cristal selon les directions (110), et s'arrangent périodiquement entre deux plans de type {311}. Ces chaînes constituent des plans {311} non complets, et la densité atomique à l'intérieur de ce défaut est voisine de 5.10^{14} cm^{-2}. Ces défauts extrinsèques peuvent être assimilés à des précipités unidimensionnels de silicium.

Les platelets ou cavités plates orientées suivant les plans (100)

Ces défauts plans sont observés lors de bilans thermiques dits basses températures (jusqu'à 500°C). Ces platelets apparaissent parallèles à la surface de la plaquette et sont situés à l'intérieur de la zone perturbée. Ce défaut est constitué d'un fin plateau dont l'épaisseur est inférieure à 1 nm (2 ou 3 plans atomiques). Leur taille reste comprise entre 10 et 30 nm suivant la nature du recuit. Leur épaisseur, elle, n'est pas modifiée par le recuit et reste constante. Les platelets sont donc des défauts bi-dimensionnels de forme circulaire et d'épaisseur constante.

Les cavités plates {111}

Contrairement aux cavités (100), les cavités (111) ne sont pas situées au niveau de la zone d'arrêt des ions, mais plutôt en fin de zone perturbée. Ces défauts ont une épaisseur comparable mais leur taille est toujours supérieure à celle des (100) ; ils sont également bi-dimentionnels.

Les cavités cylindriques

Ce type de défauts apparaît pour des bilans thermiques intermédiaires (500 à 700°C). Il apparaît sous une forme cylindrique d'orientation quelconque dans la zone perturbée. Son diamètre est compris entre 2 et 4 nm et sa longueur varie en fonction de la nature du recuit. Ces défauts sont des cavités filiformes.

Les cavités sphériques

Ce type de défaut est essentiellement observé à haute température (à partir de 700°C). Il apparaît sous la forme d'une sphère et se situe dans la zone perturbée. Sa taille évolue avec la nature du recuit.

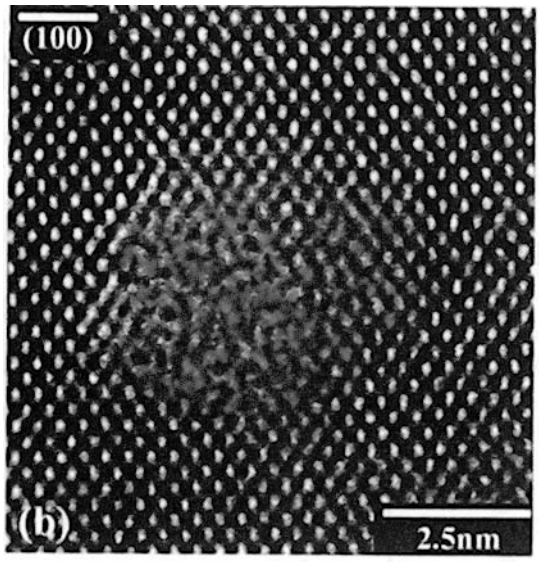

Figure I-8 : Image en haute résolution d'une cavité sphérique**.**

I.2.5.2 *Cas de l'hélium*

Après recuit, dans le cas d'une implantation d'hélium (pour des doses supérieures à 2.10^{16} He.cm^{-2}), différents types de défauts sont observés :

- Les boucles de dislocation
- Les boucles de Frank
- Les défauts de type {311}
- Les cavités plates
- Les cavités sphériques

Les boucles de dislocation

Ces défauts sont les mêmes que ceux créés par implantation d'hydrogène. Edington et al[45] les ont étudiés et identifiés en MET. Ils se forment dans la zone d'implantation et peuvent s'étendre de quelques microns devant et derrière celle-ci. Ces défauts seraient induits par des clusters de cavités[46] présents dans la bande de défauts.

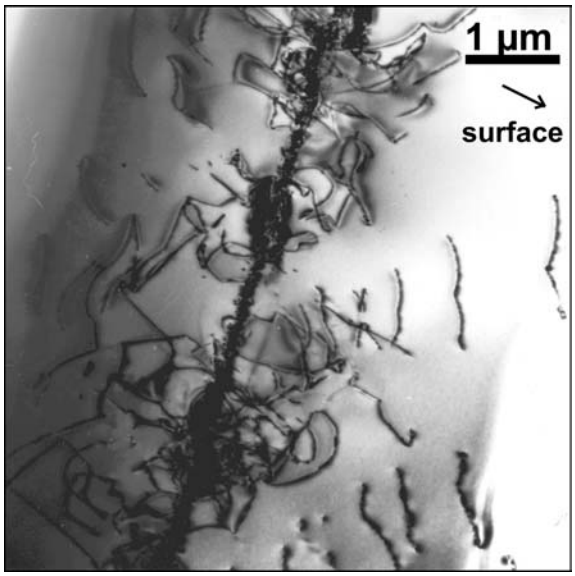

Figure I-9 : Vue de la bande de défauts et de dislocations créées par une implantation à 1,55 MeV de 2.10^{16} He/cm^2 après un recuit de 800°C pendant 30 minutes.

Les boucles de Frank

Ce sont des défauts de type interstitiel qui se situent autour des cavités[47]. Ces boucles sont créées par l'excès d'interstitiels lors de l'émission d'atomes de silicium durant la croissance de cavités. Ce phénomène d'émission d'interstitiels a déjà été observé dans les métaux[48] et peut être expliqué par un processus de « loop punching ».

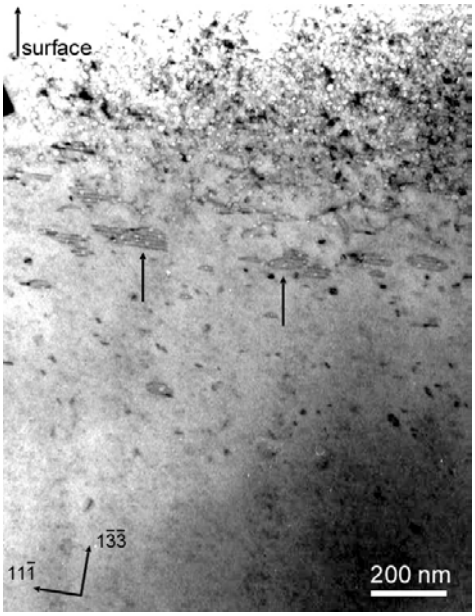

Figure I-10 : Mise en évidence des contrastes de faute des boucles de Frank.

Les défauts de type {311}

Ces défauts qu'on a définis dans le cas d'implantation d'hydrogène sont également présents dans le cas de l'hélium. Ils sont de type interstitiel et sont générés par l'implantation[49,50]. Ils se présentent sous la forme de bâtonnets et se situent à l'arrière de la zone implantée. Leur longueur peut atteindre 500 nm et ils peuvent s'étaler jusqu'à 700 nm derrière l'implantation.

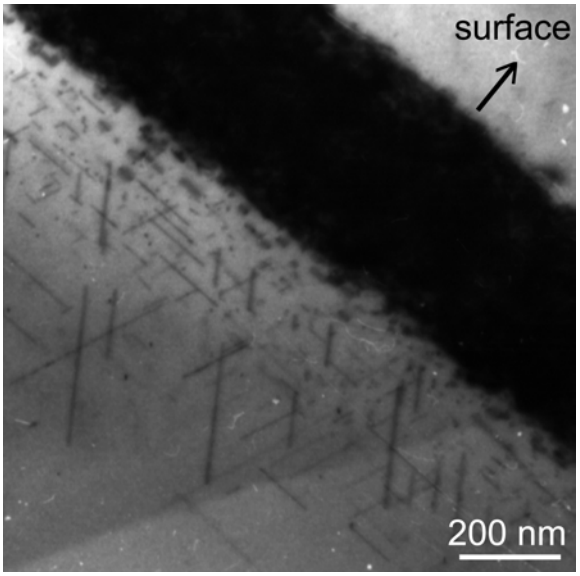

Figure I-11 : Mise en évidence de défauts de type {311} après une implantation à 1,6 MeV avec une dose de 5.10^{16} He/cm² et un recuit de 30 minutes à 800°C.

Les cavités plates

Ces défauts, dont les caractéristiques exactes restent à déterminer, ont été observés par Cerofolini et al[51], après une implantation d'hélium à faible énergie (20 keV) et une dose de 2.10^{16} He.cm^{-2}, suivie d'un recuit à 400°C pendant deux heures. Ce type de défaut n'est présent qu'après un recuit de 400°C. L'auteur a rapporté qu'après des recuits à 600°C et 900°C, les défauts avaient évolué vers des systèmes de cavités sphériques. Nous avons déjà noté cette observation dans le cas d'implantation d'hydrogène dans le silicium.

Les cavités sphériques

Suivant les conditions d'irradiation, des cavités sphériques peuvent apparaître dès les basses températures (400°C). Dans le cas d'implantation avec une énergie de 1,55 MeV et une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}, nous avons constaté des cavités dont la taille peut varier de 1 à 40 nm. Elles se situent dans la zone d'implantation des hélium et forment une bande qui peut s'étendre jusqu'à 1 µm de large. Certaines d'entre elles se « facettent » au cours de leur évolution pour minimiser leur énergie avec le réseau.

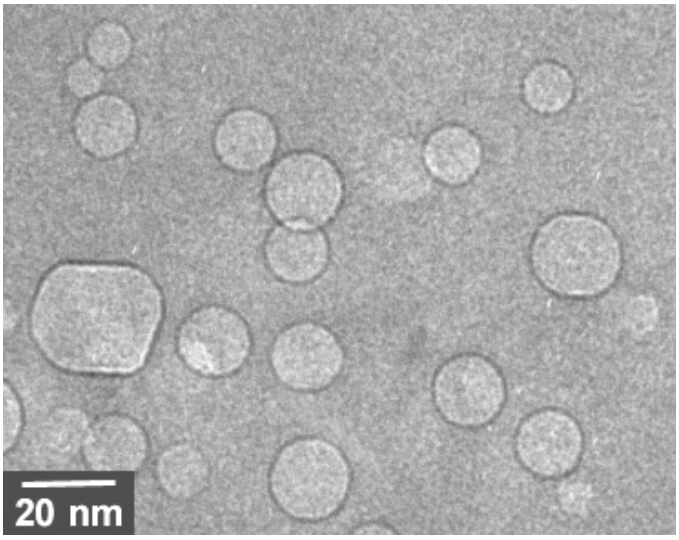

Figure I-12 : Exemple de cavités facettées ou non obtenues pour une implantation à 1,55 MeV de 5.10^{16} He/cm^{-2} et un recuit de 700°C pendant une heure.

I.2.6 Rappels sur les cavités obtenues à 1,6 MeV par S. Godey

Les rappels[52] que nous allons faire dans cette partie concernent des cavités obtenues pour des implantation à 1,6 MeV après des recuits à 800°C.

I.2.6.1 Faible dose

La concentration d'hélium introduite est inférieure à la concentration critique nécessaire à la formation des cavités. On se place dans un système dit dilué.

Après l'implantation d'une dose de 2.10^{16} He / cm², S. Godey[52] a montré (Figure I-13) qu'il se forme une grande densité de bulles d'hélium dans la zone d'implantation. La taille de ces bulles (Figure I-14) est estimée à environ 3 nm et la largeur de la bande de cavités à 300 nm. Il n'a pas été observé de défauts étendus en dehors de cette bande de cavités. La nucléation des bulles a donc commencé pendant l'implantation, ce qui est en accord avec la littérature[53,34 ,54].

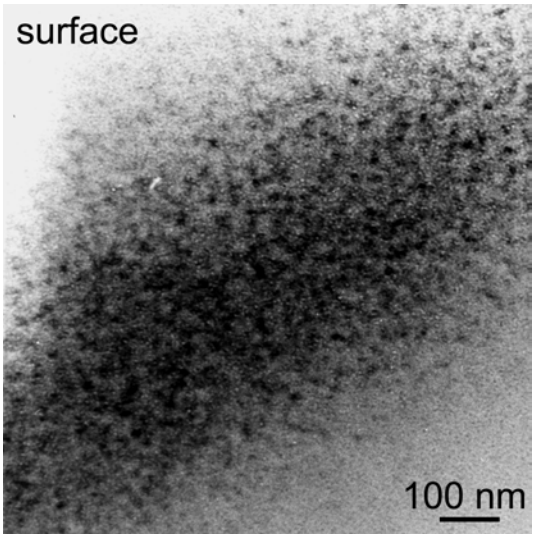

Figure I-13 : Cavités formées après une implantation à 1,6 MeV et une dose de 2.10^{16} He / cm².

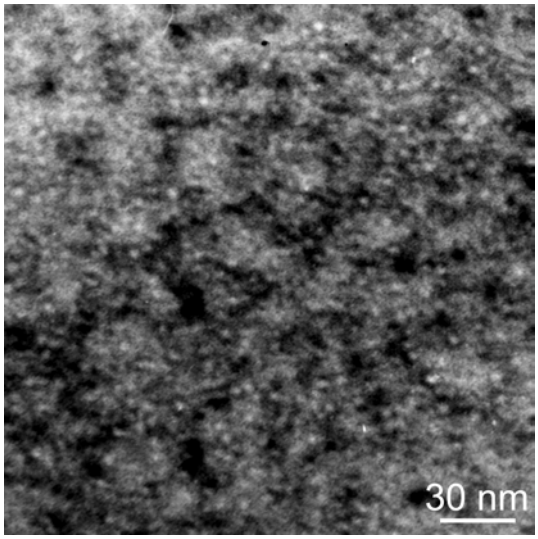

Figure I-14 : Grossissement des cavités formées après une implantation de 2.10^{16} He / cm² à 1,6 MeV.

Evolution après un recuit à 800°C pendant 30 min

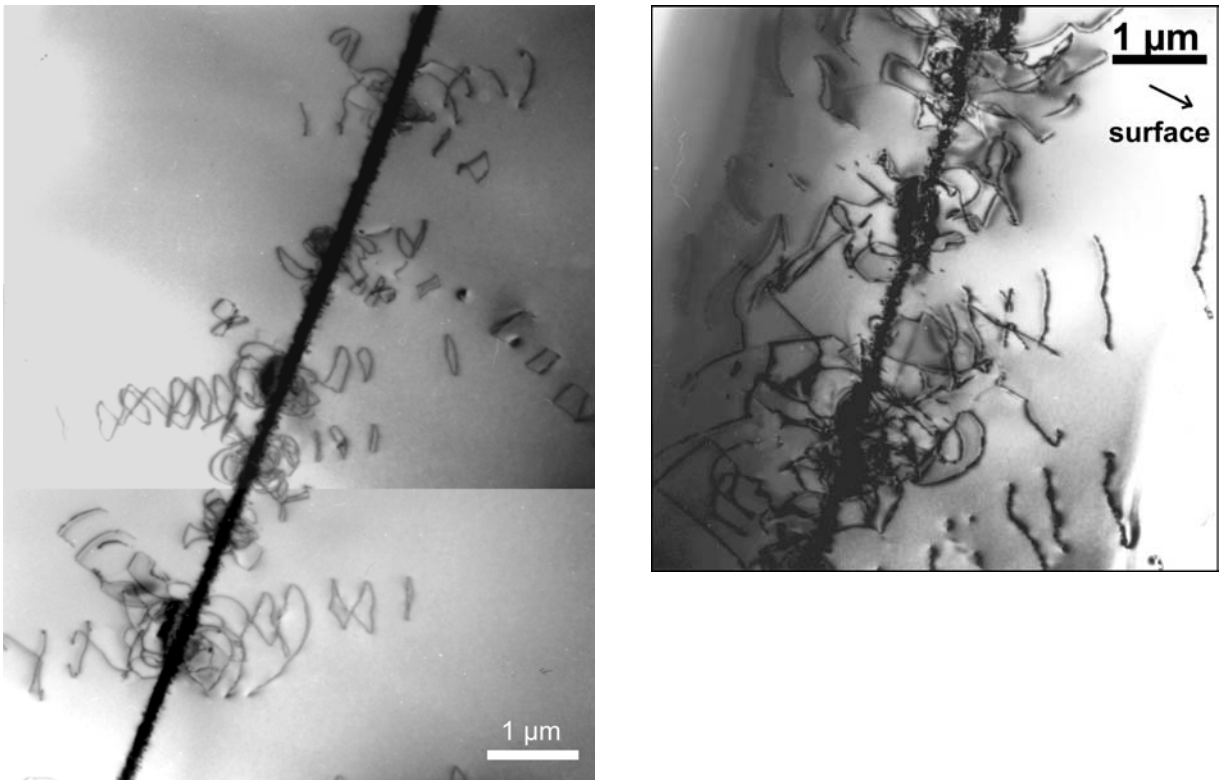

Figure I-15 : Vues générales de la bande de défauts créée par l'implantation de 2.10^{16} He / cm² et un recuit de 800°C pendant 30 minutes.

Les bulles qui étaient présentes avant recuit ont fini de nucléer. Elles ont évolué vers un système de cavités plus grosses comprises dans une bande continue[46] et accompagnées de nombreuses dislocations (Figure I-15). Cette bande de cavités est en fait constituée de bulles d'un diamètre moyen d'environ 8 nm et de groupes de plus grosses cavités, d'un diamètre moyen de 20 nm. Nous reviendrons ultérieurement sur ces groupes de cavités.

Sur la Figure I-15, on peut voir la bande de défauts créée par l'implantation ainsi que des boucles de dislocations qui semblent être émises par des zones aléatoirement réparties dans cette bande [46].

En résumé, après une implantation à 1,6 MeV avec une dose de 2.10^{16} He / cm² et un recuit de 800°C pendant 30 minutes, on a répertorié quatre types de défauts étendus :

- Bande continue de petites cavités ;
- Groupes de grosses cavités ;
- Boucles de Frank ;
- Boucles de dislocations.

Bande continue de petites cavités

On observe donc une bande de petites cavités sphériques de diamètre moyen de 8 nm qui se trouvent à la profondeur d'implantation prévue par TRIM (≈ 5,7 µm). L'épaisseur de cette bande est d'environ 240 nm. Si on utilise l'équation d'état donnée par Mills[55] et *al.* pour l'hélium, on peut estimer la pression à l'intérieur des bulles à environ 5 GPa.

Groupes de grosses cavités

Ces groupes de cavités (Figure I-16) sont compris et orientés[Erreur ! Signet non défini.] dans des familles de plans (100) et (110). Dans ces groupements, les cavités sphériques qui ont un diamètre moyen de 20 nm environ, sont distribuées de façon à ce que les plus grosses cavités soient au milieu et les plus petites au bord.

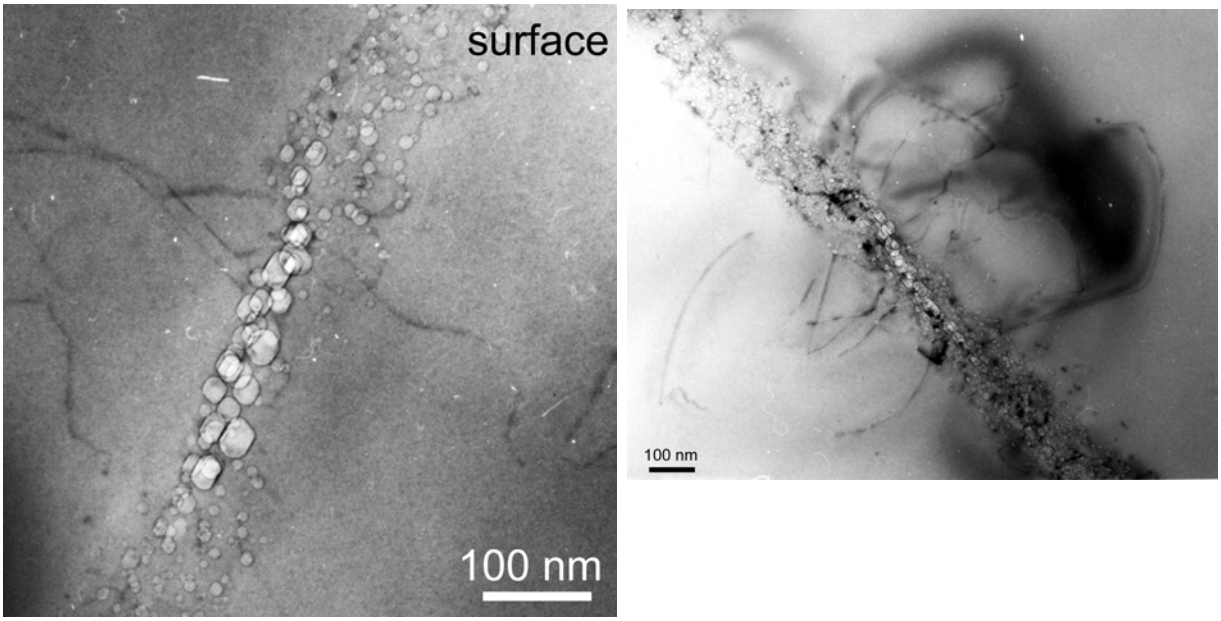

Figure I-16 : Mise en évidence de groupement de grosses cavités dans la zone d'implantation pour une dose de 2.10^{16} He / cm² et un recuit de 800°C / 30 min.

Ces domaines de cavités sont répartis dans des plans (100) ou (110). Ils ont des tailles comprises entre 0,4 et 1,5 µm.

Des platelets d'hélium et des groupes plans de bulles d'hélium ont déjà été observés dans les métaux[56,57,58] et une explication du mécanisme de croissance de ces défauts a pu être proposée. La première étape dans la formation de ces platelets d'hélium est la création de précipités He_nV_m. Quand ces précipités atteignent une taille critique, alors ils se transforment en complexes qui offrent plus d'espace à l'hélium en éjectant les atomes de la matrice. C'est ce qu'on appelle le procédé de « trap-mutation » que l'on peut définir par :

$$He_nV_m \rightarrow He_nV_{m+1} + I$$

C'est la croissance de ces défauts plans qui va générer des interstitiels, et ainsi former les boucles de dislocations que l'on observe sur les clichés obtenus en MET, avec ces paramètres d'implantation. Lorsque la pression décroît, les boucles de dislocations disparaissent par le processus inverse.

Boucles de Frank

Des boucles de Frank sont également observées avec ces paramètres d'implantation et de recuit. Ils se situent de part et d'autre de la bande de cavités. Ce boucles de Frank sont responsables du fait que la zone de défauts est plus large que la bande de cavités, même après recuit. Beaufort et *al*[59] ont ainsi montré que ces défauts sont directement liés à la croissance des cavités.

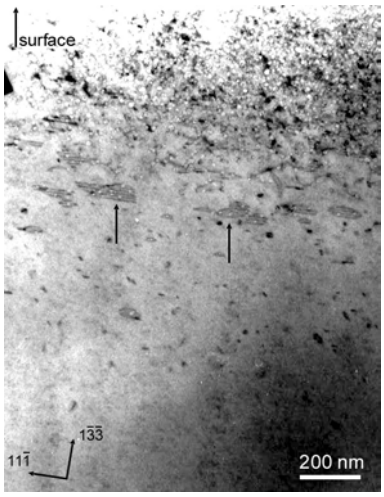

Figure I-17 : Mise en évidence de boucles de Frank (flèches) en tiltant l'échantillon dans le plan $(\bar{3}1\bar{2})$.

Boucles de dislocations

Ces boucles sont présentes de part et d'autre de la zone d'implantation et s'étendent sur plusieurs microns. Elles semblent être émises par les groupes de grosses cavités (Figure I-15) qui se trouvent dans la bande de défauts. Leur nature est de type interstitiel[**Erreur ! Signet non défini.**]. En fait, la déformation du réseau, induite par la formation de ces groupes plans de grosses cavités, génère dans la matrice du silicium un stress qui va se propager et générer des interstitiels. Ce sont ces interstitiels qui vont former les boucles de dislocations.

I.2.6.2 Fortes doses

Par « forte », nous entendons une dose qui est supérieure à la dose critique pour créer des cavités. L'utilisation de ces fortes doses conduit à un système de cavités dit « dense » et

une bande de défauts homogène. C'est le cas des doses de 5.10^{16} et 10^{17} He / cm² pour l'énergie de 1,6 MeV.

Dans cette partie, nous traiterons essentiellement le cas d'échantillons implantés avec une énergie de 1,6 MeV et une dose de 5.10^{16} He / cm².

Nous allons donc voir comment la formation et la croissance des cavités se trouvent modifiées par l'augmentation de la densité d'hélium initialement introduite et ceci avant et après un recuit à 800°C.

Résultats avant traitement thermique

De même que dans le cas d'une implantation à faible dose, il se crée une bande de défauts dans la zone d'arrêt des ions. Dans cette bande, on trouve une grande densité de cavités ayant des diamètres inférieurs à 3 nm. La taille de cette bande (≈ 700 nm pour 5.10^{16} et 10^{17} He / cm²) est supérieure à celle obtenue avec la dose de 2.10^{16} He.cm^{-2} (300 nm). La distribution de ces cavités est une gaussienne à peu près centrée à la profondeur d'implantation estimée par TRIM (5,7 µm).

Evolution des cavités après un recuit à 800°C pendant 30 minutes

On peut remarquer l'apparition de bâtonnets (Figure I-18) à l'arrière de la bande de cavités. Certains d'entre eux peuvent mesurer jusqu'à 500 nm de long et ils peuvent s'étendrent sur 700 nm à l'arrière de la bande de cavités. Ces défauts, qui sont contenus entre des plans (311), sont appelés défauts {311} ou rod-like defects. Ils résultent de la sursaturation en atomes interstitiels de silicium qui se sont formés lors de l'implantation. Ces atomes survivent à la recombinaison thermique avec les lacunes, du fait qu'une grande partie des lacunes se trouvent piégées dans la bande de cavités. Ils vont alors s'agglomérer et former des complexes meta-stables[50].

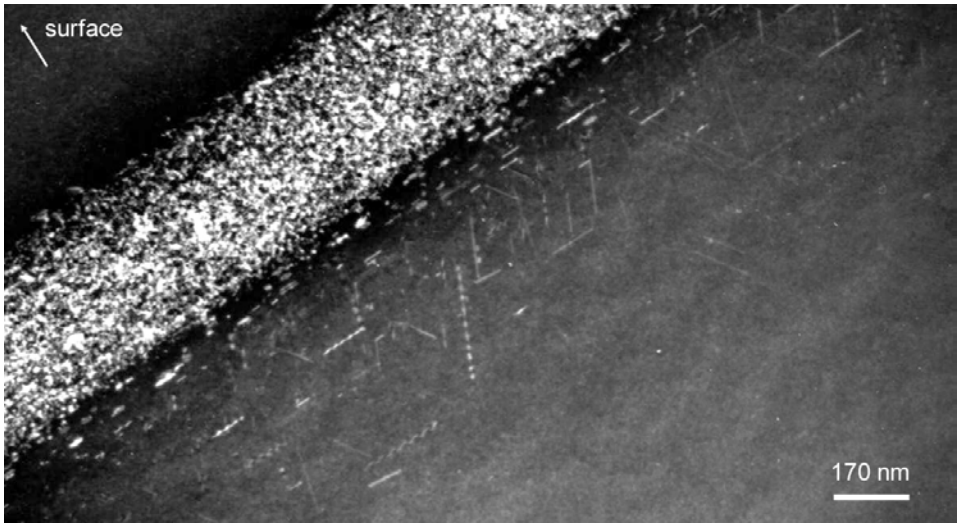

Figure I-18 : Vue générale de la bande de défauts créées à la suite d'une implantation de 10^{17} He / cm² et d'un recuit à 800°C pendant 30 min. Mise en évidence de défauts {311}.

On constate également que des boucles de Frank se sont formées, à l'intérieur, mais également autour de cette bande de cavités. Ces défauts sont directement liés à la croissance des cavités.

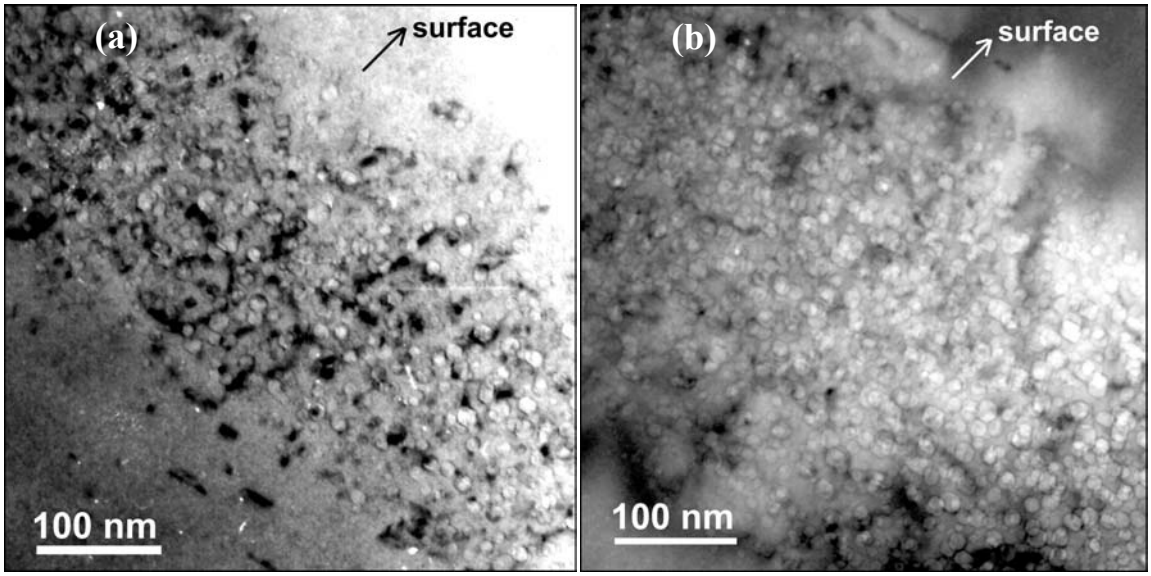

Figure I-19 : Mises en évidence des cavités créées une implantation de (a) 5.10^{16} He / cm²; (b) 10^{17} He / cm²; et un recuit à 800°C pendant 30 min.

La bande de cavités, créée après ces implantations à fortes doses, est continue. La distribution en profondeur de ces cavités est homogène, et comme avant recuit, dans cette distribution les grosses cavités se situent au milieu de la bande et les petites aux extrémités. On constate qu'il existe une couche, placée juste avant la bande de cavités (c'est à dire du côté de la surface), où subsistent quelques cavités d'un diamètre inférieur à 3 nm. Cette bande s'étend sur 200 nm environ.

La différence entre ces deux doses d'implantations réside principalement dans la largeur de bande et la densité de cavités (Figure I-19). Cette largeur, pour la dose de 5.10^{16} He.cm^{-2} est de 300 nm, contre 500 nm dans le cas de la dose de 10^{17} He.cm^{-2}. On constate aussi une augmentation de la taille moyenne des cavités lorsque la fluence est plus importante. Le diamètre moyen est passé de 11 à 15 nm lorsque la dose est augmentée de 5.10^{16} à 10^{17} He.cm^{-2}. Les défauts évoluent également lorsque l'on augmente la fluence (Figure I-20). En fait on accroît la densité de ces défauts, aussi bien les {311} que les boucles de Frank. Une chose intéressante à remarquer, est que ces défauts, qui sont comme on l'a montré précédemment des défauts de type interstitiel, n'existent pas dans le cas d'implantation avec des énergies de l'ordre du keV après un recuit à 800°C[54].

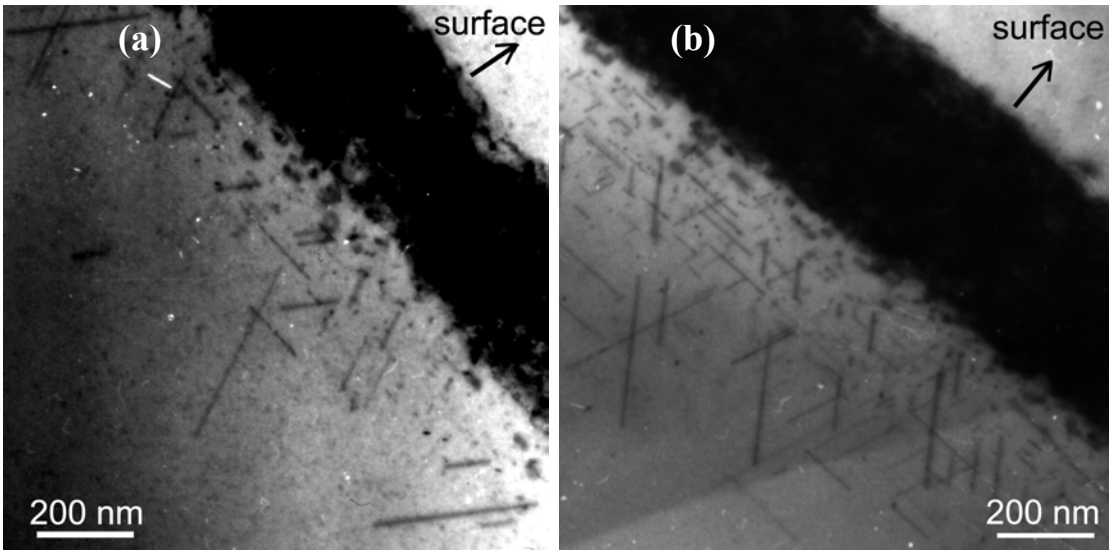

Figure I-20 : Mises en évidence des défauts créés à la suite d'une implantation de (a) 5.10^{16} He / cm² ; (b) 10^{17} He / cm² ; et un recuit à 800°C pendant 30 min.

[1] K. Izumi, MRS Bulletin, December 1998, Vol. 23, No. 12, p 20.

[2] S.I. Subramanian. M.P. Philip, J.T. Manu and O.S. Thomas, ECS proceeding, Vol. 93-29, p 3 (1993).

[3] M. Bruel, Electronic Letters Vol. 31 no 14, p 1201 (1995).

[4] L. Di Cioccio, Y. Le Tiec, F. Letertre, C. Jaussaud and M. Bruel, Electron Lett. 32 (1996) 1144.

[5] B. Aspar, C. Lagahe, H. Moriceau, E. Jalaguier, A. Mas, O. Rayssac, M. Bruel, ECS Honolulu (1999).

[6] E. Jalaguier, B. Aspar, S. Pocas, J.F. Michaud, M. Zussy, M. Bruel, Elec. Lett. 34 (1998) 408.

[7] E. Jalaguier, N. Dessaud, S. Pocas, B. Aspar, J.F. Michaud, M. Zussy, M. Bruel, 7ème Journées Nationales de Micro-électronique et Opto-électronique (JNMO), Egat, France, 1999.

[8] Q.Y. Tong, U. Gösele, T.H. Lee, Appl. Phys. Lett. 70 (1997)1390.

[9] Q.Y. Tong, Y.L. Chao, U. Gösele, Elec. Lett. 35 (1999) 341.

[10] U. Gösele, Q.Y. Tong, Y.L. Chao, T.H. Lee, J. Vac. Sci. Techno., 17 (1999).

[11] F.J. Kub, K.D. Hobart, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, Elec. Lett. 35 (1999) 477.

[12] K. Graff, « Metal impurities in silicon-device fabrication », Springer Series in Materials Science 24 ed. par H.J. Queisser (1995).

[13] F.C. Frank, D. Turnbull, Phys. Rev. 104 (1956) 617.

[14] U. Gösele, W.Frank, A. Seeger, Appl. Phys. A 23 (1980) 361.

[15] H. Zimmermann, H. Ryssel, Appl. Phys. A 55 (1992) 121.

[16] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer, Phys. Rev. B 52 (1995) 16542.

[17] S. Mantovani, F. Nava, C. Nobili, G. Ottaviani, Phys. Rev. B 33 (1986) 5536.

[18] A. Prabhakar, T.G. McGill, M.A. Nicolet, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 1118.

[19] U. Gösele, T.Y. Tan, :The role of vacancies and self-interstitials in diffusion and agglomeration phenomena in silicon, ed. E. Sirtl, J. Goorissen, P. Wagner (Electrochem. Soc. Pennington, NJ 1983) p17.

[20] N.A. Stolwijk, B. Schuster, J. Höltz, H. Mehrer, W. Frank, Physica 116B (1983) 335.

[21] F. Morhead, N.A. Stolwijk, W. Meyberg, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 690.

[22] E.R. Weber, Appl. Phys. A30 (1983) 1.

[23] R.N. Hall, Phys. Rev. 86 (1952) 600.

[24] W. Schockley, W.T. Read, Phys. Rev. 87 (1952) 835.

[25] W. Wijaranakula, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 275.

[26] S. Coffa, N. Tavolo, F. Frisina, G. Gerla, S.U. Campisano, Nucl. Instr. Meth. B74 (1993) 47.

[27] B. Deng, H. Kuwano, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 4587.

[28] A. Ourmazd, W. Schröter, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 781.

[29] W. Skorupa, R. Kögler, K. Schmalz, H. Barttsch, Nucl. Instr. Meth. B 55 (1991) 224.

[30] H. Wong, J. Lou, N.W. Cheung, E.P. Kvam, K.M. Yu, J. Washburn, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 798.

[31] R.A. Yankov, J.R. Kaschny, P.F.P. Fichtner, U. Kreissig, W. Skorupa, Microel. Engin. 36 (1997) 129.

[32] Ch. Langpape, S. Fabian, Appl. Phys. A 64 (1997) 207.

[33] A. van Wieringen, N. Warmoltz, Physica 22 (1956) 849.

[34] C.C. Griffioen, J.H. Evans, A. van Veen, Nucl. Instr. Meth. B 27 (1987) 417.

[35] P. Jung, Nucl. Instr. Meth. B 91 (1994) 362.

[36] M. Alatalo, M.J. Puska, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 46 (1992) 12806.

[37] S.K. Estreichcher, J. Weber, A. Derecske-Kovacs, D.S. Marynick, Phys. Rev. B55 (1997) 5037.

[38] V. Raineri, M. Saggio, E. Rimini, Journ. Mater. Res. 15-7 (2000) 1449.

[39] H. Schroeder, P.F.P Fichtner, H. Trinkauss, « Fundamental Apsects of Inert Gases in Solids », plenum press, New York, vol 279 (1991) p289.

[40] J. Grisolia, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2000.

[41] L. Laânab, Thèse Toulouse (1993).

[42] B. de Mauduit, L. Laânab, C. Bergaud, M.M. Faye, A. Martinez and A. Claverie, Nucl. Inst. And Meth. B, 84 (1994) 190.

[43] D.J. Eaglesham, P.A. Stolk, H.J. Gossmann and J.M. Poate, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2305.

[44] S. Takeda, M. Kohyama and K. Ibe, Phil. Mag A70 (1994) 287.

[45] J.W. Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science, M3, Interpret. Of TEM (Macmillan, London, 1975).

[46] E. Oliviero, Thèse, Université de Poitiers, 2001.

[47] M.F. Beaufort, H. Garem, S. Godey, E. Ntsoenzok, C. Blanchard, J.F. Barbot, J.A.P. 58 (2000) 31.

[48] S.E. Donnelly, D.R.G. Mitchell, A. van Veen, "Fundamental aspects of inert Gases in Solids" ed. S.E. Donnelly et J.H. Evans, Plenum Press, New York, vol. 279 (1991) 357.

[49] R.A. Brown, O. Kononchuk, G.A. Rozgoni, F. Gonzàlez, J. Appl. Phys., 84 (1998) 2459.

[50] A. Claverie, L.F. Giles, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, D. Mathiot, Nucl. Instr. Meth. B, 147 (1999) 1.

[51] G.F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, Mat. Sci. Eng., 27 (2000) 1.

[52] S. Godey, Thèse, Université d'Orléans, 1999.

[53] V. Raineri, A. Battaglia, E. Rimini, Nucl. Instr. Meth. B 96 (1995) 249.

[54] D.M. Follstaedt, S.M. Myers, H.J. Stein, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 279 (1993) 105.

[55] R.L. Mills, D.H. Liebenberg, J.H. Bronson, Phys. Rev. B 21 (1980) 5137.

[56] J.H. Evans, A. van Veen, L.M. Caspers, Nature 291 (1981) 310.

[57] L.M. Caspers, M. Ypma, A. van Veen, G.J. Van des Kolk, Phys. Status Solidi A 63 (1981) K183.

[58] M. D'Olieslaeger, L. De Schepper, G. Knuyt, L.M. Stals, J. Nucl. Mater. 138 (1986) 27.

[59] M.F. Beaufort, E. Oliviero, H. Garem, S. Godey, E. Ntsoenzok, C. Blanchard, J.F. Barbot, Phil. Mag. B 80 (2000) 1975.

Chapitre II Méthodes expérimentales utilisées 41

II.1 Echantillons utilisés.....41

II.2 Implantations ioniques 41

II.3 Recuits thermiques 41

II.4 La microscopie électronique en transmission 43

II.4.1 Préparation des échantillons..... 43

II.4.2 Section transverse ou « cross-section » 43

II.4.3 Vue plane ou « plane view »..... 46

II.4.4 Technique utilisée pour la préparation des échantillons 46

II.4.5 Les microscopes..... 48

II.4.5.1 Champ clair à deux ondes (Figure 5.a) :..... 48

II.4.5.2 Champ sombre à deux ondes (Figure 5.b) :..... 49

II.4.5.3 Faisceau faible (weak beam) (Figure 5.c) :..... 49

II.5 La NDP (Neutron Depth Profiling).....51

II.5.1 Principe..... 51

II.5.2 La méthode NDP 51

II.5.3 Sensibilité 52

II.6 La TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) 53

II.6.1 Mesures isothermes 53

II.6.2 Mesures dites de « ramp annealing »..... 53

Chapitre II Méthodes expérimentales utilisées

II.1 Echantillons utilisés

Les échantillons utilisés dans cette étude sont en silicium avec une couche épitaxiée de type N. Cette couche, d'une épaisseur de 75 µm, est orientée suivant la direction (111), elle est dopée au phosphore avec une concentration de $1,4.10^{14}$ P / cm^3. Le substrat qui a servi à la croissance épitaxiale est du silicium obtenu par tirage Czochralski, dopé à l'arsenic avec une concentration de 2.10^{19} As / cm^3 et d'une épaisseur de 500 µm.

II.2 Implantations ioniques

Les implantations d'hélium à 1,55 MeV ont été réalisées à l'aide d'un accélérateur Van de Graaff. Ce type d'accélérateur permet de délivrer des énergies allant jusqu'à 3,5 MeV et délivre des courants nettement inférieurs à ceux délivrés par les implanteurs classiques utilisés habituellement en microélectronique. Typiquement on obtient une densité de courant de l'ordre de 2 µA / cm² ce qui correspond à un temps d'implantation d'un peu moins de deux heures pour une fluence de 5.10^{16} cm^{-2} et une surface de l'ordre de 1 cm².

Pour améliorer l'homogénéité de l'implantation, nous avons focalisé le faisceau à une taille de 1 mm². Ensuite nous utilisons un balayage électromagnétique de type lissajou (10 Hz, 200 points). Nous obtenons une inhomogénéité d'implantation inférieure à 10 %.

L'enceinte dans laquelle sont placés les échantillons pendant l'implantation possède un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Le porte échantillon est en cuivre, ce qui permet de mieux évacuer la chaleur du système lors de l'implantation. De plus, ce porte-échantillon peut être refroidi par un flux d'air froid afin de diminuer sa température. Pendant les implantations, la température de nos échantillons ne dépasse pas 100°C.

II.3 Recuits thermiques

Dans le cas de traitements thermiques nécessitant un temps de recuit inférieur ou égal à une heure, nous avons utilisé un four RTA (Rapid Thermal Annealing). Ce four est un J.I.P.ELEC JETFIRST J2115. Il possède un réacteur à parois froides ainsi qu'un four avec

trois zones de lampes halogènes. Il permet de traiter des échantillons ayant jusqu'à quatre pouces de diamètre.

Dans le cas de notre étude, il nous a permis de réaliser des recuits avec une rampe de chauffage de environ 100°C / s. Quant à la descente en température, elle est libre c'est à dire qu'elle dépend de l'inertie du système. Typiquement, après une régulation à 900°C, le temps nécessaire pour descendre en dessous de 100°C est de deux minutes. Toutes les étapes du recuit ont été réalisées avec un flux d'azote.

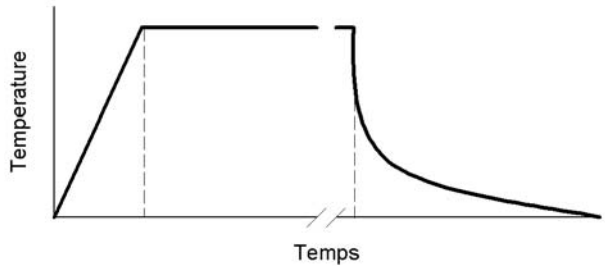

Figure II-1 : Etapes du traitement thermique réalisées avec un four RTA.

Pour des temps supérieurs à une heure, les recuits ont été réalisés avec un four tubulaire. Lorsque le four atteint la température de consigne, on l'ouvre pour placer les échantillons à l'intérieur. La baisse de température occasionnée lors de l'ouverture (pendant un temps d'environ 3 minutes) n'est pas prise en compte dans le temps de recuit. A la fin du recuit, on sort les échantillons à l'air libre. Etant donné la taille des échantillons, on peut estimer que leur refroidissement est rapide (inférieur à 10 s).

II.4 La microscopie électronique en transmission

II.4.1 Préparation des échantillons

Une image réalisée en Microscopie Electronique en Transmission (MET) résulte de l'interaction d'un faisceau électronique de haute énergie (> 100 keV) avec un objet mince, « transparent » aux électrons. Les informations obtenues, d'ordre morphologique (topographie de l'objet) ou d'ordre structural (visualisation des défauts cristallins), permettent d'accéder à des paramètres physiques de l'ordre de quelques angströms, difficiles à obtenir par d'autres techniques.

La microscopie électronique en transmission est donc l'outil idéal pour caractériser et identifier des défauts dans des matériaux cristallins ainsi que pour mesurer l'épaisseur locale d'échantillons et de couches amorphes. Cependant son utilisation nécessite une préparation des échantillons longue et délicate, pour les rendre observables, c'est-à-dire « transparents » aux électrons.

Deux types de préparation sont effectués :

- La section transverse (cross-section) permet de connaître la position en profondeur des défauts dans les échantillons et de mesurer l'épaisseur des couches amorphes. Elle permet aussi d'effectuer des mesures statistiques sur la population de défauts, c'est-à-dire qu'elle permet de connaître leur densité et leur taille moyenne ;
- La vue plane, sur laquelle des paramètres statistiques peuvent également être obtenus.

II.4.2 Section transverse ou « cross-section »

Le procédé consiste à coller l'une sur l'autre les deux faces (111) polies, le but étant d'observer la projection des défauts dans le plan $(10\bar{1})$ (Figure II-2).

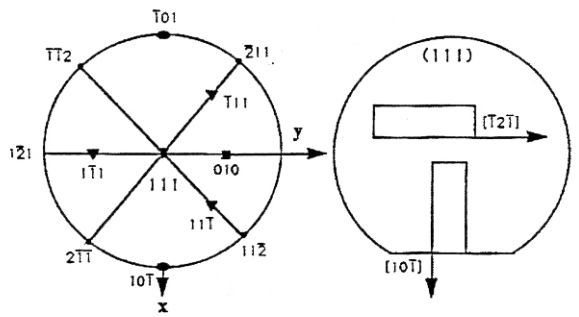

Figure II-2 : Différentes orientations des plaquettes de silicium (111)**.**

Les étapes de préparation sont les suivantes (Figure II-3) :

- Découpe de deux morceaux d'échantillons de dimensions 4×3 mm, la petite dimension étant parallèle au méplat ;
- Collage des deux faces polies l'une contre l'autre ;
- Découpe à la scie diamantée en lamelle de 500 µm d'épaisseur ;
- Collage à la cire sur le support de polissage en pyrex ;
- Polissage mécanique qui réduit l'épaisseur de la tranche en biseau jusqu'à ce que l'extrémité du biseau soit transparente aux électrons ;
- Collage de l'échantillon sur une grille de cuivre ;
- Si nécessaire, amincissement ionique par érosion de la surface au moyen de deux faisceaux d'ions Ar^+ à 5 keV avec une inclinaison variable (15° typiquement).

Une fois l'échantillon percé, il pourra être observé en MET s'il présente des zones assez fines (< 0,2 µm).

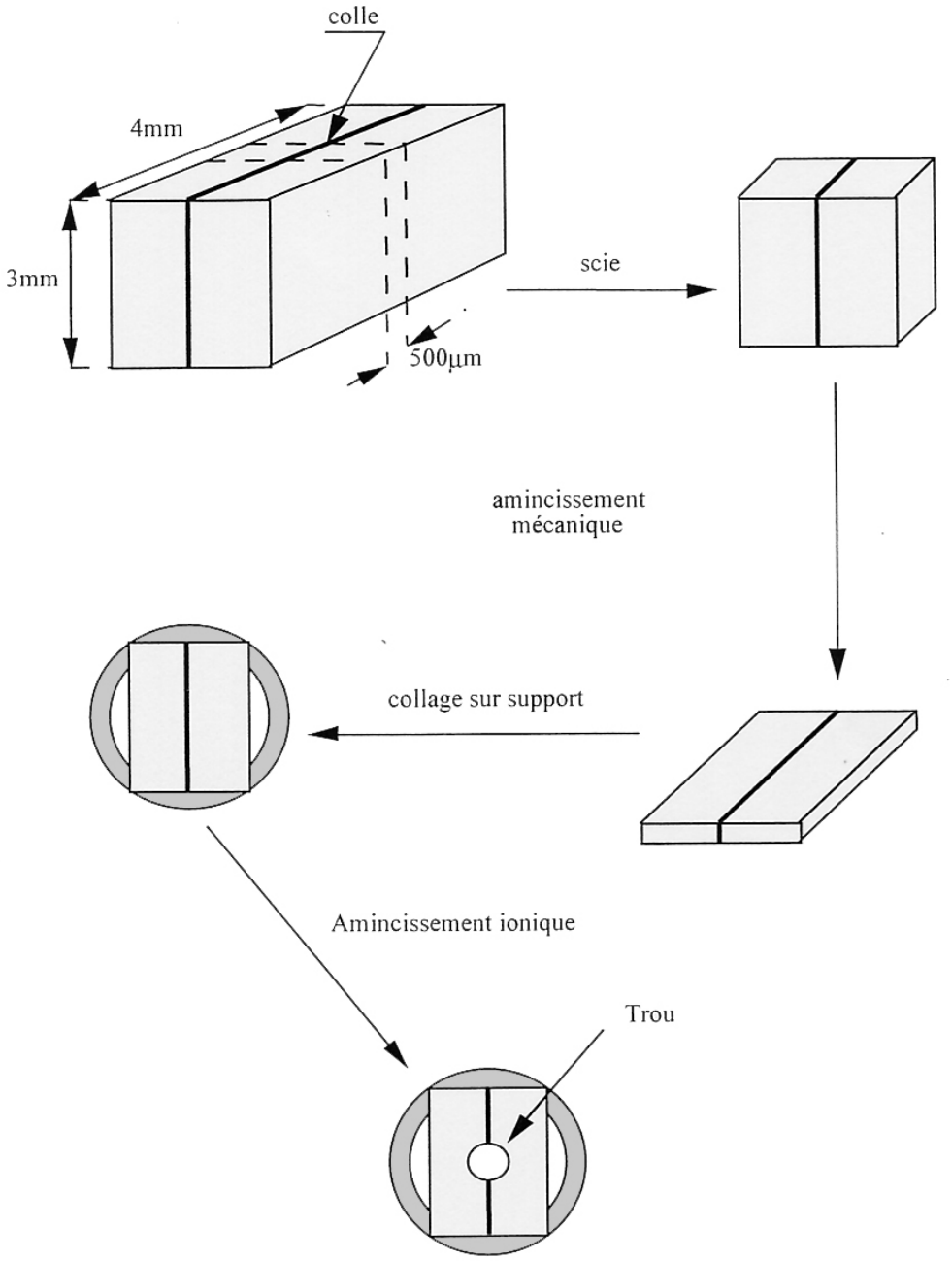

Figure II-3 : Schéma de principe de la préparation d'une section transverse**.**

II.4.3 Vue plane ou « plane view »

Le but est d'observer la projection des défauts dans le plan (111). La préparation, beaucoup plus simple que la précédente, comporte les étapes suivantes :

- Polissage mécanique qui réduit l'épaisseur de l'échantillon en biseau jusqu'à ce que l'extrémité du biseau soit transparente aux électrons ;
- Collage sur une grille de cuivre et amincissement ionique de l'échantillon si nécessaire.

II.4.4 Technique utilisée pour la préparation des échantillons

Dans cette partie, nous allons décrire la méthode d'amincissement des échantillons en biseau que nous avons utilisée à Orsay et au laboratoire.

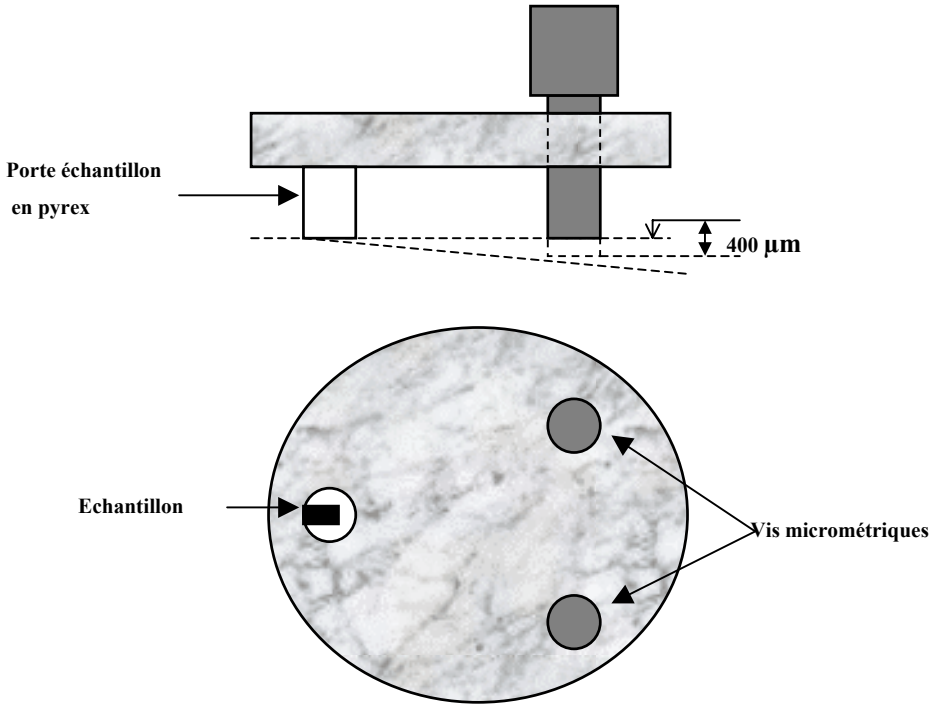

Figure II-4 : Schéma de principe du Tripode utilisé pour amincir les échantillons.

Pour obtenir un biseau qui soit assez mince à son extrémité (transparent aux électrons), nous avons donc utilisé un tripode (Figure II-4). Les différentes étapes de cet amincissement sont :

- Réglage des vis du tripode afin d'obtenir un plan entre les deux vis et le porte-échantillon ;

- Collage de l'échantillon sur le porte échantillon en pyrex à l'aide d'une cire ;

- Polissages mécaniques successifs avec des disques de SiC d'épaisseur de grain de 12, 6, 3 et 1 µm. On enlève l'épaisseur désirée car le but de cette étape est d'obtenir une face polie ;

- Décollage et recollage de l'échantillon sur l'autre face ;

- Réglage des vis (allongement de la portée d'environ 400 µm) du tripode pour obtenir un angle entre les vis et le porte échantillon (Figure II-4).

- Polissage mécanique avec le disque de 12 µm jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de 100 µm ;

- Polissage mécanique avec le disque de 6 µm jusqu'à une épaisseur de 50 µm ;

- Polissage mécanique avec le disque de 3 µm pour obtenir une épaisseur de 15 µm ;

- Polissage mécanique avec le disque de 1 µm jusqu'à l'apparition de franges colorées à l'extrémité du biseau ;

- Polissage de finition avec une suspension colloïdale pour obtenir un « poli miroir » ;

- Décollage de l'échantillon dans l'acétone ;

- Collage de l'échantillon sur une grille de cuivre.

Cette technique d'amincissement est relativement simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'appareillage onéreux. De plus, un technicien expérimenté peut arriver à préparer plusieurs échantillons dans la même journée.

II.4.5 Les microscopes

La microscopie électronique en transmission a été l'un des outils de caractérisation essentiel de cette étude. Cette méthode nous a ainsi permis :

- De connaître l'épaisseur locale des cristaux ;
- D'identifier les différents types de défauts présents et leur position par rapport à la surface ;
- D'étudier la cinétique de croissance des cavités.

Cette microscopie a été effectuée en trois endroits différents :

- Au CEMES à Toulouse ;
- Au MATOP à Marseille ;
- Au CSNSM à Orsay.

Pour accéder aux différents paramètres, plusieurs techniques d'imagerie ont été utilisées. Elles sont basées sur le principe que le contraste final de l'image résulte de la variation à la sortie de l'échantillon de l'amplitude du faisceau d'électrons. L'amplitude des faisceaux transmis et diffractés dépend de différents facteurs tels que la nature des atomes, l'épaisseur ou l'orientation du cristal. Voici quelques unes de ces techniques :

II.4.5.1 Champ clair à deux ondes (Figure II-5.a) :

On oriente l'échantillon de façon à ce qu'une seule famille de plans cristallographiques satisfasse à la loi de Bragg et donc, que seuls, le faisceau transmis et le faisceau diffracté correspondant, émergent de l'échantillon. On sélectionne le faisceau transmis au moyen du diaphragme de contraste.

Cette méthode permet de visualiser les variations d'épaisseur dans un matériau cristallin, les couches amorphes ainsi que les défauts étendus. Les couches amorphes apparaissent plus sombres que les zones cristallines qui diffractent le faisceau incident.

II.4.5.2 Champ sombre à deux ondes (Figure II-5.b) :

On sélectionne le faisceau diffracté. Les électrons qui contribuent à la formation de l'image ne proviennent que de zones cristallines. On obtient le « négatif » de l'image précédente.

Pour la mesure de la couche ainsi que pour la visualisation de la présence de défauts et de leur profondeur (en cross-section), on utilise indifféremment ces deux méthodes.

Par contre, pour mesurer la taille de certains défauts (boucles de dislocation …), nous devons nous libérer de l'effet de champ de contrainte, qui peut s'étendre sur de longues distances (plusieurs centaines de nm) et nous rapprocher du cœur des défauts. Pour cela on utilise la technique du faisceau faible.

II.4.5.3 Faisceau faible (weak beam) (Figure II-5.c) :

Lorsqu'on veut imager des dislocations ou plus généralement des défauts avec une résolution optimale, on se place dans une situation particulière. Ce sont les parties très distordues du cristal qui sont placées en position de Bragg, ce qui nous rapproche du cœur des défauts. C'est alors bien leur taille que l'on mesure sur de telles images.

Dans la pratique, cette technique dite faisceau faible ou « weak beam » consiste à former l'image d'une rangée, à partir de l'un des spots faiblement excité (c'est-à-dire pour lequel l'écart s à la position de Bragg est important).

Par rapport à l'examen classique en condition de Bragg (s = 0) à deux ondes, la technique du faisceau faible permet de ne visualiser que la région proche du cœur du défaut (région fortement déformée) sous la forme d'une ligne blanche intense sur un fond continu sombre. L'image est d'autant plus proche du cœur du défaut que l'écart s à la position de Bragg est important.

Un détail clair sur fond sombre se détachant mieux qu'un détail sombre sur fond clair, la limite de résolution réelle du faisceau faible est meilleure en champ sombre qu'en champ clair.

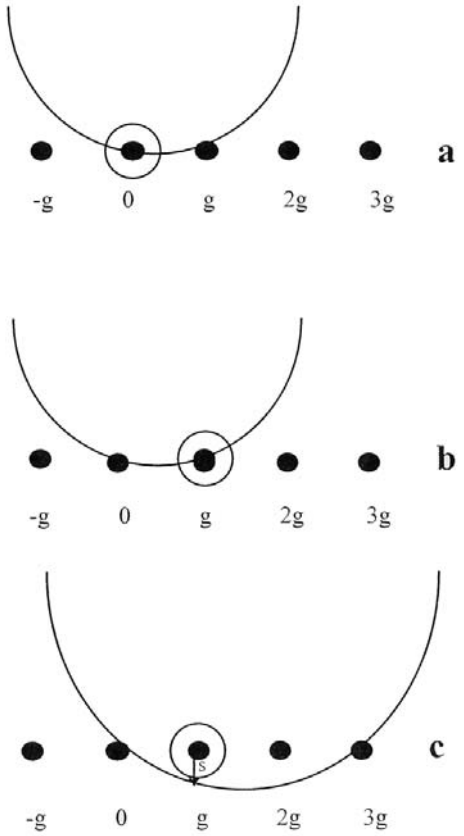

Figure II-5 : Conditions utilisées pour la formation de l'image en MET (a) champ clair ; (b) champ sombre ; (c) champ sombre faisceau faible (g, 3g).

II.5 La NDP (Neutron Depth Profiling)

Cette méthode est une méthode nucléaire de dosage de l'hélium. Cette technique est réalisée au laboratoire IRI (Interfaculty Reactor Institute) à Delft (Pays-Bas).

II.5.1 Principe

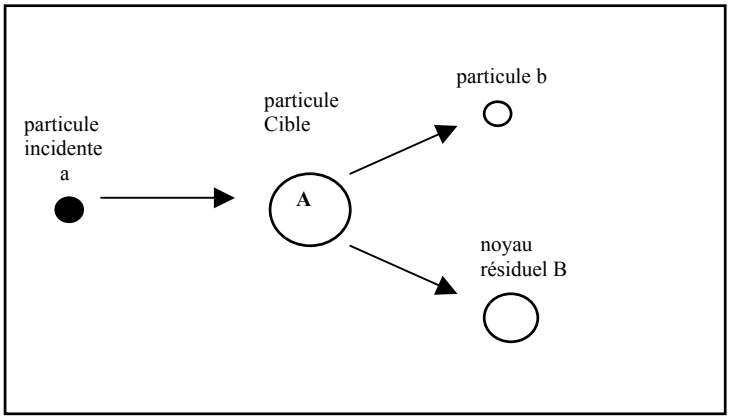

Figure II-6 : Schéma d'une réaction nucléaire**.**

Le principe des techniques nucléaires consiste à bombarder une surface avec des particules telles que des neutrons ou des particules chargées (protons, particules α, deutons, …). La réaction nucléaire, résultant du choc entre les particules incidentes (a) et les noyaux de la cible (A), conduit à la formation de noyaux lourds résiduels (B) et de particules légères (b) susceptibles de sortir du matériau (Figure II-6). Par convention, cette réaction s'écrit A(a,b)B.

La NDP fait partie des méthodes d'observation en ligne : les particules (b) sont détectées lors de l'irradiation de l'échantillon.

II.5.2 La méthode NDP

La méthode Neutron Depth Profiling (NDP) met en œuvre la réaction $^{3}He(n,p)^{3}H$. Les échantillons sont irradiés avec des neutrons thermiques (25 meV) issus d'un réacteur nucléaire. La Figure II-7 présente le dispositif expérimental utilisé. A leur émission, les protons produits par la réaction $^{3}He(n,p)^{3}H$ ont une énergie de 574 keV quelle que soit leur profondeur dans l'échantillon. Pour sortir de l'échantillon, les protons perdent de l'énergie en interagissant avec le réseau du silicium. En calculant cette perte d'énergie, à l'aide du logiciel

de simulation appelé SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), il est possible d'établir des profils de concentration de l'hélium 3. Par exemple, les protons émis à 5,6 µm de la surface ont une énergie de 186 keV à leur sortie de l'échantillon. Cette méthode a permis d'étudier l'évolution du profil de l'hélium au cours des différents recuits.

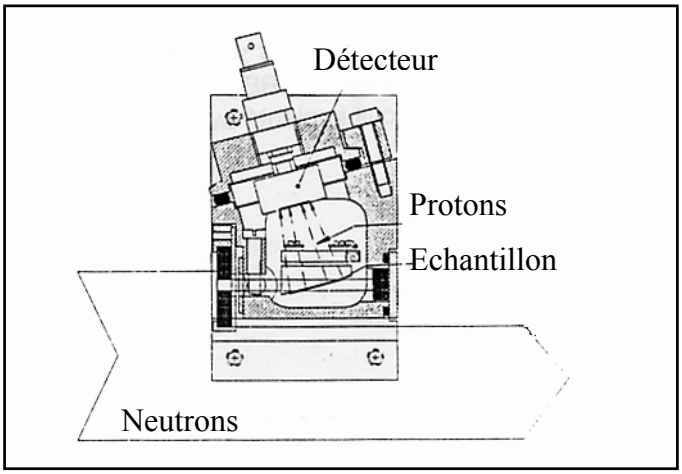

Figure II-7 : Schéma du dispositif expérimental de la méthode NDP.

II.5.3 Sensibilité

La limite de détection de cette méthode, annoncée dans la littérature[1], est d'environ 10^{11} He / cm². Mais pour des profondeurs d'implantation de l'ordre de 5 µm, le pic des protons émis se situe dans le bruit de fond dû à la réaction des neutrons avec le silicium (**Figure II-8**). La sensibilité de détection est alors de l'ordre de 2.10^{14} He / cm². La détermination du pic de protons se fait en soustrayant au spectre obtenu un spectre caractéristique de bruit de fond, ce qui introduit des erreurs expérimentales estimées à environ 10%.

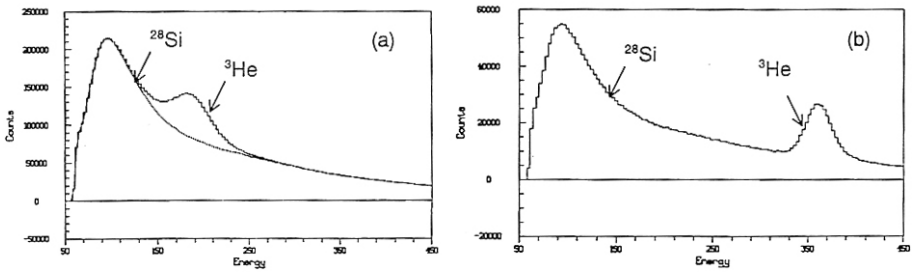

Figure II-8 : Spectres obtenus par NDP pour des implantations à (a) 5,6 µm et (b) 3,4 µm.

II.6 La TDS (Thermal Desorption Spectroscopy)

Les mesures de TDS ont été réalisées au IRI (Pays-bas). Le principe de cette technique consiste à réaliser une enceinte ultra-vide où l'on va placer notre échantillon. Nous avons besoin d'un ultra-vide pour que l'hydrogène ne vienne pas perturber les mesures de flux d'hélium. Cet échantillon se trouve dans un creuset en tungstène à l'intérieur de l'enceinte. Pour chauffer l'échantillon, des électrons sont émis et accélérés à partir d'un filament en tungstène vers le creuset. Un quadripôle (Balzers QMG 111 B), relié à l'enceinte, permet de mesurer les effluves de gaz émises. Ce système permet de faire des mesures quantitatives grâce à un système d'étalonnage du quadripôle. Il consiste à mesurer le signal émis par le quadripôle lors de l'introduction d'une quantité connue du gaz à étudier. Une plus ample description de ce système a été faite par Kornelesen et al[2] et Van Veen et al[3].

Dans cette étude, nous avons utilisé ce système pour réaliser deux types de mesures différentes :

- Mesures isothermes ;
- Mesures dites de « ramp annealing ».

II.6.1 Mesures isothermes

Ces mesures consistent à chauffer l'échantillon à une certaine température et à enregistrer l'évolution du ou des gaz émis par l'échantillon en fonction du temps. On peut alors déduire des informations sur la quantité de gaz présente et sur son évolution temporelle entre autre.

II.6.2 Mesures dites de « ramp annealing »

Comme leur nom l'indique ces mesures utilisent une rampe de chauffage, on chauffe l'échantillon avec une vitesse $\beta = dT / dt$ (comprise entre 1 et 10 K / s) constante et on mesure le gaz qui s'échappe de cet échantillon. Cette méthode[2,3] permet de calculer des énergies d'activation de dépiégeage et de donner des informations sur la nature des pièges présents dans l'échantillon (nombre de pièges, quantité piégée, …).

[1] F. Paszti, Nucl. Instr. Meth. 168 (1980) 111.

[2] E.V. Kornelesen, A.A. Van Gorkum, Vacuum, 31 (1981) 99.

[3] A. Van Veen, A. Warnaar, L.M. Caspers, Vacuum, 31(1981) 99.

Chapitre III Croissance des cavités 55

III.1 Introduction 55

III.2 Implantations à 1550 keV 56

III.2.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM 56

III.2.2 Implantations à 2.10^{16} He.cm^{-2} 57

III.2.3 Implantations à 5.10^{16} et 10^{17} He.cm^{-2} 60

III.2.3.1 Influence de la température à 5.10^{16} He / cm² 61

III.2.3.2 Influence de la température à 10^{17} He / cm² 67

III.2.4 Résumé 70

III.3 Implantations à 50 keV 71

III.3.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM 71

III.3.2 Influence de la température à $2,83.10^{16}$ He / cm² 72

III.3.3 Influence de la température à 5.10^{16} He / cm² 76

III.3.4 Résumé 80

III.4 Implantations à 10 keV 81

III.4.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM 81

III.4.2 Influence de la température à $1,45.10^{16}$ He.cm^{-2} 82

III.4.3 Influence de la température à 5.10^{16} He.cm^{-2} 87

III.4.4 Résumé 91

III.5 Influence de la profondeur d'implantation : synthèse des résultats 92

III.5.1 Comparaison à dose équivalente 93

III.5.2 Comparaison à 5.10^{16} He / cm² 96

Chapitre III Croissance des cavités

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la croissance des cavités et à l'influence des différents paramètres d'implantation et de recuit sur cette croissance. Pour caractériser cette cinématique, nous avons utilisé la Microscopie Electronique en Transmission. L'objectif est de déterminer les paramètres et les mécanismes qui gouvernent la création et la croissance des cavités. Que se passe-t-il quand la profondeur d'implantation varie ? Quels sont les rôles de l'hélium et des lacunes ? Afin d'étudier plus particulièrement celui de l'hélium, nous avons corrélé ces résultats avec des mesures de désorption dans le chapitre suivant.

La gamme de profondeur utilisée dans cette étude varie de 135 nm à 5,7 µm en passant par une valeur intermédiaire à 435 nm, en se basant sur des simulations TRIM. Pour atteindre ces profondeurs, des implantations d'hélium 3 ont été réalisées avec des énergies de 10, 50 et 1550 keV. Pour chaque énergie d'implantation, nous avons utilisé deux doses car nous avons effectué deux études différentes :

- Dans la première, notre objectif était de garder la valeur maximale du pic de concentration d'hélium constante. Nous avons pris comme référence l'implantation à 1,55 MeV avec la dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}, ce qui correspondait à des doses d'hélium de 1,45 et $2,83.10^{16}$ He.cm^{-2} pour les implantations à 10 et 50 keV respectivement ;
- La seconde est une étude à dose d'hélium constante. Pour chaque énergie, nous avons donc utilisé une fluence de 5.10^{16} He.cm^{-2}.

Pour les implantations à 1,55 MeV, nous avons utilisé deux doses supplémentaires qui sont 2.10^{16} He.cm^{-2} (afin de compléter l'étude déjà commencée par S. Godey[(1)]) et 10^{17} He.cm^{-2} qui nous a permis d'étudier l'évolution thermique des cavités en présence d'une forte concentration de lacunes et d'hélium.

Les études thermiques d'évolution des cavités ont été réalisées avec des recuits isochrones d'une heure pour des températures comprises entre 400 et 900°C.

Les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission sont classés par énergie. Pour chaque énergie, nous avons séparé les différentes fluences. Et enfin, une synthèse des différents résultats termine ce chapitre.

III.2 Implantations à 1550 keV

Dans le cas de l'implantation à 1550 keV, nous avons utilisé trois doses différentes qui sont 2.10^{16}, 5.10^{16} et 10^{17} He.cm^{-2}. L'utilisation de la première dose nous a permis de compléter, par des recuits supplémentaires les études de S. Godey[1]. Quant aux deux dernières doses utilisées, elles permettront de faire des comparaisons avec les implantations de plus basses énergies (10 et 50 keV). Il est important de remarquer que toutes ces doses sont supérieures au minimum nécessaire à la formation des cavités. Notons que S. Godey[1] s'était limitée à une température de recuit de 800°C dans son étude. Ici, nous allons présenter des résultats pour des recuits allant de la température ambiante à 900°C. Cette gamme de température permet d'avoir une étude plus complète de la croissance thermique des cavités.

III.2.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM

La Figure III-1 représente la simulation des profils de concentration d'hélium et de lacunes en fonction de la dose pour une énergie de 1,55 MeV, d'après le logiciel TRIM. Il faut rappeler que la concentration critique pour créer les cavités est de $3,5.10^{20}$ He.cm^{-3}.

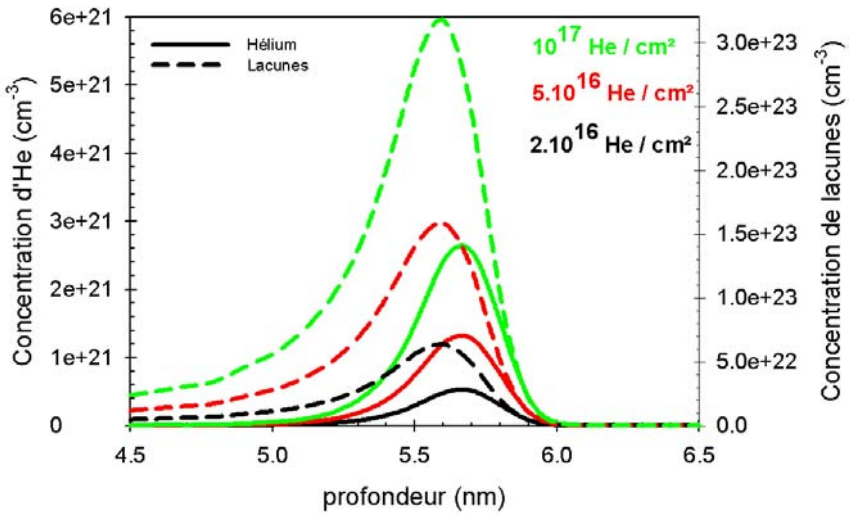

Figure III-1: Profils d'hélium et de lacunes, calculés avec TRIM, pour des fluences comprises entre 2.10^{16} et 10^{17} He / cm² à 1,55 MeV.

On voit que pour chaque dose utilisée, on travaille avec une concentration d'hélium supérieure à la concentration critique. On peut remarquer que la dose de 2.10^{16} He / cm² se situe au voisinage de cette limite. On travaille alors en milieu dilué de cavités contrairement aux domaines denses auxquels conduisent les doses de 5.10^{16} et 10^{17} He.cm^{-2}.

On peut également remarquer le léger décalage entre les pics de concentrations de l'hélium (5,7 µm) et des lacunes (5,6 µm).

Notons, enfin, que les concentrations de lacunes données par TRIM sont supérieures, dans certains cas, à la densité du silicium (5.10^{22} at / cm^3). Les doses de lacunes déduites sont de 4.10^{18}, $1,1.10^{19}$ et $2,2.10^{19}$ cm^{-2} respectivement pour des implantations d'hélium de 2.10^{16}, 5.10^{16} et 10^{17} He / cm².

III.2.2 Implantations à 2.10^{16} He.cm^{-2}

Dans cette partie, nous allons étudier la formation de défauts après une implantation à une fluence de 2.10^{16} He.cm^{-2} (avec un flux de $4,2.10^{12}$ cm^{-2}.s^{-1}), suivie d'un recuit de 900°C pendant 30 minutes. Nous les comparerons, par la suite, aux résultats obtenus pour une même implantation mais suivie d'un recuit à une température de 800°C[(1)] pendant 30 minutes. Ces résultats sont montrés au § I.2.6 et peuvent se résumer par ces quelques points :

- <u>Avant recuit</u> : - Création d'une bande de cavités (diamètre ≈ 3 nm) homogène de largeur 300 nm à la profondeur d'implantation (≈ 5,6 µm) ;
  - Pas de défauts étendus en dehors de cette bande de cavités.

- <u>Après un recuit à 800°C pendant 30 min. (</u>Figure III-2<u>.b)</u> : Une bande de plus grosses cavités accompagnées de part et d'autre de défauts étendus. On y répertorie alors quatre types de défauts :
  - Une bande continue de petites cavités à la profondeur de 5,7 µm ;
  - Des groupes de grosses cavités dans cette bande ;
  - Des boucles de dislocation émises par ces groupes de cavités ;
  - Des boucles de Frank.

Après un recuit à 900°C pendant 30 minutes, des changements significatifs sont apparus dans la zone de défauts, comparés au recuit à 800°C (Figure III-2) :

- Les cavités se sont, pratiquement toutes, agglomérées en clusters. Ces clusters se touchent à cette température et leur taille a augmenté. La bande de petites cavités qui coexistait avec eux à 800°C a disparu.
- Ces clusters sont également des centres émetteurs de boucles de dislocations. La densité de ces dernières est nettement plus importante qu'après le recuit à 800°C. Leur géométrie a également évolué, dans ce cas les dislocations forment de longues boucles refermées sur elles-mêmes et qui se recouvrent les unes les autres alors qu'à 800°C elles s'étendaient jusqu'à la surface.

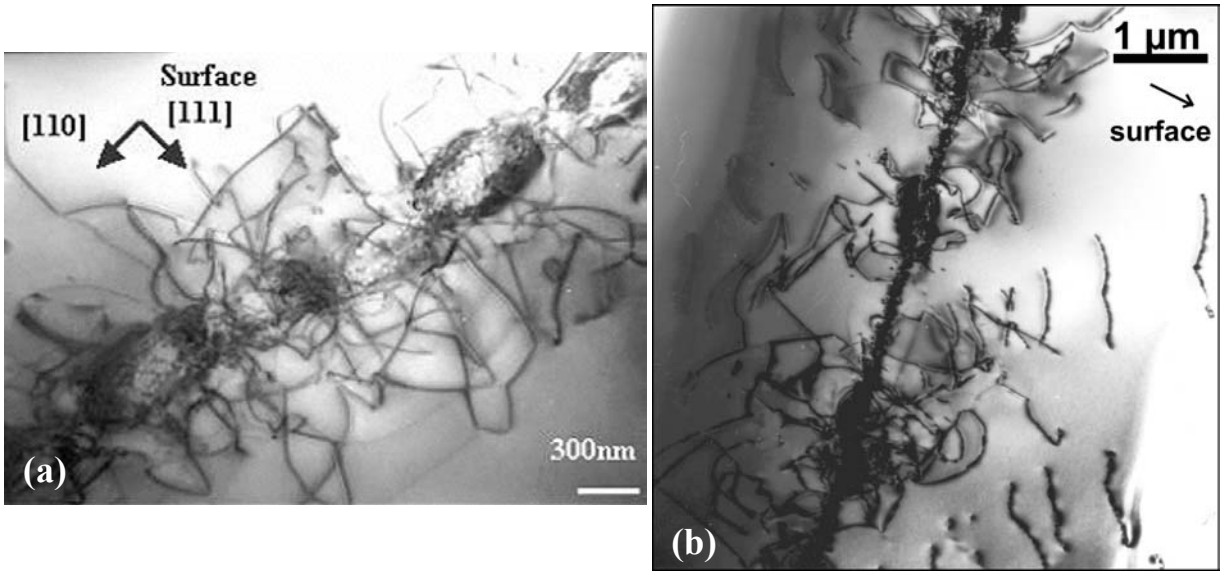

Figure III-2 : Vue générale de la bande de défauts créée par l'implantation de 2.10^{16} He / cm² et un recuit (a) de 900°C ; (b) de 800°C ; pendant 30 minutes**.**

Les Figures 3 et 4 montrent un groupement de ces grosses cavités. Les bulles se regroupent et forment des amas de cavités. A l'intérieur de ces groupements, les cavités sont sphériques et ont un diamètre moyen de 40 nm. On constate également que les boucles de dislocation sont émises par ces groupes de cavités (Figure III-3). La Figure III-4, quant à elle, met en exergue le fait que ces groupements de cavités sont contenus dans des familles de plans (100).

De cette étude, il apparaît clairement que les cavités préfèrent s'agglomérer en clusters. Ces clusters émettent, par un phénomène de « loop punching », des boucles de dislocation dont la géométrie et l'organisation évoluent avec la taille des clusters[2,3,4]. Le mécanisme qui gouverne la croissance des clusters reste encore très mal connu. Les cavités semblent assez homogènes à l'intérieur d'un cluster. On peut noter que le diamètre moyen de ces cavités, qui est de 20 nm après un recuit de 800°C pendant 30 minutes, passe à 40 nm lorsque la température du recuit est de 900°C.

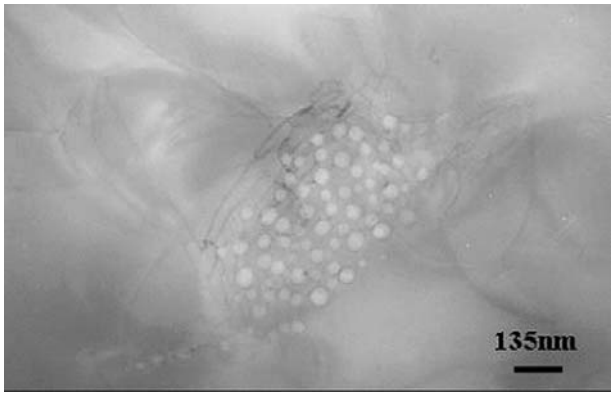

Figure III-3 : Mise en évidence d'un groupe ou cluster de cavités obtenu avec une dose de 2.10^{16} He / cm² et un recuit de 900°C / 30 min.

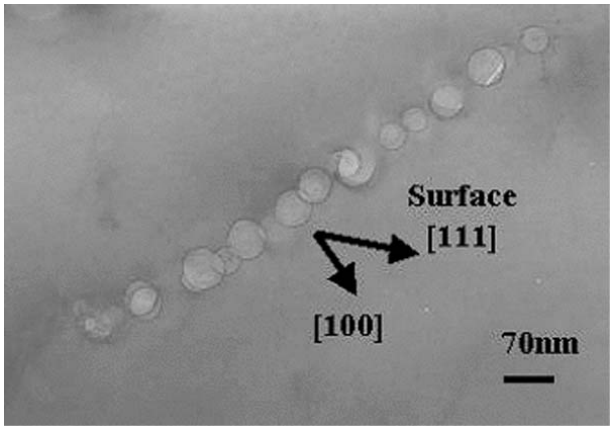

Figure III-4 : Vue sur la tranche d'un groupe de cavités obtenu avec une dose de 2.10^{16} He / cm² et un recuit de 900°C / 30 min.

III.2.3 Implantations à 5.10^{16} et 10^{17} He.cm^{-2}

Nous avons regroupé ces implantations dans le même paragraphe car elles induisent l'une et l'autre une bande de cavités continue et homogène après recuit. Seules la densité et la taille des défauts changent.

La dose de 5.10^{16} He.cm^{-2} à 1,55 MeV induit une concentration maximale d'hélium de $1,3.10^{21}$ He.cm^{-3} (à 5,7 µm). Cette concentration sera notre concentration référence pour la suite de l'étude.

Dans les études à fortes fluences réalisées par S. Godey[(1)], les implantations d'hélium nous conduisaient vers des systèmes de cavités dits « denses » par opposition aux systèmes dilués obtenus avec des doses de 2.10^{16} He.cm^{-2}. C'est à dire que pour chaque dose (5.10^{16} ou 10^{17} He / cm²), une bande de cavités continue et homogène a été obtenue. La largeur de la bande de cavités ainsi que la taille des cavités se trouvant à l'intérieur restent constantes au cours des recuits à 800°C (avec des temps compris entre 1000 et 61200 secondes).

III.2.3.1 Influence de la température à 5.10^{16} He / cm²

Dans cette partie, les échantillons ont été implantés avec des ions $^{3}He^{+}$. L'énergie de ces ions est de 1,55 MeV, afin de se placer dans les conditions les plus proches de celles utilisées par S. Godey(1) (1,6 MeV avec des ions $^{4}He^{+}$).

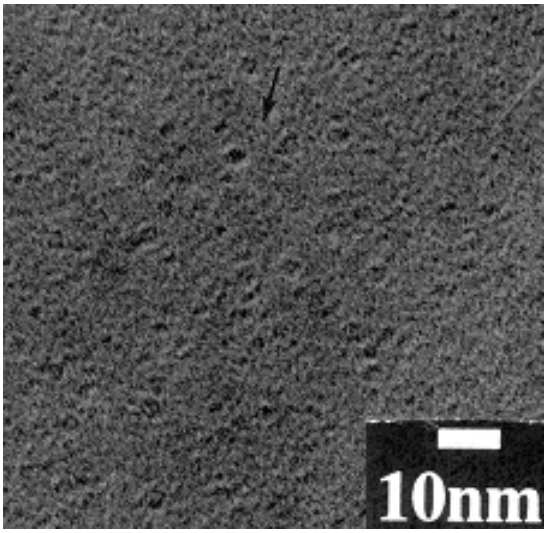

Figure III-5 : Cavités d'hélium observées dans l'échantillon non recuit (E = 1,5 MeV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

L'échantillon non recuit nous montre une bande de défauts centrée à 5,85 µm de la surface, ce qui correspond à la zone d'arrêt des ions hélium. Ces défauts ont un diamètre inférieur à 3 nm (Figure III-5). La densité de ces bulles n'est pas constante sur la largeur de la bande de défauts : elle est plus importante au milieu de celle-ci et semble suivre les profils de concentration de lacunes et d'hélium créés par l'implantation.

Après un recuit de 400°C pendant une heure (Figure III-6), le diamètre des cavités, présentes dans la zone de défauts, a augmenté. Ce diamètre est maintenant de 4 nm. Des défauts {311} et des boucles de dislocation ont été remarquées, principalement dans la partie arrière de la bande de cavités. Leur taille ne dépasse pas 20 nm.

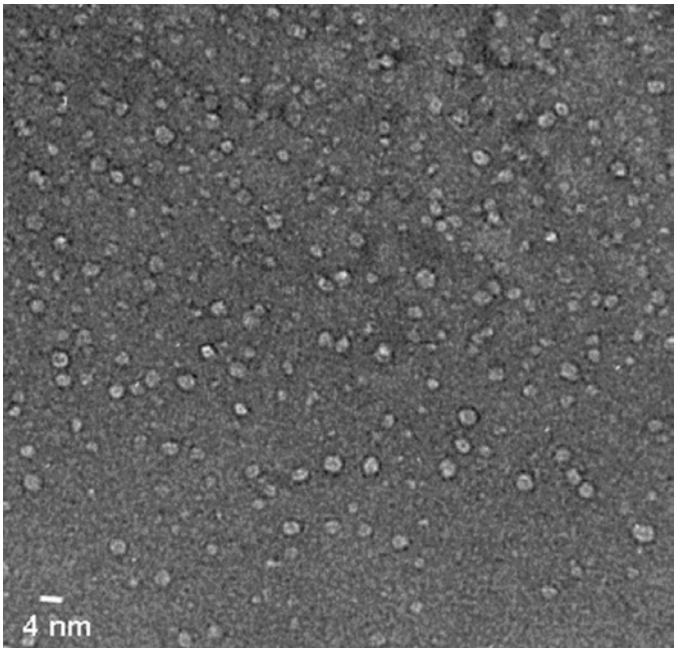

Figure III-6 : Bulles d'hélium créées après une implantation de 5.10^{16} He / cm² à 1,55 MeV et un recuit de 400°C / 1h.

Sur les Figures 7 à 9 sont présentées les images obtenues pour des recuits d'une heure à 700, 800 et 900°C. Afin de pouvoir réaliser une étude quantitative de l'évolution des cavités, ces clichés ont été pris en condition hors-Bragg, sous-focalisés. Dans ces conditions le stress dû aux contraintes n'apparaît pas sur l'image et le fond de cette image semble uniforme, ce qui augmente la fiabilité des mesures de diamètre et de densité des cavités.

Après le recuit à 700°C (Figure III-7), nous nous apercevons que les cavités situées dans le milieu de la bande commencent à croître. Il reste cependant une grande quantité de petites cavités reparties dans toute la bande. Le diamètre moyen de ces cavités est de 10,5 nm.

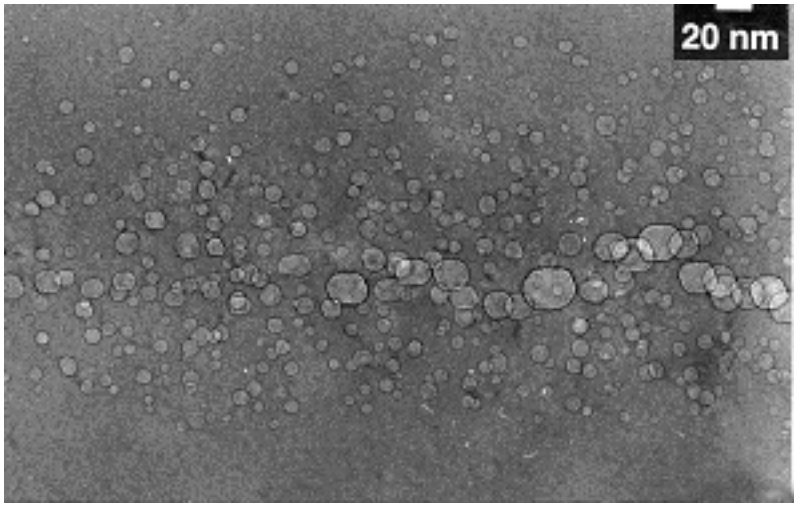

Figure III-7 : Evolution des cavités pour une implantation de 5.10^{16} He / cm² pour un recuit d'une heure à T = 700°C.

La tendance des cavités à croître dans le milieu de la bande est confirmée par ce recuit à 800°C (Figure III-8). On remarque également une diminution de la densité de cavités et une augmentation de leur taille globale qui est passée à 18 nm. Les plus grosses cavités changent de forme et semblent former des facettes dans certaines directions privilégiées.

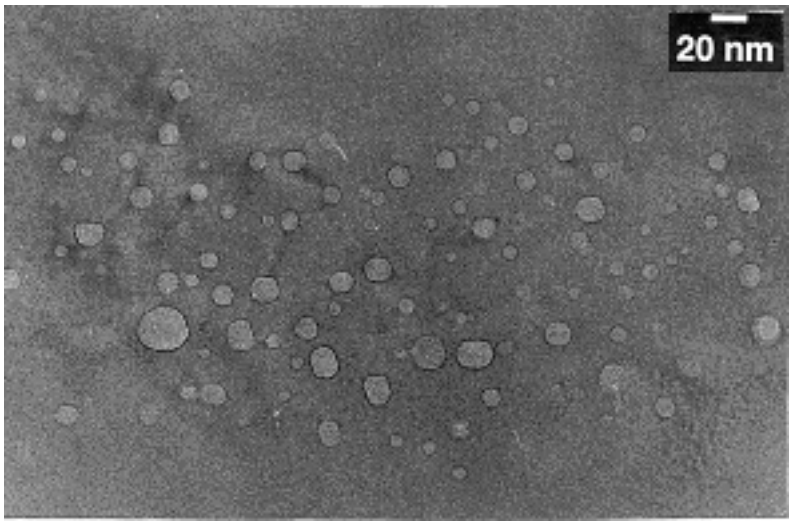

Figure III-8: Evolution des cavités pour une implantation de 5.10^{16} He / cm² pour un recuit d'une heure à T = 800°C.

Et enfin, après le dernier recuit à 900°C, la bande de cavités a évolué vers une mono-couche de grosses cavités. Seules quelques petites cavités gravitent encore autour des plus grosses. Après ce recuit à 900°C, le diamètre moyen est passé à 30 nm. Les grosses cavités, situées dans la mono-couche, présentent des plans de facettage qui sont principalement des plans (111).

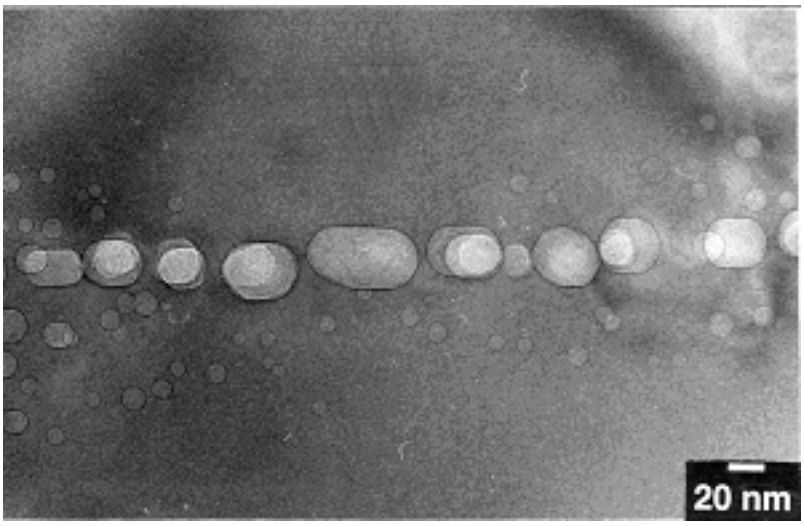

Figure III-9 : Evolution des cavités pour une implantation de 5.10^{16} He / cm² pour un recuit d'une heure à T = 900°C.

Il apparaît clairement au cours de cette évolution que les plus grosses cavités se développent au voisinage de la zone médiane de la bande de cavités. Cette distribution est représentée sur la Figure III-10 pour un échantillon recuit à 700°C pendant une heure.

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillons déterminées par microscopie électronique (E = 1,55 MeV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

	Diamètre (nm)	**Densité (mm^{-2})**	**Volume (cm^3 / cm²)**
400°C	3 ± 0,5	$(6,3 \pm 0,9).10^{10}$	$(8,9 \pm 5).10^{-8}$
700°C	10 ± 1	$(3,4 \pm 0,5).10^{10}$	$(1,8 \pm 0,2).10^{-6}$
800°C	17 ± 1,5	$(7,9 \pm 1,1).10^{9}$	$(2,0 \pm 0,2).10^{-6}$
850°C	25 ± 2	$(2,1 \pm 0,3).10^{9}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-6}$
900°C	30 ± 2	$(1,4 \pm 0,2).10^{9}$	$(2,0 \pm 0,2).10^{-6}$

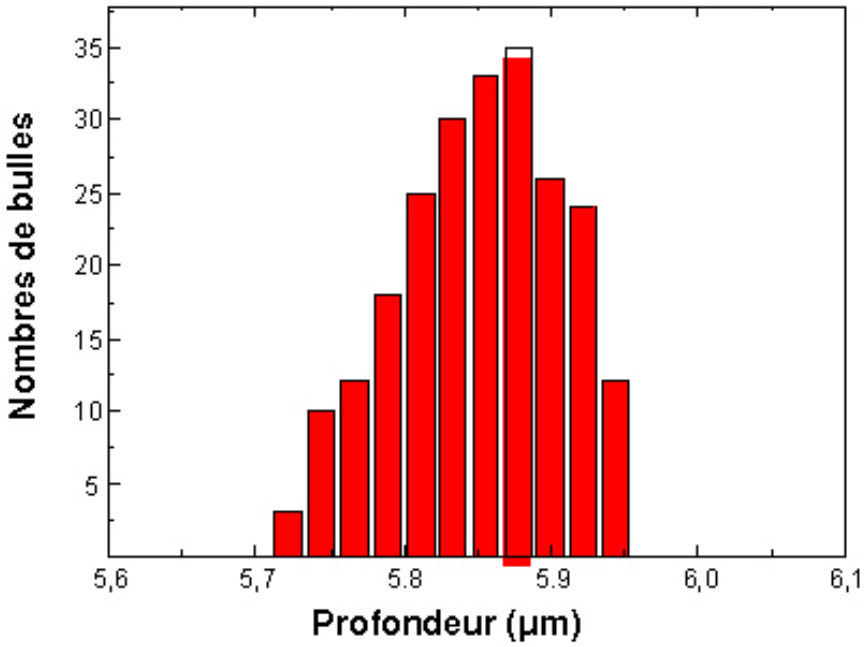

Figure III-10 : Distribution des bulles en fonction de la profondeur à 700°C / 1h.

On remarque également que cette bande de cavités, lorsque la température augmente, évolue vers une rangée. Après un recuit à 900°C, il ne reste plus qu'une quasi mono-couche de cavités centrées sur la profondeur d'arrêt des ions (Figure III-9). Cette évolution vers une mono-couche montre l'importance des gradients internes.

De plus, l'invariance du volume des cavités au cours du recuit (Figure III-12), montre que les complexes lacunaires créés pendant l'implantation (ou précurseurs) vont croître et agir comme un réservoir interne de lacunes tout au long du processus de croissance.

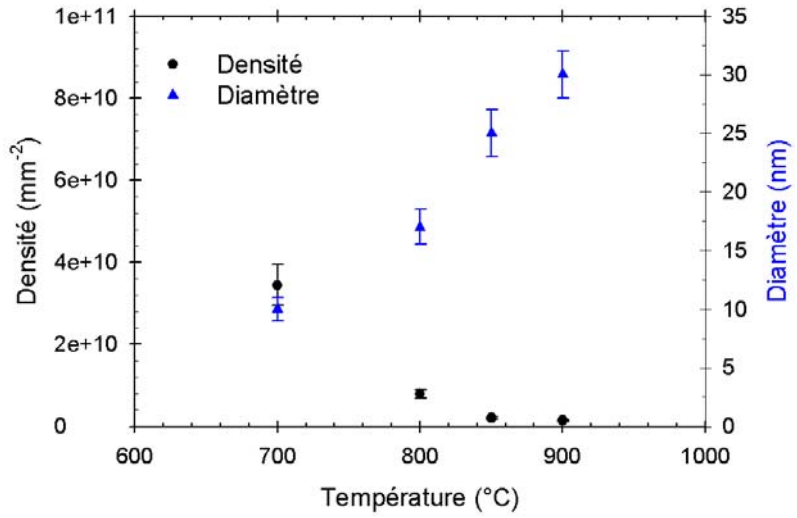

Figure III-11 : Evolution du diamètre et de la densité en fonction de la température de recuit (E = 1,55 MeV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

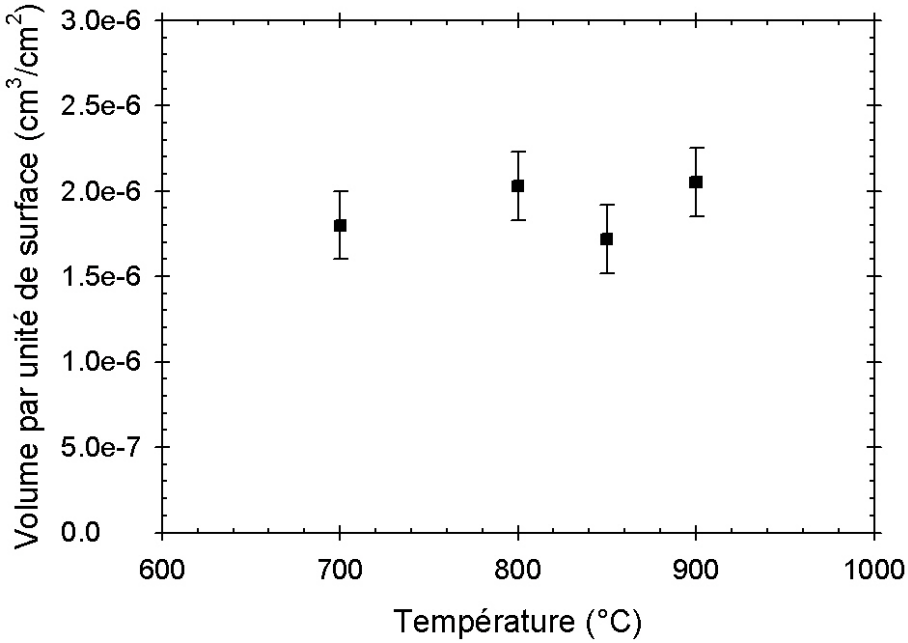

Figure III-12 : Evolution du volume par unité de surface des cavités en fonction de la température du recuit (E = 1,55 MeV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

Si on regarde l'évolution de la taille moyenne et de la densité des cavités en fonction de la température (Figure III-11), on constate que plus la température augmente, plus la taille

des cavités croît et plus leur densité diminue. De plus, si on calcule le volume « occupé » par les cavités (Figure III-12), on trouve que ce volume reste constant au cours de l'évolution.

On peut donc conclure que le processus de croissance des cavités est conservatif pour des températures de recuit comprises entre 700 et 900°C. De cette cinétique de croissance des cavités, Grisolia[5] a extrait une énergie d'activation en utilisant un modèle basé sur l'Oswald Ripening[6,7,8] impliquant l'hélium et les lacunes. Cette énergie est de 1,65 ± 0,5 eV. Elle est caractéristique du phénomène le plus lent gouvernant la croissance des cavités et représente la somme d'une énergie de liaison (avec les cavités) et d'une énergie de migration.

III.2.3.2 Influence de la température à 10^{17} He / cm²

Dans le cas d'une implantation avec une dose de 10^{17} He.cm^{-2} et après un recuit à 400°C pendant une heure, une bande de défauts de 1,3 µm de largeur (Figure III-13.a) s'est formée au niveau de la zone d'arrêt des hélium (5,7 µm). Il n'y a pas de défauts étendus de part et d'autre de cette bande. Les cavités formées à l'intérieur ont un taille d'environ 3 nm (Figure III-13.b) et se trouvent dans la zone de la bande qui se trouve près de la surface. La largeur de cette bande de cavité est de 500 nm approximativement.

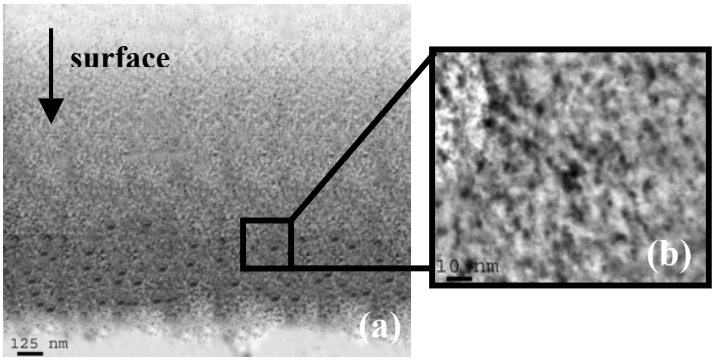

Figure III-13 : Défauts créés par une implantation de 1550 keV, une dose de 10^{17} He / cm² et un recuit de 400°C / 1 heure ; (a) bande de défauts ; (b) grossissement des cavités.

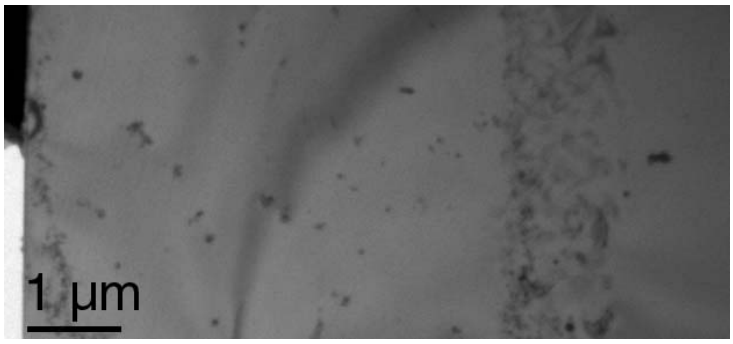

Figure III-14 : Vue générale de la zone d'implantation pour une énergie de 1550 keV, une dose de 10^{17} He / cm² et un recuit de 900°C / 1h.

La Figure III-14 est une vue générale de la zone d'implantation après un recuit à 900°C pendant une heure sur laquelle on peut voir, à la fois la surface (à gauche), et la bande de défauts. Le milieu de cette bande se situe à 5,8 µm de la surface et a une épaisseur d'environ 1 µm. On peut séparer cette bande en deux parties (Figure III-15) :

- La première, la plus proche de la surface, qui s'étend sur 500 nm où il existe une grande densité de cavités et quelques zones de défauts. Dans cette partie, la densité de cavités est de l'ordre de $(7,8 \pm 2,7).10^9$ mm^{-2} et leur taille moyenne est de 16,5 ± 3,7 nm ;
- La deuxième à l'inverse, qui s'étend sur les derniers 500 nm, est constituée d'une grande densité de défauts et de quelques cavités éparses. S. Godey a constaté que ces défauts, qui sont dus à l'implantation, ne sont plus visibles après plusieurs heures de recuit à 800°C (les défauts qui sont de type interstitiel disparaissent, les cavités elles continuent à croître).

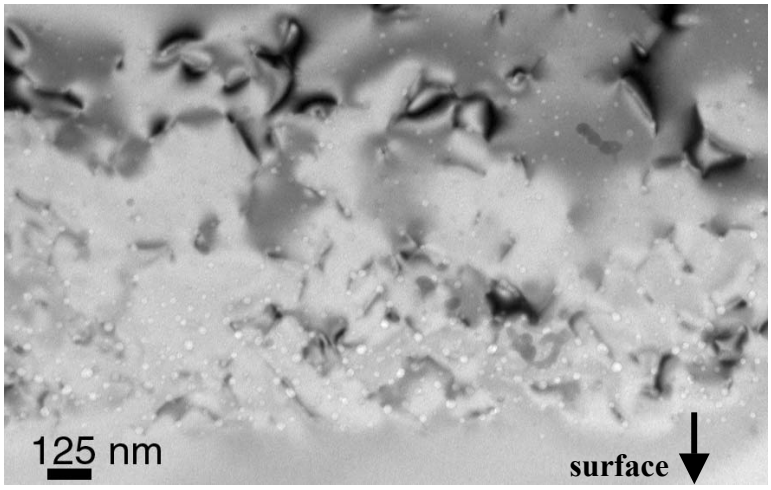

Figure III-15 : Bande de défauts créés après un recuit de 900°C / 1 heure (E = 1,55 MeV ; D = 10^{17} He / cm²).

Si on fait un agrandissement de la bande de cavités, on constate que la plupart des bulles sont facettées (Figure III-16) et que plus elles sont grosses plus le facettage est accentué.

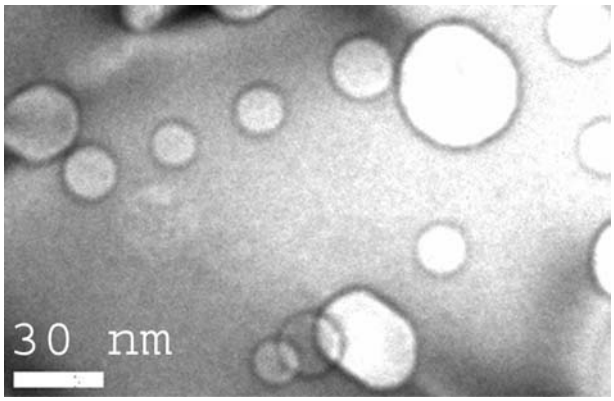

Figure III-16 : Cavités créées après un recuit de 900°C / 1 heure (E = 1,55 MeV ; D = 10^{17} He / cm²).

III.2.4 Résumé

- Pour les implantations à 2.10^{16} He.cm^{-2}, où la concentration d'hélium maximale atteint tout juste la valeur critique de formation des cavités, nous obtenons un système de cavités particulier. Dans ce système, **les cavités se regroupent en clusters**. Ces clusters sont responsables de la formation de **boucles de dislocation** étendues. Ces boucles se forment certainement par un mécanisme de « **loop punching** ». Au cours des recuits isochrones entre 800 et 900°C, on constate une croissance de la taille des cavités dans les clusters, ainsi qu'une augmentation de la densité des dislocations induites.

- Avec l'implantation à 5.10^{16} He / cm², l'évolution des cavités est basée sur un mécanisme de croissance où les cavités situées dans le milieu de la bande vont croître plus vite que les autres. **Elles grossissent au détriment des plus petites,** pour être à 900°C dans une configuration que l'on peut appeler configuration en « **mono-couche** ». Cette croissance est **conservative** pour des recuits isochrones entre 700 et 900°C et **l'énergie d'activation** de processus est de **1,65 ± 0,5 eV**.

- Les implantations d'hélium à 10^{17} He.cm^{-2} mènent, après recuit, à la formation d'une bande continue de défauts dont la largeur va diminuer avec l'augmentation de la température. **Cette bande peut être séparée en deux parties :** l'une contenant essentiellement des cavités et l'autre des défauts de type interstitiel. L'élévation de la température de 400 à 900°C conduit à la croissance de la taille des cavités.Comparativement à la dose de 5.10^{16} He.cm^{-2} à 900°C, on remarque qu'à **volume** « occupé par les cavités » **égal**, la **taille** des cavités **est inférieure de moitié**.

III.3 Implantations à 50 keV

Dans cette partie, nous avons utilisé une énergie incidente, pour les ions hélium, de 50 keV. Pour cette énergie, nous avons implanté nos échantillons avec deux doses différentes :

- L'une de $2{,}83.10^{16}$ He.cm^{-2}, afin de nous placer à concentration maximale d'hélium égale à celle obtenue lors de l'implantation de 5.10^{16} He.cm^{-2} à 1,55 MeV(soit $1{,}3.10^{21}$ He.cm^{-3}).

- L'autre de 5.10^{16} He.cm^{-2}, afin d'étudier l'effet de l'énergie à dose constante (5.10^{16} He.cm^{-2} étant notre dose référence pour toutes les énergies). La concentration maximale d'hélium ainsi atteinte $1{,}9.10^{21}$ He.cm^{-3}.

L'évolution de la croissance des cavités pour ces deux fluences différentes a été étudiée avec des recuits de 400, 700 et 900°C pendant une heure.

III.3.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM

Sur la Figure III-17, sont représentés les profils d'hélium et de lacunes en fonction de la dose implantée, obtenus avec le logiciel TRIM, pour une énergie incidente des ions ^{3}He de 50 keV.

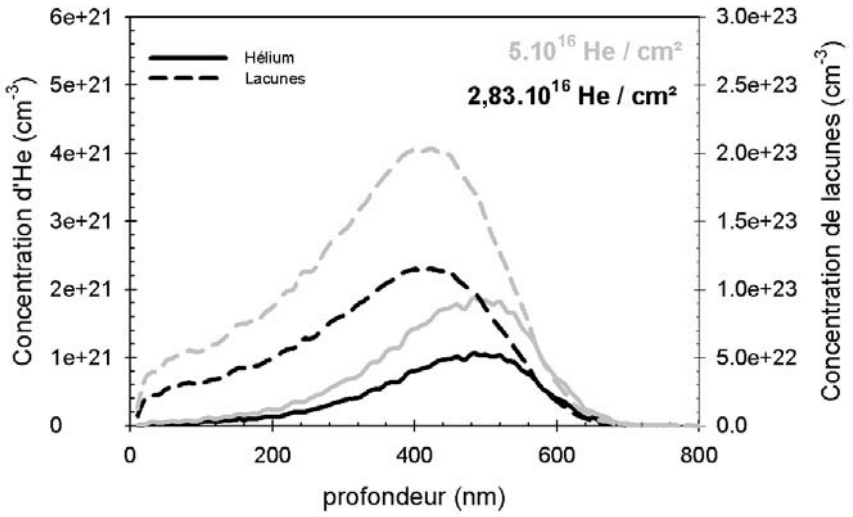

Figure III-17 : Profils de concentration d'hélium et de lacunes, calculés avec TRIM, pour des implantations à 50 keV avec des doses de 2,83 et 5.10^{16} He / cm².

Les concentrations maximales atteintes par les distributions d'hélium sont, pour les deux doses d'implantation, supérieures à la concentration critique de formation des cavités ($3{,}5.10^{20}$ He.cm^{-3}). Cette valeur est de l'ordre de 10^{21} He.cm^{-3} pour la dose de $2{,}83.10^{16}$ He.cm^{-2}, comme pour l'implantation de 5.10^{16} He.cm^{-2} à 1,55 MeV.

Il existe également un décalage en profondeur entre le pic d'hélium et de lacunes qui est de 35 nm, ce qui représente 8 % du parcours moyen des ions. Soit un maximum de concentration à 435 nm pour les hélium et de 400 nm pour les lacunes.

Enfin si on intègre les profils de lacunes, on obtient des doses de lacunes créées par implantation de 3,9 et $6{,}9.10^{18}$ cm^{-2} respectivement pour les doses d'hélium de 2,83 et 5.10^{16} He.cm^{-2}.

III.3.2 Influence de la température à $2{,}83.10^{16}$ He / cm²

Avec ces paramètres d'implantation, on trouve que les cavités se forment à une profondeur de 350 ± 25 nm. Ces cavités se situent donc à proximité de la zone de création des lacunes pendant l'implantation. La Figure III-18 présente une évolution des cavités pour les différents recuits d'une heure avec des températures comprises entre 400 et 900°C.

Tableau 2 : Evolution du diamètre moyen, de la densité et du volume par unité de surface au cours du recuit (E = 50 keV ; D = $2{,}83.10^{16}$ He / cm²).

Température	R_{pTEM} (nm)	Largeur de bande (nm)	Diamètre moyen (nm)	Densité (mm^{-2})	Volume (cm^3/cm^2)
700°C	350 ± 25	90 ± 20	11 ± 3	$(4{,}6 \pm 1).10^{9}$	$(3{,}2 \pm 2{,}9).10^{-7}$
900°C	350 ± 25	60 ± 20	23 ± 5,4	$(5 \pm 0{,}9).10^{8}$	$(3{,}18 \pm 2{,}8).10^{-7}$

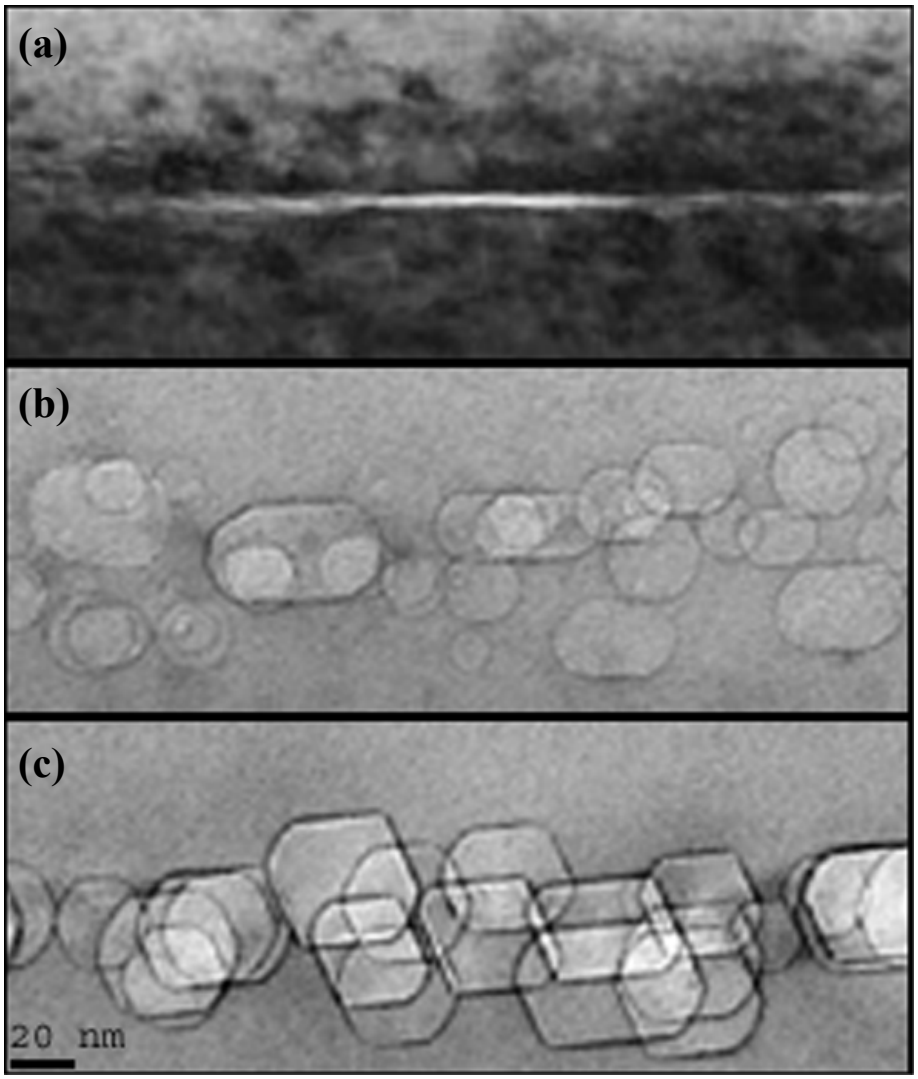

Figure III-18 : Evolution de la bande de cavités en fonction de la température de recuit pour une implantation de 50 keV avec une dose de $2{,}83.10^{16}$ He / cm². a) T = 400°C ; b) T = 700°C ; c) T = 900°C.

Les cavités ont des formes plus régulières (moins allongées) que celles obtenues pour une implantation à 1,55 MeV.

Dans ces conditions, on obtient également un développement des grosses cavités au milieu de la bande pour les recuits de 700 et 900°C. Le système de cavités semble évoluer vers un système mono-couche, placé au niveau du pic de concentration de lacunes implanté, contrairement au model à deux couches observé dans la littérature[9,10,11]. Mais le système a évolué très vite car, après le recuit à 700°C, nous observons déjà presque une mono-couche. On remarque aussi qu'au cours du recuit à 700°C puis à 900°C, la taille des cavités augmente et la densité diminue (Figure III-19) mais le volume par unité de surface libéré par ces bulles

reste constant (Figure III-20). Le système évolue donc, pour ces températures, dans une configuration à volume conservatif.

Donc pour cette dose de $2{,}83.10^{16}$ He.cm^{-2}, les lacunes sont plus impliquées dans la croissance des cavités et diffusent moins vers la surface. Les gradients de concentration internes à la bande de cavités semblent, donc, plus importants que ceux dus à la surface et au volume.

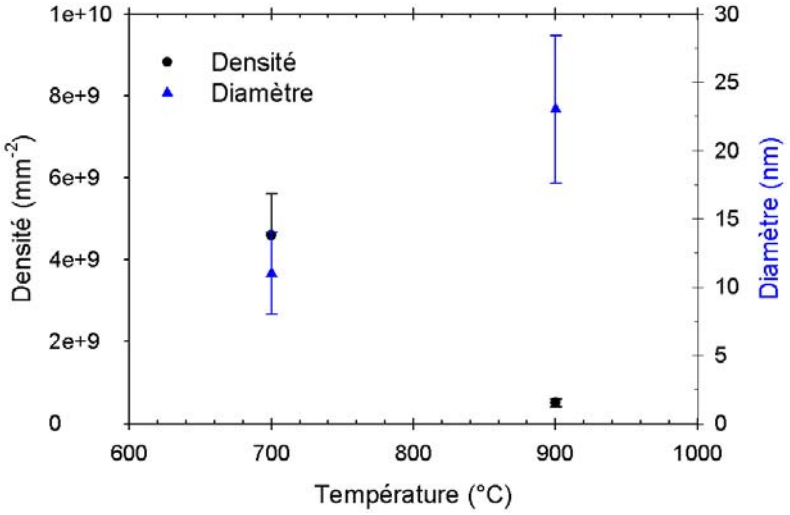

Figure III-19 : Evolution du diamètre et de la densité en fonction de la température de recuit (E = 50 keV ; D = $2{,}83.10^{16}$ He / cm²).

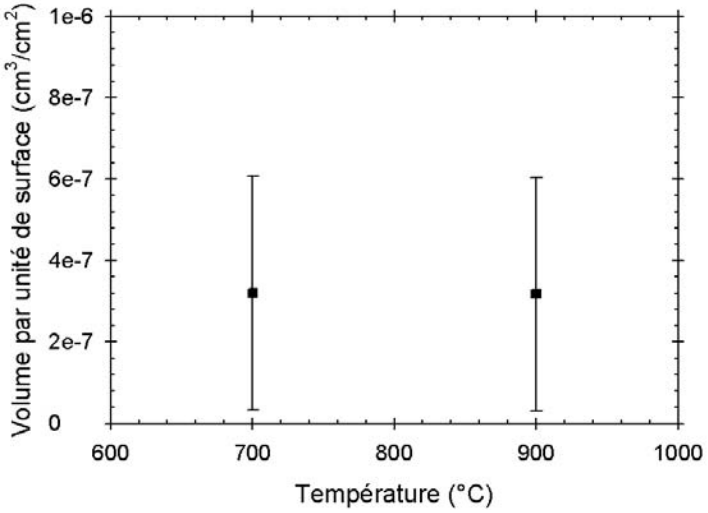

Figure III-20 : Evolution du volume par unité de surface des cavités en fonction de la température du recuit (E = 50 keV ; D = $2{,}83.10^{16}$ He / cm²).

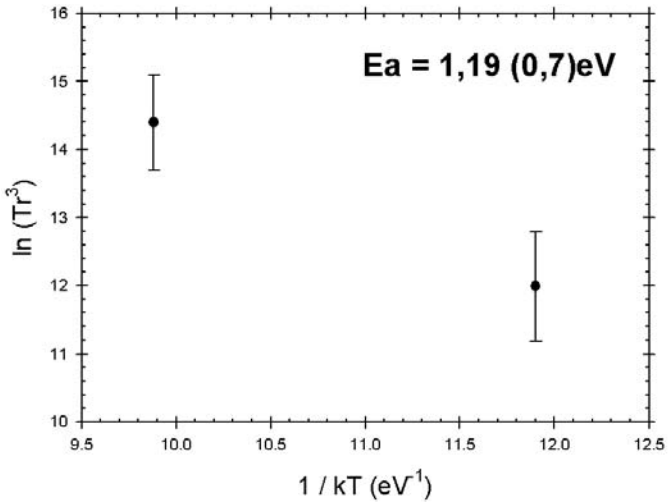

Figure III-21 : Estimation de la valeur de l'énergie d'activation de la croissance des cavités d'hélium (E = 50 keV ; D = $2{,}83.10^{16}$ He / cm²).

L'énergie d'activation, calculée à partir de la croissance des cavités pour une implantation à 50 keV avec une dose de $2{,}83.10^{16}$ He.cm^{-2}, est de 1,19 ± 0,7 eV (cette valeur est donnée à titre indicatif car nous n'avons que deux points expérimentaux). Cette énergie est inférieure à celle trouvée pour une implantation à 1550 keV puisqu'elle est de 1,65 ± 0,5 eV. Avec une implantation à 50 keV, nous nous situons beaucoup plus près de la surface, ce qui fait que l'hélium désorbe plus rapidement. S. Godey a rapporté que les cavités se vident rapidement pour une implantation à 50 keV avec une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}. Donc l'hélium ne participe que très peu à la croissance des cavités.

Dans le cas du recuit à 400°C pendant une heure, des platelets parallèles à la surface apparaissent au niveau du pic de concentration d'hélium (Figure III-18.a). Ces platelets sont associés à de fortes contraintes dans le réseau de silicium, ce stress est mis en évidence par les différences de contraste autour de ces défauts. Ceci nous amènerait à penser, que ces défauts sont, en fait, remplis d'hélium, et que leur pression interne génère ce stress dans la zone les entourant. Cerofolini[12] et al ont constaté la présence de ces mêmes platelets pour une implantation d'hélium à 20 keV avec une fluence de 2.10^{16} He.cm^{-2}. En effet, dès un recuit à 300°C pendant une heure, ils remarquent ces défauts et le stress qu'ils génèrent dans la matrice. Après un recuit à 400°C pendant une heure, ils observent un élargissement de ces platelets. A 600°C, ils voient apparaître une « planetary-like structure[13] » c'est-à-dire des

grosses cavités entourées par des groupements de plus petites et remarquent également l'apparition de boucles de dislocations. A 900°C, ils n'observent plus qu'une structure « classique » de cavités dans une bande, ce qui est exactement ce que l'on observe avec une énergie de 50 keV et une dose de $2{,}83.10^{16}$ He.cm^{-2}.

III.3.3 Influence de la température à 5.10^{16} He / cm²

La Figure III-22 montre l'évolution de la bande de cavités au cours des différents recuits. La première chose que l'on peut remarquer est que les grosses cavités se développent au voisinage du milieu de cette bande. On note également que la distribution des cavités présente une légère asymétrie.

Plus la température augmente, plus la largeur de la bande de cavité diminue (Tableau 3). De plus, la densité des bulles diminue alors que leur diamètre augmente. Ce qui laisserait penser que les petites cavités disparaissent au profit des plus grosses avec l'augmentation de la température. Si on extrapole sur l'évolution de ce système, on devrait trouver une mono-couche de grosses cavités se situant là où se trouvaient déjà les plus grosses cavités à basse température. Quoi qu'il en soit dans le cas présent, après un recuit de 900°C pendant une heure, on ne trouve pas de mono-couche mais une bande de cavités (Figure III-22.c). Cette température n'est pas suffisamment élevée pour atteindre le stade de la mono-couche. Nous y reviendrons plus tard dans la partie discussion.

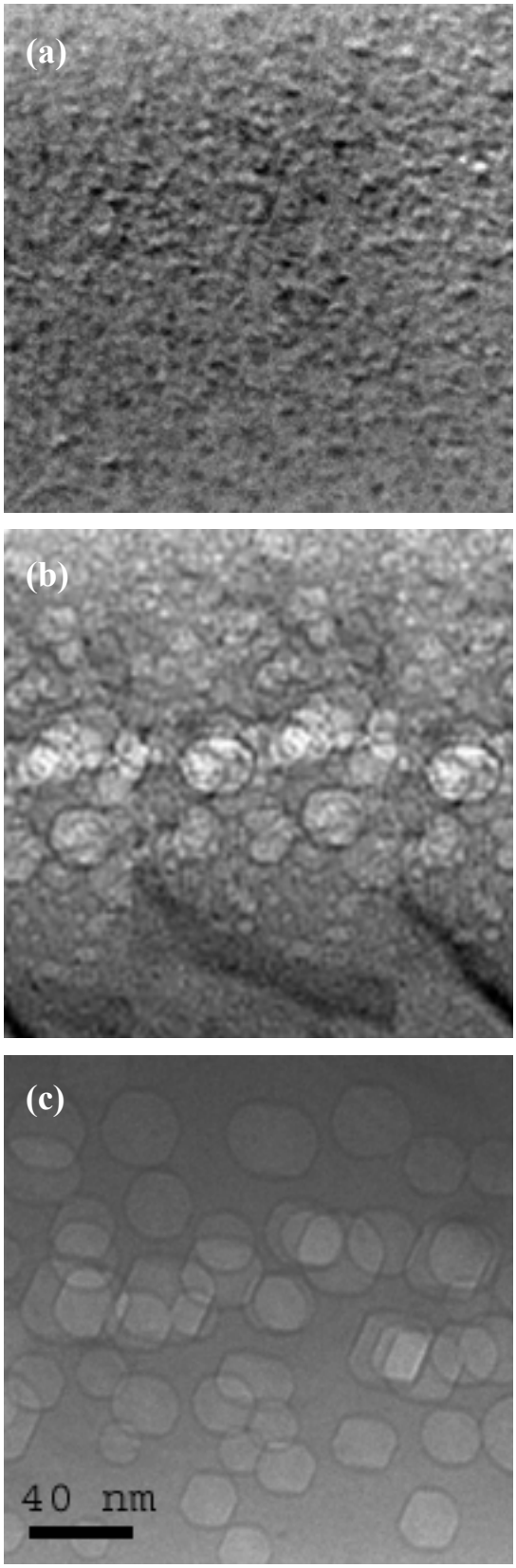

Figure III-22 : Evolution des cavités dans le cas d'une implantation de 50 keV à 5.10^{16} He / cm² pour des recuits d'une heure, (a) 400°C, (b) 700°C et (c) 900°C.

Tableau 3 : Evolution du diamètre moyen et de la largeur de la bande de cavités au cours du recuit (E = 50 keV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

Temp. (°C)	R_{pTEM} (nm)	Largeur de bande (nm)	Diamètre (nm)	Densité (mm^{-2})	Volume (cm^3 / cm²)
900	350 ± 20	155 ± 10	20,7 ± 3,6	$(4,5 \pm 1,4).10^{9}$	$(2,1 \pm 1,8).10^{-6}$
700	350 ± 20	160 ± 10	12,1 ± 4,2	$(1.8 \pm 0,6).10^{10}$	$(1,7 \pm 0,4).10^{-6}$
400	350 ± 20	285 ± 15	≈ 3	—	—

Si on regarde l'évolution de la taille des cavités (Figure III-23) en fonction de la température du recuit, on constate qu'elle croît ; on constate également que les densités diminuent. Le volume occupé par les cavités lui reste constant pour les recuits de 700 et 900°C (Figure III-24). Nous avons donc un système à volume conservatif.

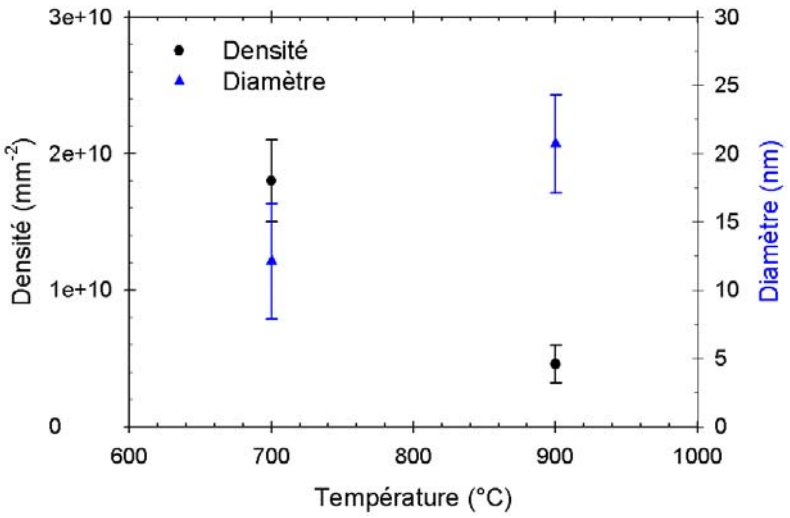

Figure III-23 : Evolution du diamètre et de la densité en fonction de la température de recuit (E = 50 keV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

Le fait que dans ces conditions d'implantation, on évolue vers un système de mono-couche située au voisinage du milieu de la bande, montre que les cavités croissent seulement

par échange de lacunes entre elles et qu'il n'y a pas d'échange avec la surface. Ce résultat est intéressant compte tenu de la proximité de la surface (350 nm).

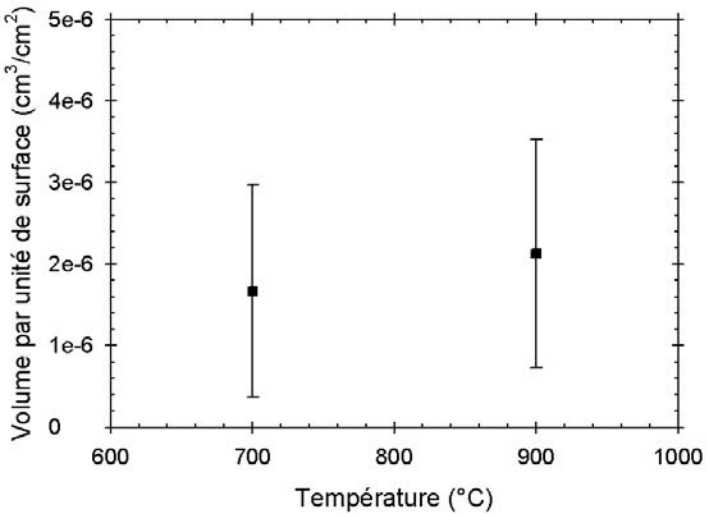

Figure III-24 : Evolution du volume par unité de surface des cavités en fonction de la température du recuit (E = 50 keV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

L'énergie d'activation (Figure III-25) déduite de cette cinétique de croissance est de 0,86 ± 0,2 eV. Cette énergie, comme celle trouvée pour l'implantation avec la dose de $2{,}83.10^{16}$ He.cm^{-2}, reste inférieure à 1,65 eV.

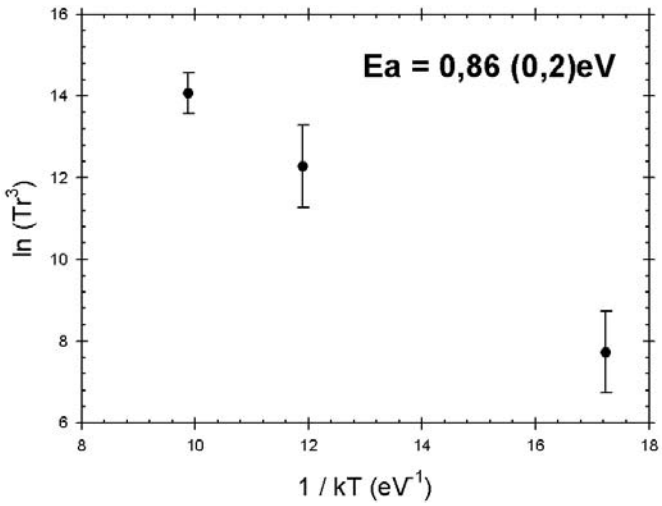

Figure III-25 : Estimation de la valeur de l'énergie d'activation de la croissance des cavités d'hélium (E = 50 keV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

III.3.4 Résumé

- Avec l'implantation à $2{,}83.10^{16}$ $He.cm^{-2}$, la bande de cavités créée après recuit est située à 350 nm de la surface. Cette zone correspond à la zone où il y a **le plus de création de lacunes induites par l'implantation**. Pour les recuits à 700 et 900°C, les évolutions des bandes de cavités vont vers un système de **mono-couche**. Cette évolution se fait à volume **conservatif** et possède une **énergie d'activation de l'ordre de 1,2 eV.** Il est important de noter qu'après le recuit à 400°C pendant une heure, on a constaté l'apparition **de platelets ou micro-fissures** parallèles à la surface.
- Dans le cas des implantations à 5.10^{16} $He.cm^{-2}$, on constate que le milieu de la bande de cavités se situe à 350 nm **dans la zone de création de lacunes**. Il n'y a pas de mono-couches mais nous sommes dans un système où les grosses cavités se développent au voisinage du milieu de la bande au détriment des plus petites. Les évolutions des cavités pour les recuits à 700 et 900°C se font **à volume conservatif.** La cinétique de croissance des cavités nous a permis de déterminer **une énergie d'activation d'environ 0,86 eV** pour cette évolution.

III.4 Implantations à 10 keV

Nous avons réalisé des implantations d'^{3}He à 10 keV afin de créer des cavités juste sous la surface. D'après TRIM la profondeur d'arrêt des ions est de 125 nm pour une énergie incidente de 10 keV. Deux doses différentes ont été choisies pour ces implantations :

- l'une de $1{,}45.10^{16}$ He.cm^{-2} qui est la dose équivalente à 5.10^{16} He.cm^{-2} pour une énergie de 1,55 MeV ;
- l'autre de 5.10^{16} He.cm^{-2} pour notre étude à dose d'hélium constante (qui va générer, comparativement aux autres énergies, plus de lacunes et d'hélium).

III.4.1 Profil d'implantation d'hélium simulé par TRIM

Sur la Figure III-26 sont représentés les profils d'hélium et de lacunes obtenus pour une implantation à 10 keV avec des fluences de $1{,}45.10^{16}$ et 5.10^{16} He.cm^{-2}.

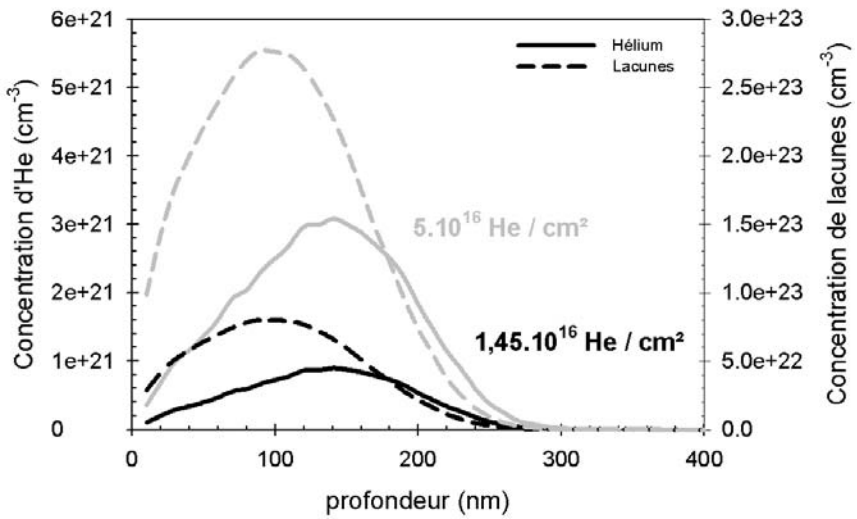

Figure III-26 : Profils de concentration d'hélium, calculés avec TRIM, après une implantation de _ _ _ $1{,}45.10^{16}$ He / cm², _._ 5.10^{16} He / cm² à 10 keV

La première remarque que l'on peut faire sur la Figure III-26 concerne le décalage en profondeur entre les pics d'hélium et de lacunes. Cette différence est de 25 nm et représente 20 % du parcours moyen des hélium. TRIM donne comme parcours moyen pour les hélium 125 nm et pour les lacunes 100 nm.

On peut également noter que les maximums des profils d'hélium ont des valeurs supérieures à la concentration critique de formation des cavités ($3{,}5.10^{20}$ He.cm^{-3}). Dans le cas de la dose à $1{,}45.10^{16}$ He.cm^{-2}, cette valeur est de l'ordre de 10^{21} He.cm^{-3}, ce qui induit une concentration maximale d'hélium comparable à une implantation à 1,55 MeV avec une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}.

Les doses de lacunes, que l'on calcule de l'intégration des profils donnés par TRIM, nous donnent $1{,}2.10^{18}$ et $4{,}1.10^{18}$ cm^{-2} pour les doses d'hélium de $1{,}45.10^{16}$ et 5.10^{16} He.cm^{-2} respectivement.

III.4.2 Influence de la température à $1{,}45.10^{16}$ He.cm^{-2}

Dans cette partie, seuls les échantillons ayant subi un recuit de 700°C et 900°C ont été étudiés.

La Figure III-27 montre la bande de cavités créée après un recuit de 700°C pendant une heure. Cette bande de cavités se situe à 95 ± 10 nm de la surface. Elle se présente sous la forme d'une quasi mono-couche d'épaisseur 20 nm parallèle à la surface. La taille moyenne des cavités est de 6,9 ± 2,3 nm et leur densité de $(2{,}4 \pm 0{,}7).10^{9}$ mm^{-2} (Tableau 4). Les cavités que l'on observe sont sphériques à l'exception des plus grosses qui semblent être légèrement facettées.

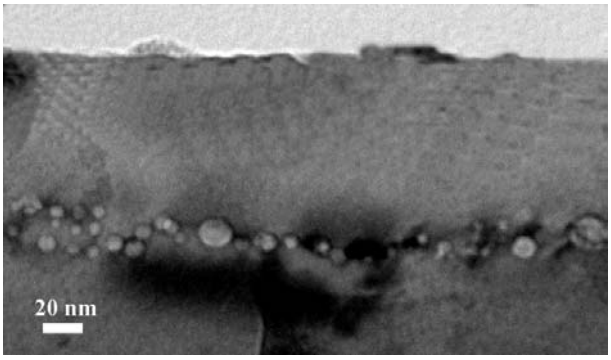

Figure III-27 : Vue générale des cavités créées après une implantation de 10 keV avec une dose de $1{,}45.10^{16}$ He /cm²et un recuit de 700°C / 1 h.

L'évolution de cette bande de cavités après un recuit de 900°C pendant une heure est représentée sur la Figure III-28. Cette vue générale des cavités et de la surface nous permet de déterminer la profondeur de la bande à 85 ± 10 nm. Il apparaît clairement sur ce cliché que les cavités se situent toutes à la même profondeur et forment une mono-couche en section transverse. Cette « ligne » de cavités n'est ni continue, ni homogène, c'est à dire que les cavités sont espacées et que leur taille est très différente. Le diamètre moyen des cavités est de 14,1 ± 5,6 nm (Tableau 4) et la densité de $(9,6 \pm 2,9).10^{8}$ mm^{-2}. On trouve également quelques cavités de petite taille (inférieure à 5 nm) éparpillées en arrière de la bande de cavités.

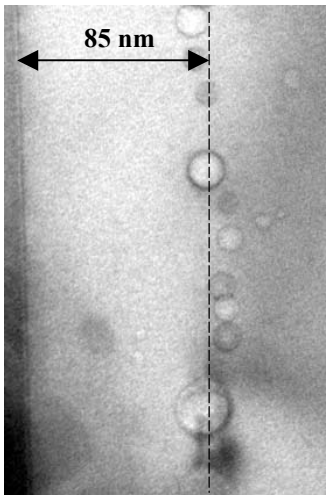

Figure III-28 : Vue générale de la bande de cavités créée par une implantation de 10 keV avec une dose de $1,45.10^{16}$ He / cm² et un recuit de 900°C pendant une heure

La Figure III-29 présente une vue générale de la bande de cavités créée après un recuit de 900°C pendant une heure. On y remarque des différences de contrastes apparaissant dans la zone de défauts. Elles sont dues aux contraintes générées par les cavités. Ces contraintes semblent être des boucles de dislocation émises par les cavités et se propageant de part et d'autre de la bande de cavités.

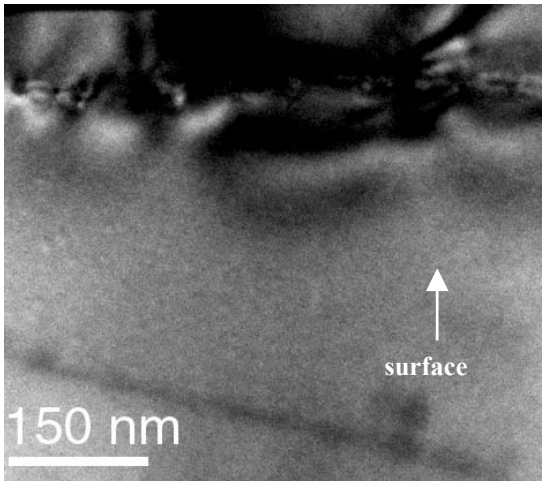

Figure III-29 : Vue générale de la bande de défauts pour une implantation de $1{,}45.10^{16}$ He / cm² et un recuit de 900°C / 1 h. Mise en évidence des contraintes dans la zone d'implantation

On constate que dans ces conditions d'implantation et de recuit, la majorité des cavités qui se sont formées sont quasi-sphériques et très peu facettées (facettage peu visible).

Tableau 4 : Caractéristiques des échantillons déterminées par microscopie électronique (E = 10 keV ; D = $1{,}45.10^{16}$ He / cm²).

Température	R_{pTEM} (nm)	Largeur de bande (nm)	Diamètre moyen (nm)	Densité (mm^{-2})	Volume (cm^3/cm^2)
900°C	85 ± 10	Ligne	14,1 ± 5,6	$(5{,}1 \pm 1{,}4).10^{8}$	$(7{,}4 \pm 4{,}9).10^{-8}$
700°C	95 ± 10	20 ± 5	6.9 ± 2,3	$(2{,}4 \pm 0{,}7).10^{9}$	$(4{,}1 \pm 3{,}2).10^{-8}$

Sur la Figure III-30 sont représentées les évolutions des diamètres et des densités de cavités au cours des différents recuits. Le volume occupé par les cavités (Figure III-31) est à peu près constant. Ce qui semble impliquer une évolution à volume constant entre 700 et 900°C.

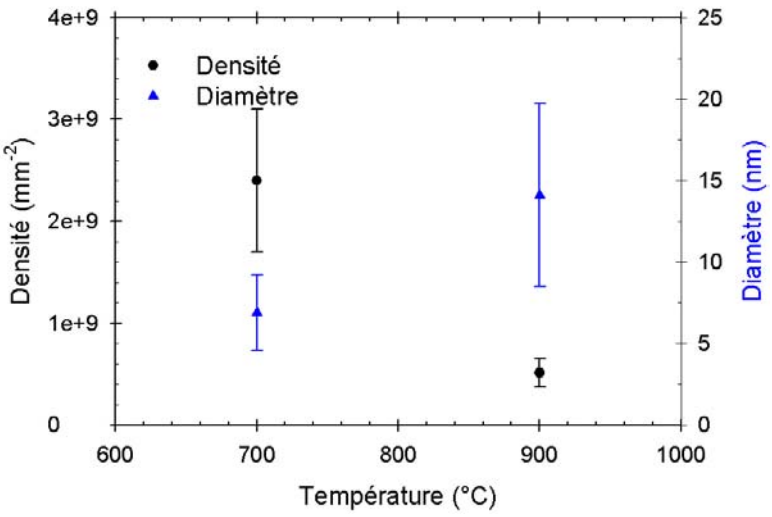

Figure III-30 : Evolution du diamètre et de la densité en fonction de la température de recuit (E = 10 keV ; D = 1,45.10^{16} He / cm²).

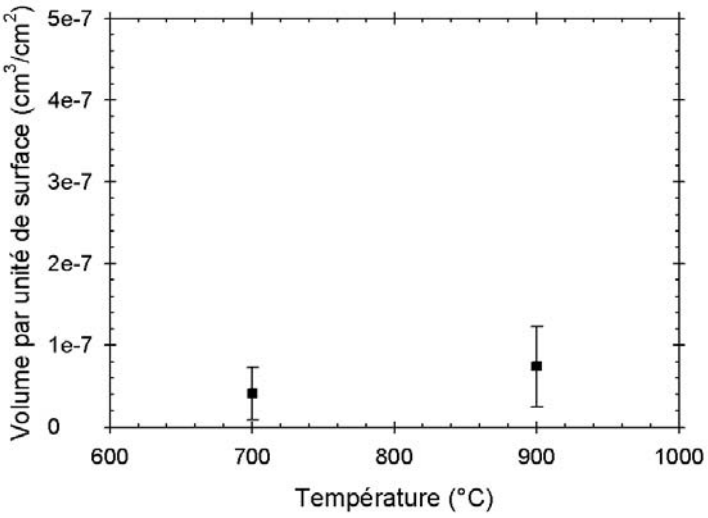

Figure III-31 : Evolution du volume par unité de surface des cavités en fonction de la température du recuit (E = 10 keV ; D = 1,45.10^{16} He / cm²).

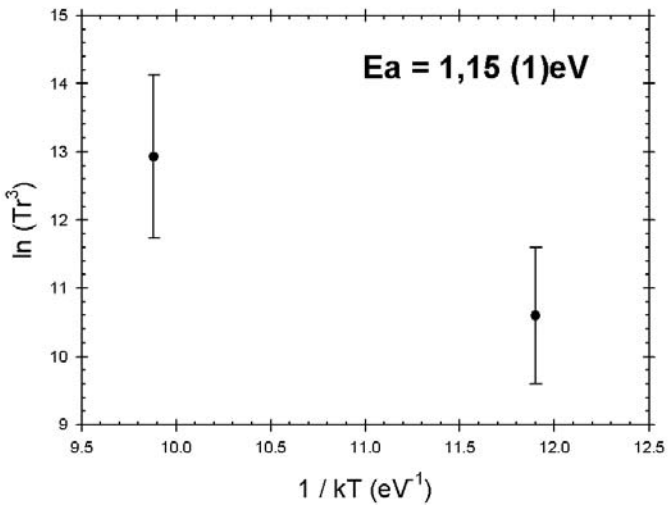

Figure III-32 : Estimation de la valeur de l'énergie d'activation de la croissance des cavités d'hélium (E = 10 keV ; D = $1{,}45.10^{16}$ He / cm²).

L'énergie d'activation de la croissance des cavités (Figure III-32) que l'on déduit est de 1,15 ± 1 eV (cette valeur est donnée à titre indicatif car nous n'avons que deux points expérimentaux). Mais comme les deux énergies précédentes, elle est inférieure à 1,65 eV, ce qui montre une différence avec les implantations en volume (1,55 MeV).

III.4.3 Influence de la température à 5.10^{16} He.cm^{-2}

Pour les implantations à 10 keV avec une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}, seuls les échantillons ayant subi des recuits à 400 et 900°C ont été étudiés.

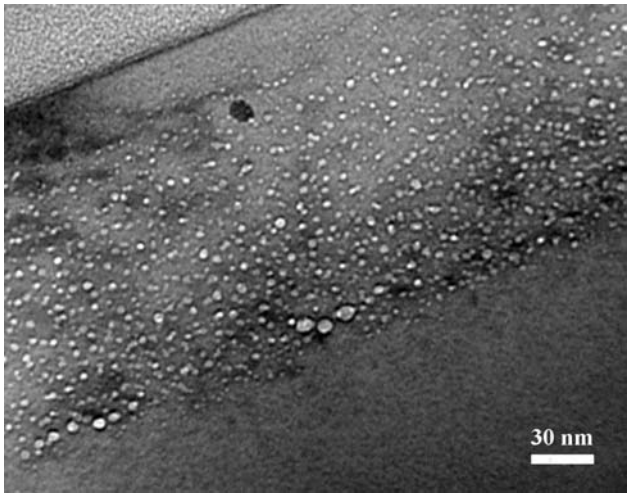

Figure III-33 : Cavités créées après une implantation de 10 keV avec une dose de 5.10^{16} He / cm² et un recuit de 400°C / 1h.

Les résultats obtenus après un recuit à 400°C pendant une heure sont présentés sur la Figure III-33. Une bande de cavités s'étend de 20 à 170 nm de la surface. Cette bande est continue et la distribution des tailles des cavités à l'intérieur croît avec la profondeur. Les diamètres vont de 1,6 à 4 nm et leur moyenne est de 2,9 ± 0,8 nm. Il faut noter que la profondeur d'arrêt donnée par TRIM est de 130 nm pour l'hélium et que le pic des lacunes est localisé à 100 nm. Le milieu de la bande des cavités est située à 95 nm soit au voisinage du pic des lacunes.

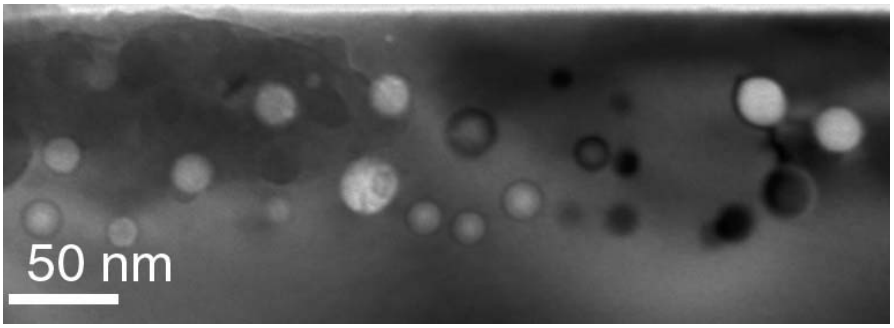

Figure III-34 : Vue large de la bande de cavités créées par une implantation de 10 keV avec une dose de 5.10^{16} He / cm² et un recuit de 900°C pendant une heure.

Dans le cas de la dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}, une vue générale de la bande de cavités formée après un recuit à 900°C pendant une heure est présentée Figure III-34. La surface de l'échantillon se trouve en haut de la photo et nous permet de localiser les bulles en profondeur. La bande de cavités possède donc une épaisseur de 80 nm environ et se situe entre 40 et 120 nm de profondeur. A l'intérieur de cette bande les bulles semblent distribuées de façon aléatoire mais sont éloignées les unes des autres. Leur distribution en taille est également inhomogène. Le diamètre moyen de ces cavités est de 16,1 ± 4,8 nm et leur densité est de $(7,2 \pm 2,4).10^{8}$ mm^{-2}. Dans ce cas nous n'avons pas constater de boucles de dislocations ni d'autres défauts autour et dans la zone de implantation.

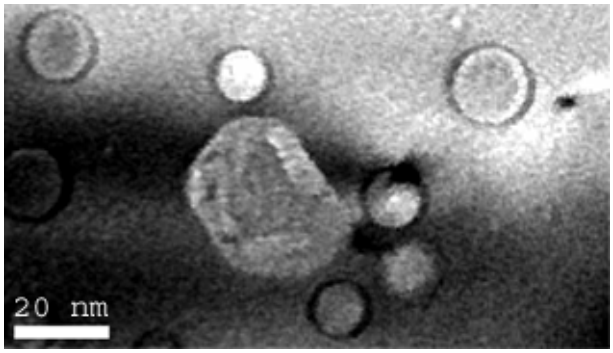

Figure III-35 : Cavités créées par une implantation de 10 keV avec une dose de 5.10^{16} He / cm² et un recuit de 900°C pendant une heure.

Avec cette dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}, les cavités qui se sont formées sont pour la grande majorité quasi-sphériques. Sur la Figure III-35, seule la bulle excédant un diamètre de 20 nm semble présenter des facettes parallèles entre elles alors que les autres sont sphériques.

Tableau 5 : Caractéristiques des échantillons déterminés par microscopie électronique (E = 10 keV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

Température	R_{pTEM} (nm)	Largeur de bande (nm)	Diamètre moyen (nm)	Densité (mm^{-2})	Volume (cm^3/cm^2)
900°C	80 ± 25	80 ± 20	16,1 ± 4,8	$(7,2 \pm 2,4).10^{8}$	$(1,6 \pm 1,2).10^{-7}$
400°C	95 ± 20	150 ± 10	2,9 ± 0,8	$(5,0 \pm 1,8).10^{10}$	$(6,3 \pm 5,5).10^{-8}$

Si on regarde l'évolution des diamètres au cours du recuit, on constate une croissance des cavités alors que les densités diminuent (Figure III-36). Le volume occupé par ces cavités présente une légère augmentation (Figure III-37) avec la température de recuit, tout en restant du même ordre de grandeur aux incertitudes près.

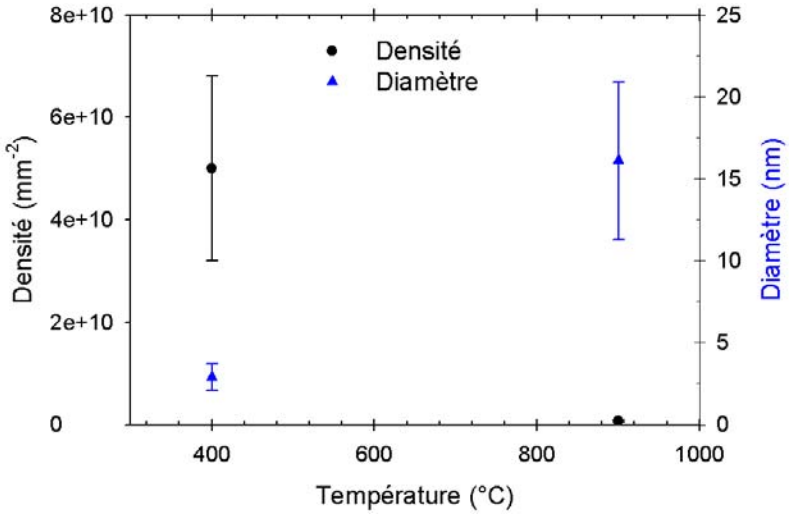

Figure III-36 : Evolution du diamètre et de la densité en fonction de la température de recuit (E = 10 keV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

Le résultat le plus inattendu, pour cette implantation, est le fait que la bande de cavités qui s'étale de 20 à 170 nm après un recuit à 400°C se situe entre 40 et 120 nm après un recuit à 900°C. Nous pouvons conclure que les cavités les plus stables se trouvent dans la zone de création des lacunes.

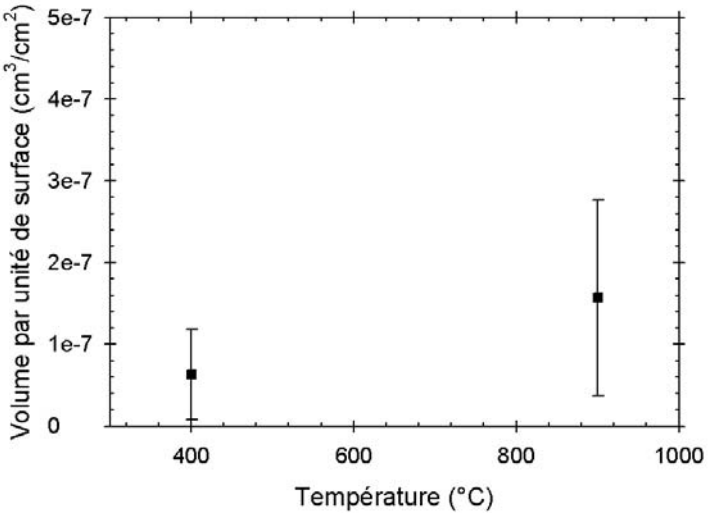

Figure III-37 : Evolution du volume par unité de surface des cavités en fonction de la température du recuit (E = 10 keV ; D = 5.10^{16} He / cm²).

III.4.4 Résumé

- Pour les implantations à $1{,}45.10^{16}$ $He.cm^{-2}$, la formation des cavités après recuit se fait à 100 nm de la surface dans **la zone maximale de création de lacunes** induites par implantation. Cette croissance des cavités entre 700 et 900°C évolue vers un système de **mono-couche**. On constate une augmentation des diamètres mais cette évolution se fait **à volume conservatif**. **L'énergie d'activation** de cette croissance est **de l'ordre de 1,15 eV**.

- A 5.10^{16} $He.cm^{-2}$, après le recuit à 400°C pendant une heure, on constate la formation d'une bande de cavités de 150 nm de large dont **la distribution des tailles des cavités croît avec la profondeur**. Après le recuit à 900°C, cette bande ne fait plus que 80 nm de large. Elle est centrée à 95 nm de la surface qui est la **zone maximale de création de lacunes** dues à l'implantation. Dans ce cas **on n'observe pas** d'évolution vers un système **de mono-couche**.

III.5 Influence de la profondeur d'implantation : synthèse des résultats

Dans cette partie, afin de mettre en évidence l'influence de la surface dans les mécanismes de croissance des cavités, nous reprenons et comparons les résultats avec les énergies que nous avons utilisées dans les paragraphes précédents et qui sont 10, 50 et 1550 keV. Elles ont comme parcours moyen dans le silicium, respectivement 130, 450 et 5700 nm (calculé par TRIM pour des ions ^{3}He).

En effet, la proximité de la surface joue un rôle prépondérant, car elle influe profondément sur la désorption de l'hélium dans le silicium. Il est prouvé qu'à quelques dizaines de keV, l'hélium disparaît plus rapidement qu'à 1,55 MeV. L'autre rôle important de la surface serait de servir de réservoir ou de piège de lacunes nécessaires à la croissance.

Pour réaliser cette synthèse, nous différencions deux cas :

- La concentration maximale d'hélium est égale pour toutes les énergies incidentes.
- La dose est de 5.10^{16} $He.cm^{-2}$ quelle que soit l'énergie.

Seuls les résultats des recuits à 900°C pendant une heure sont comparés ici.

III.5.1 Comparaison à dose équivalente

Rappelons que ces doses sont de 1,45 ; 2,83 et 5.10^{16} He.cm^{-2} pour les énergies de 10, 50 et 1550 keV respectivement

La Figure III-38 présente l'évolution des clichés de cavités obtenus en microscopie électronique en fonction de l'énergie incidente des hélium.

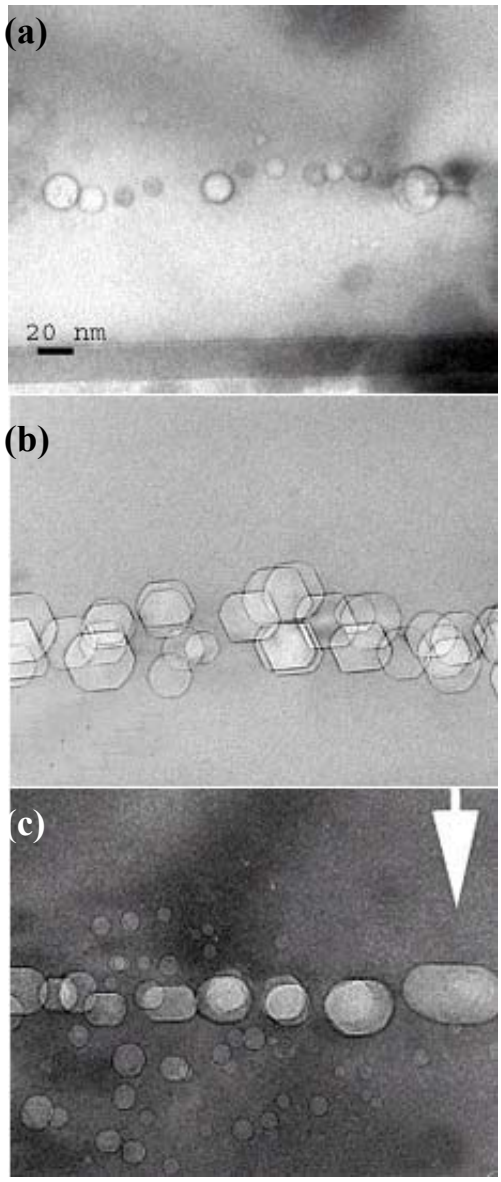

Figure III-38 : Evolution des cavités pour un recuit de 900°C;**(a)** E = 10 keV, D = $1,45.10^{16}$; **(b)** E = 50 keV, D = $2,83.10^{16}$; **(c)** E = 1550 keV, D = 5.10^{16} He / cm².

Afin de comprendre l'influence de la surface, nous allons distinguer l'évolution de trois paramètres différents :

- Bande de cavités : dans les trois cas, on peut constater que ces bandes de cavités tendent vers une mono-couche c'est-à-dire qu'elles se repartissent dans un plan qui est parallèle à la surface. On peut parler d'une « quasi-ligne » de cavités dans les trois cas.

- Taille des cavités : Plus la profondeur augmente et plus la taille des bulles croît. Nous constatons le même effet sur le volume « occupé » par les cavités (Tableau 6). Ce volume augmente d'un facteur 27 entre 10 keV et 1,55 MeV.

- Géométrie des cavités : Pour l'implantation à 10 keV, la géométrie des cavités est quasi-sphérique alors que pour les deux autres les cavités sont pour la plupart facettées. Il semblerait, de façon générale, que toutes les cavités d'un diamètre supérieur au diamètre critique (de l'ordre de 20 nm) soient facettées, ce qui n'est pas le cas pour l'implantation à 10 keV.

Tableau 6 : Evolution des cavités en fonction de l'énergie incidente des hélium à dose équivalente.

Echantillons	**Taille (nm)**	**Densité (mm^{-2})**	**Volume (cm^3 / cm^2)**
10 keV ; $1,45.10^{16}$ cm^{-2}	14,1 ± 5,6	$(5,1 \pm 1,4).10^{8}$	$(7,4 \pm 4,9).10^{-8}$
50 keV; $2,83.10^{16}$ cm^{-2}	23 ± 5,4	$(5 \pm 0,9).10^{8}$	$(3,18 \pm 2,8).10^{-7}$
1,55 MeV; 5.10^{16} cm^{-2}	30 ± 2	$(1,4 \pm 0,2).10^{9}$	$(2,0 \pm 0,2).10^{-6}$

Afin de nous rendre compte du rôle des lacunes dans la croissance des cavités, nous avons calculé le volume qu'occuperait les lacunes, si toutes les lacunes créées pendant l'implantation survivaient. On nomme ce volume V_L, il est égal au produit de la dose de lacunes, calculée à l'aide de TRIM, multiplié par le volume d'une lacune. Ce volume dépend à la fois de l'énergie incidente et de la dose d'implantation. En calculant le rapport du volume mesuré en microscopie V_m par V_L pour un couple énergie-dose (Tableau 7), nous obtenons un rendement de lacunes impliquées dans les cavités pour chaque énergie.

Tableau 7 : Rendements de volumes par énergie incidente après un recuit de 900°C / 1h.

Energie ; Dose	**Dose de lacunes (cm^{-2})**	**V_L (cm^3 / cm^2)**	**V_m (cm^3 / cm^2)**	**V_m / V_L $*10^{-3}$**
10 keV ; $1,45.10^{16}$ cm^{-2}	$1,2.10^{18}$	$2,4.10^{-5}$	$7,4.10^{-8}$	3,1 ± 2,1
50 keV; $2,83.10^{16}$ cm^{-2}	$3,9.10^{18}$	$7,8.10^{-5}$	$3,2.10^{-7}$	4,0 ± 3,6
1,55 MeV; 5.10^{16} cm^{-2}	$1,1.10^{19}$	$2,2.10^{-4}$	$2,0.10^{-6}$	9,1 ± 0,9

On voit que plus nous sommes près de la surface, plus les rendements de lacunes (V_m / V_L) sont faibles (Tableau 7). Il y a un facteur 3 entre une implantation de 10 et 1550 keV. En effet, plus on est proche de la surface, plus les pertes de lacunes, qui lui sont dues, sont importantes, et donc de moins en moins négligeables devant les échanges de lacunes à l'intérieur de la bande de cavités.

Dans le Tableau 8, sont présentés les rapports des volumes théoriques ($V_L(E_1)$ / $V_L(E_2)$) et ceux des volumes expérimentaux ($V_m(E_1)$ / $V_m(E_2)$), entre les deux énergies E_1 et E_2.

Tableau 8 : Rapport des volumes entre chaque énergie pour les volumes calculés par TRIM (V_L) et les volumes mesurés par MET (V_m).

E_1	**E_2**	**$V_L(E_1)$ / $V_L(E_2)$**	**$V_m(E_1)$ / $V_m(E_2)$**	$\left(V_m(E_1)/V_m(E_2)\right)/\left(V_L(E_1)/V_L(E_2)\right)$
50 keV	**10 keV**	3,25	4,3	1,3
1550 keV	**50 keV**	2,8	6,6	2,3
1550 keV	**10 keV**	9,2	28,4	3,1

Si on regarde la dernière colonne du Tableau 8, on constate que plus l'écart en énergie est important, plus le rapport est élevé ; cela qui signifie que plus on est proche de la surface, plus il y a de pertes de lacunes. Il existe donc une compétition entre la surface et la bande de cavités, en terme d'échange de lacunes.

III.5.2 Comparaison à 5.10^{16} He / cm²

Afin d'établir des corrélations sur l'influence de la profondeur, nous avons réalisé la même étude qu'au paragraphe précédant mais en utilisant des fluences plus importantes. Pour toutes les énergies d'implantation (10, 50 et 1550 keV), nous avons utilisé la dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}. Les échantillons ont tous subi le même recuit de 900°C pendant une heure sous atmosphère d'azote. Les Figures 30 à 32 présentent l'évolution des cavités en fonction de la profondeur d'implantation. On va donc regarder la progression des trois paramètres suivants :

- Bande de cavités : Pour ces trois implantations à forte dose, nous avons la présence d'une bande de cavités. Dans le cas de la profondeur la plus faible, les cavités présentes à l'intérieur de cette bande semblent reparties de façon aléatoire tout en étant assez éloignées les unes des autres. Pour les deux profondeurs restantes la bande de cavités est continue, avec dans le cas de l'implantation de plus forte énergie (1,55 MeV), une bande mince qui est une mono-couche de cavités parallèle à la surface.

- Taille des cavités : On constate que les tailles des bulles croissent avec la profondeur (Tableau 9). Excepté pour l'implantation à 10 keV, les volumes occupés par les cavités semblent être équivalents dans le cas des deux implantations les plus profondes.

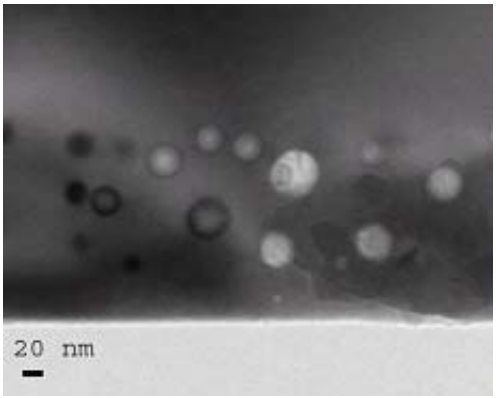

Figure III-39 : Bande de défauts créée par une implantation de 10 keV avec une dose de 5.10^{16} He / cm² et un recuit de 900°C / 1h**.**

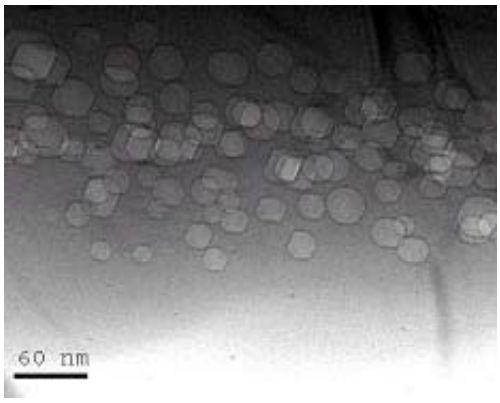

Figure III-40 : Bande de défauts créée par une implantation de 50 keV avec une dose de 5.10^{16} He / cm² et un recuit de 900°C / 1h.

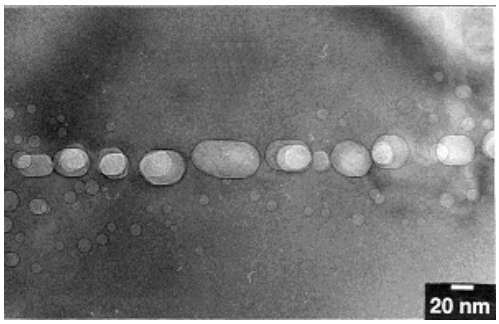

Figure III-41 : Evolution des cavités pour une implantation de 5.10^{16} He / cm² et pour un recuit d'une heure à 900°C**.**

- Géométrie des cavités : A 10 keV, la totalité des cavités est quasi-sphérique. A 50 keV, les cavités montrent un facettage plus important qu'à 10 keV alors que leur diamètre moyen est légèrement supérieur. Dans le dernier cas, on peut constater que les cavités présentent un facettage important et que les plans utilisés sont préférentiellement ceux qui sont parallèles à la surface (dans notre cas ce sont les familles de plans (111)).

Tableau 9 : Evolution des cavités en fonction de l'énergie incidente des hélium à forte dose.

Echantillons	Diamètre (nm)	Densité (mm^{-2})	Volume (cm^3 / cm^2)
10 keV ; 5.10^{16} cm^{-2}	16,1 ± 4,8	$(7,2 \pm 2,4).10^8$	$(1,6 \pm 1,2).10^{-7}$
50 keV; 5.10^{16} cm^{-2}	20,7 ± 3,6	$(4,5 \pm 1,4).10^9$	$(2.1 \pm 1,8).10^{-6}$
1,55 MeV; 5.10^{16} cm^{-2}	30 ± 2	$(1,4 \pm 0,2).10^9$	$(2,0 \pm 0,2).10^{-6}$

Dans le Tableau 10 , nous avons calculé les rapports V_m/V_L afin de déterminer l'impact du volume initial des lacunes (TRIM) par rapport au volume des cavités à 900°C.

Tableau 10 : Rendements de volumes par énergie incidente après un recuit de 900°C / 1h.

Echantillons	Dose de lacunes (cm^{-2})	V_L (cm^3 / cm^2)	V_m (cm^3 / cm^2)	V_m/V_L $*10^{-3}$
10 keV ; 5.10^{16} cm^{-2}	$4,1.10^{18}$	$8,2.10^{-5}$	$1,6.10^{-7}$	1,9 ± 1,4
50 keV ; 5.10^{16} cm^{-2}	$6,9.10^{18}$	$1,4.10^{-4}$	21.10^{-7}	14,5 ± 12,3
1,55 MeV ; 5.10^{16} cm^{-2}	$1,1.10^{19}$	$2,2.10^{-4}$	20.10^{-7}	9,1 ± 0,9

On remarque tout de suite, dans le Tableau 9, que les volumes obtenus, pour des implantations de 50 et 1550 keV, sont égaux. Il s'en suit que le rendement de lacunes, à 50 keV, est supérieur à celui à 1550 keV.

A 10 keV, le rendement est faible devant ceux obtenus à 50 et 1550 keV, ce qui implique un grand nombre de pertes de lacunes à cette profondeur.

A l'exception de l'implantation à 50 keV, la proximité de la surface semble augmenter les pertes de lacunes. Dans tous les cas, la surface joue son rôle de piège à lacunes. L'égalité

des volumes V_m, entre l'implantation à 50 et 1550 keV, mériterait des études plus poussées car le résultat est assez inattendu (surtout qu'à 1550 keV, la dose de lacunes est supérieure).

[1] S. Godey, Thèse, Université d'Orléans, 1999.

[2] M.W. Finnis, A. Van Veen and L.M. Caspers, AERE Harwell TP Report 927 (1982).

[3] M.W. Finnis, A. Van Veen and L.M. Caspers, Rad. Effects 78 (1983) 121.

[4] J.P. Hirth, J. Lothe, in Theory of Dislocations, (John Wiley&Sons, New York, 1968).

[5] J. Grisolia, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2000.

[6] I.M. Lifshitz, V.V. Slyosov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.

[7] C. Wagner, Z. Elektrochem 65 (1961) 581.

[8] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Les editions de Physique (1985).

[9] D.M. Follstaedtd, S.M. Myers, Microsc. Semicond. Mater. Conf., Oxford, March 1995.

[10] S.M. Myers, G.A. Petersen, D.M. Follstaedtd, T.J. Headley, J.R. Micheal, C.H. Seager, Nucl. Instr. Meth. B120 (1996) 43.

[11] V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, S.U. Campisano, J. Appl. Phys. 78(6), 15 september 1995.

[12] G.F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, Materials Science and Engineering, 27 (2000) 1-52.

[13] P.F.P Fichtner, J.R. Kaschny, M. Behar, R.A. Yankov, A. Mücklich, W. Skorupa, Nucl. Instr. Meth. B 148 (1999) 329.

Chapitre IV Désorption de l'hélium 101

IV.1 Dispositif d'implantation 102

IV.2 Désorption de l'hélium 104

IV.2.1 Résultats obtenus avec la méthode NDP 104

IV.2.1.1 Implantation sans feuille d'aluminium..... 104

IV.2.1.2 Implantation avec la feuille d'aluminium de 1,5 µm 105

IV.2.1.3 Implantation avec la feuille d'aluminium de 3 µm 105

IV.2.1.4 Implantation avec la feuille d'aluminium de 4,5 µm 105

IV.2.1.5 Synthèse des résultats obtenus par NDP 107

IV.2.2 Résultats obtenus avec la méthode TDS 110

IV.2.2.1 Energie d'activation 111

IV.2.2.2 Désorption de l'échantillon implanté à 1,4 µm (Figure 11.a) :..... 111

IV.2.2.3 Désorption de l'échantillon implanté à 2,1 µm (Figure 11.b) :..... 111

IV.2.2.4 Désorption de l'échantillon implanté à 4,2 µm (Figure 11.c) :..... 112

IV.2.3 Résultats de microscopie électronique en transmission.....116

IV.2.3.1 Implantation avec la feuille de 1,5 µm d'aluminium :..... 116

IV.2.3.2 Implantation avec la feuille de 3 µm d'aluminium :..... 117

IV.3 Résumé 118

Chapitre IV Désorption de l'hélium

Il est primordial de connaître avec précision le comportement de l'hélium implanté dans le silicium, ainsi que de savoir comment cet hélium désorbe. S. Godey[1] a montré qu'avec une implantation d'^{3}He à 1,55 MeV dans le silicium, la vitesse d'exodiffusion était très faible comparativement à celle obtenue pour des implantations à plus basse énergie (plus près de la surface).

Elle a également montré qu'il existait une corrélation entre la désorption de l'hélium et la croissance des cavités. Cette corrélation a déjà été observée pour des implantations à 40 keV[2] et est mise en évidence, pour une implantation à 1,55 MeV, sur la figure ci-dessous :

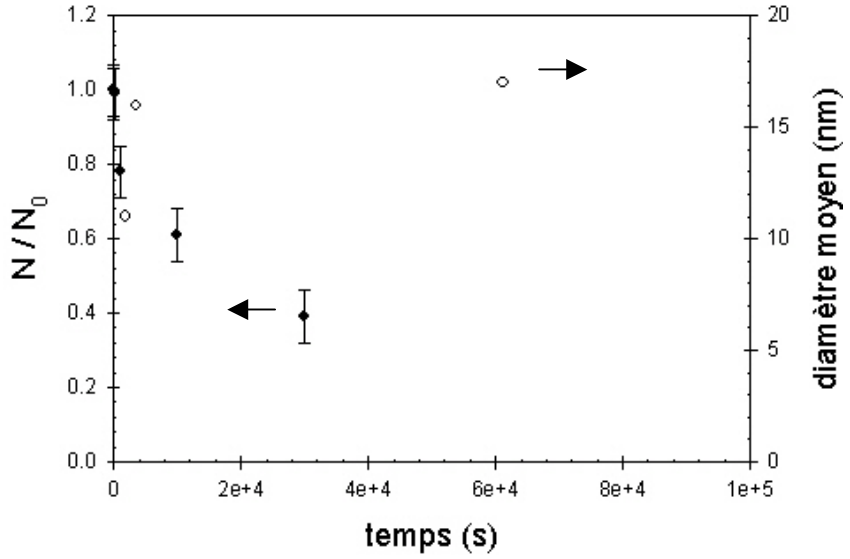

Figure IV-1: Evolution de la fraction résiduelle d'hélium et du diamètre moyen des cavités en fonction du temps de recuit à 800°C (E = 1,55 MeV ; F = 5.10^{16} He / cm²).

Sur cette figure nous pouvons distinguer deux phases d'évolution :

- une première phase où la désorption de l'hélium et la croissance de la taille des cavités est relativement rapide. La nucléation ayant lieu pendant les premières secondes du recuit et l'hélium non piégé va diffuser vers la surface. De plus, la croissance des cavités permet de libérer une quantité importante d'hélium.
- la deuxième phase correspond à un ralentissement de la vitesse de désorption et de la croissance des cavités. Nous avons donc un ralentissement de la vitesse de désorption probablement dû à l'homogénéisation des tailles des cavités.

Par ailleurs, la concentration moyenne d'hélium $\overline{C_{He}}$ à la périphérie d'une cavité est donnée par la formule $\overline{C_{He}} \propto \exp\left(\frac{1}{kTr}\right)$, ($r$ est le rayon de la cavité, T la température et k la constante de Boltzmann). Les concentrations d'hélium sont donc très importantes à la périphérie des petites cavités et induisent des surpressions par rapport aux grandes.

Pour finir, J. Grisolia[3] a montré, que dans le cas d'une implantation à 1,55 MeV, les cavités croissent par échange de lacunes et d'hélium.

Tout ce qui précède montre bien que l'hélium est donc un élément incontournable pour l'étude de la croissance des cavités.

Dans ce chapitre, nous avons voulu étudier l'influence de la surface sur la désorption de l'hélium. Nous avons donc réalisé des implantations à différentes profondeurs en conservant les mêmes distributions de défauts. Des mesures de désorption (NDP et TDS) ont ensuite été effectuées ainsi qu'une étude des cavités par microscopie électronique.

IV.1 Dispositif d'implantation

Afin d'étudier l'influence de la surface sur la désorption de l'hélium, et ainsi sur la croissance des cavités, pour chaque profondeur d'implantation choisie, nous avons voulu conserver les mêmes distributions d'hélium et de lacunes. Nous avons, pour cela, utilisé des feuilles d'aluminium (dont la densité est proche de celle de Si) de différentes épaisseurs. Ces feuilles nous ont permis de faire varier la profondeur d'implantation d'hélium en gardant l'énergie incidente constante et égale à 1,55 MeV.

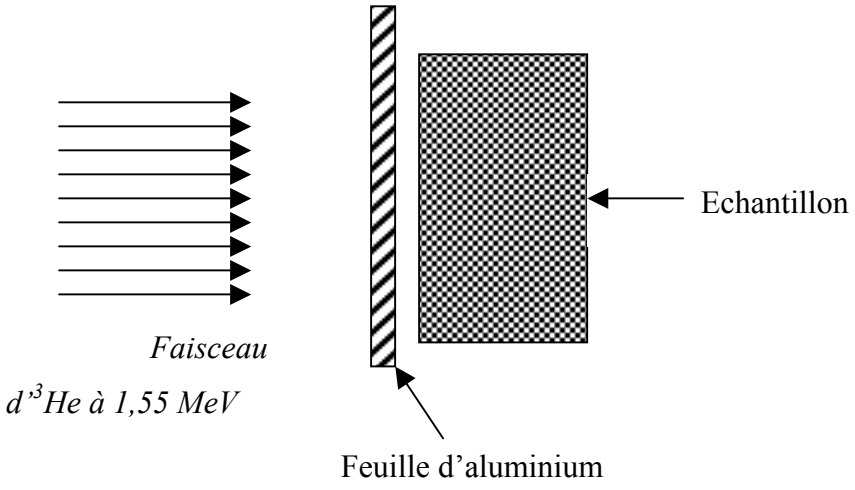

Figure IV-2 : Schématisation du dispositif d'implantation utilisé**.**

Les feuilles d'aluminium, que nous avons utilisées, ont des épaisseurs de 1,5 ; 3 et 4,5 µm donnant des profondeurs d'implantations (calculées par TRIM avec des ions ^{3}He à 1,55 MeV) de 4, de 2,5 et de 1 µm respectivement, dans le silicium.

Tableau 11: Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons utilisés pour la désorption de l'hélium.

Implantation	Feuille d'Al (µm)	Rp (µm) TRIM	Dose (He / cm²)	Température
^{3}He à 1,55 MeV	non	5,6	5.10^{16}	800°C
	1,5	3,9	5.10^{16}	800°C
	3	2,3	5.10^{16}	800°C
	4,5	0,9	5.10^{16}	800°C

La Figure IV-3 présente les profils de concentration d'hélium obtenus, avec TRIM, pour des implantations d'énergie 1,55 MeV et des feuilles d'aluminium d'épaisseur 1,5, 3 et 4,5 µm. On remarque que les profils obtenus, pour les différentes profondeurs, ont la même allure (même hauteur, largeur…). Les profondeurs, données par ces calculs, sont de 5,6 ; de 3,9 ; de 2,3 et de 0,9 µm, pour des implantations à 1,55 MeV sans feuille d'aluminium, avec une feuille de 1,5 µm, de 3 µm et de 4,5 µm, respectivement.

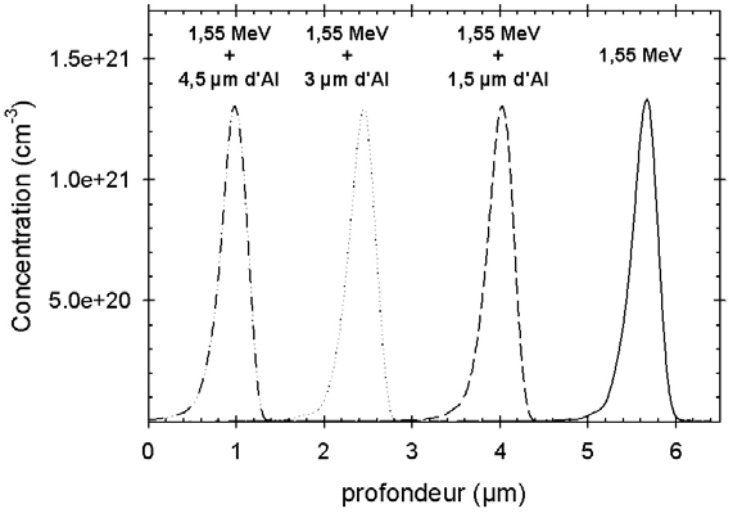

Figure IV-3 : Profils d'hélium, obtenus avec TRIM, pour des implantations à 1,55 MeV avec une dose de 5.10^{16} He / cm² pour différentes épaisseurs de feuilles d'aluminium.

IV.2 Désorption de l'hélium

Pour étudier la désorption de l'hélium, nous avons utilisé deux méthodes : la Neutron Depth Profiling (NDP) et la Thermal Desorption Spectroscopy (TDS).

IV.2.1 Résultats obtenus avec la méthode NDP

Cette méthode va nous permettre de suivre l'évolution des profils d'hélium en fonction de la température.

Les figures 4 à 7 représentent l'évolution de la concentration d'hélium en fonction du temps de recuit à une température de 800°C, pour des échantillons implantés en utilisant plusieurs épaisseurs de feuilles d'aluminium. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de la méthode NDP. Tous nos échantillons ont subi une implantation d'^{3}He à 1,55 MeV avec une dose unique de 5.10^{16} He.cm^{-2}.

IV.2.1.1 Implantation sans feuille d'aluminium

La Figure IV-4 représente l'évolution du profil d'hélium pour différents temps de recuit allant jusqu'à 30000 secondes, à 800°C. Le maximum des pics se situe à 5,2 µm, ce qui est inférieur à la valeur de 5,6 µm attendue (Godey[1] avait déjà rapporté ce décalage). Après le premier recuit de 100 secondes, on constate un léger étirement du pic d'hélium par rapport

à celui de l'échantillon non recuit. Ensuite, le pic décroît avec l'augmentation du temps de recuit. L'intégration du profil d'hélium de l'échantillon non recuit nous permet de calculer la dose d'hélium initialement introduite. Cette valeur est de $(6,2 \pm 0,6).10^{16}$ He.cm^{-2}, ce qui est proche de la dose d'implantation introduite qui est de 5.10^{16} He.cm^{-2}. Après un recuit de 1000 secondes (20 min et 40 sec) à 800°C, il reste une dose de $(4,8 \pm 0,5).10^{16}$ He.cm^{-2}, soit 78 % de la valeur initiale.

IV.2.1.2 Implantation avec la feuille d'aluminium de 1,5 µm

Nous vérifions expérimentalement, que les profils de désorption d'hélium obtenus avec une feuille d'aluminium de 1,5 µm (Figure IV-5) ont bien la même allure que ceux obtenus sans feuille d'aluminium. La profondeur d'implantation, mesurée dans ce cas, est de 4,2 µm ce qui est en bon accord avec les prévisions données par TRIM (3,9 µm). Nous mesurons une dose d'hélium, pour l'échantillon non recuit, de $(6,2 \pm 0,6).10^{16}$ He.cm^{-2}. Après un recuit de 1000 secondes à 800°C, il ne reste que 70 % de cette valeur.

IV.2.1.3 Implantation avec la feuille d'aluminium de 3 µm

La profondeur mesurée n'est plus que de 2,1 µm (Figure IV-6) dans le cas de l'implantation avec une feuille d'aluminium de 3 µm d'épaisseur (TRIM donne 2,3 µm). L'allure du pic de concentration d'hélium, avant recuit, est la même que pour les implantations sans et avec une feuille d'aluminium de 1,5 µm. Nous observons également une décroissance de ce profil au cours du recuit à 800°C. Avant recuit, nous mesurons une dose d'hélium de $(5,37 \pm 0,5).10^{16}$ He.cm^{-2}. Après un recuit de 1000 secondes à 800°C, il n'y a plus que 54 % de l'hélium initialement présent dans l'échantillon.

IV.2.1.4 Implantation avec la feuille d'aluminium de 4,5 µm

Dans le cas de l'implantation avec une feuille d'aluminium de 4,5 µm, nous trouvons le pic de concentration d'hélium centré à une profondeur de 1,4 µm (TRIM donne une valeur de 0,9 µm). La dose initiale d'hélium mesurée est de $(1,38 \pm 0,15).10^{16}$ He.cm^{-2}, cette valeur est nettement inférieure à la dose d'implantation introduite de 5.10^{16} He.cm^{-2} (une erreur expérimentale est sans doute la source de cette dose inattendue). Contrairement aux implantations précédentes, l'hélium désorbe vite de l'échantillon. Après un recuit de

100 secondes à 800°C, il ne reste plus que 11,6 % de la dose d'hélium. La concentration maximale d'hélium atteinte, avant recuit, est inférieure à la concentration seuil de formation des cavités ($3{,}5.10^{20}$ He.cm^{-3}). Dans ce cas, l'hélium n'est donc pas piégé par les cavités et diffuse rapidement vers la surface. Les deux paramètres, sans doute, à l'origine de cette diffusion sont :

- d'une part, l'absence de cavités ;
- d'autre part, la proximité de la surface.

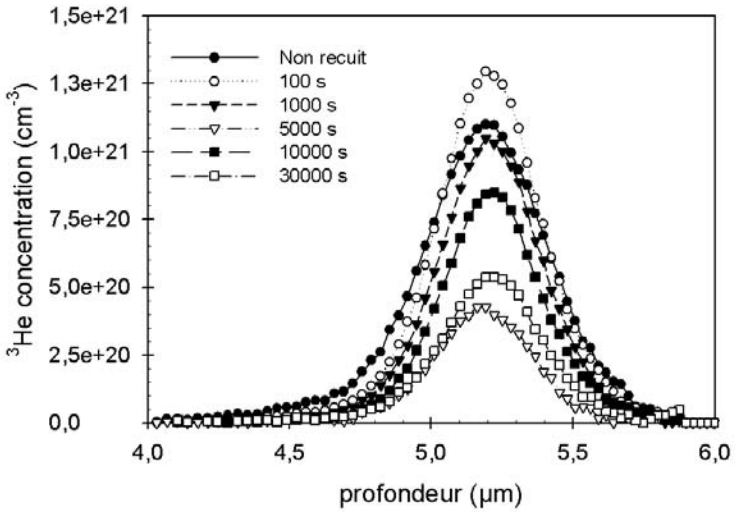

Figure IV-4: Profils d'hélium obtenus par NDP avec un échantillon implanté à 1,55 MeV et une fluence de 5.10^{16} He / cm² pour des recuits à 800°C.

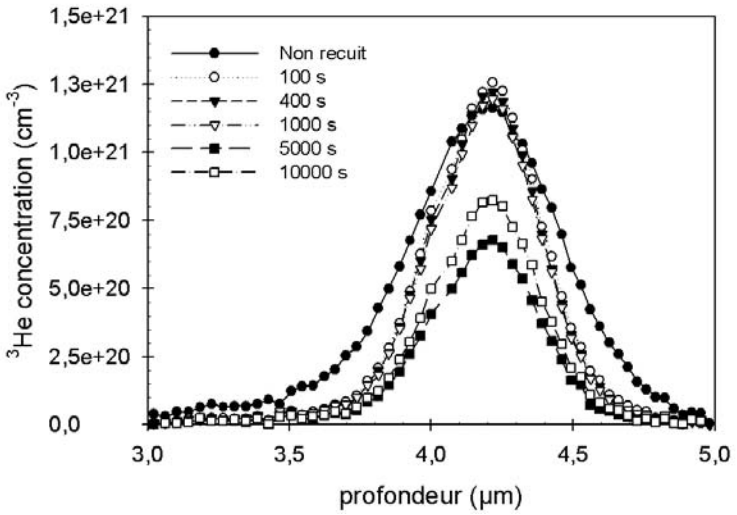

Figure IV-5: Profils d'hélium obtenus par NDP avec un échantillon implanté à 1,55 MeV (feuille d'Al de 1,5 µm) et une fluence de 5.10^{16} He / cm² pour des recuits à 800°C.

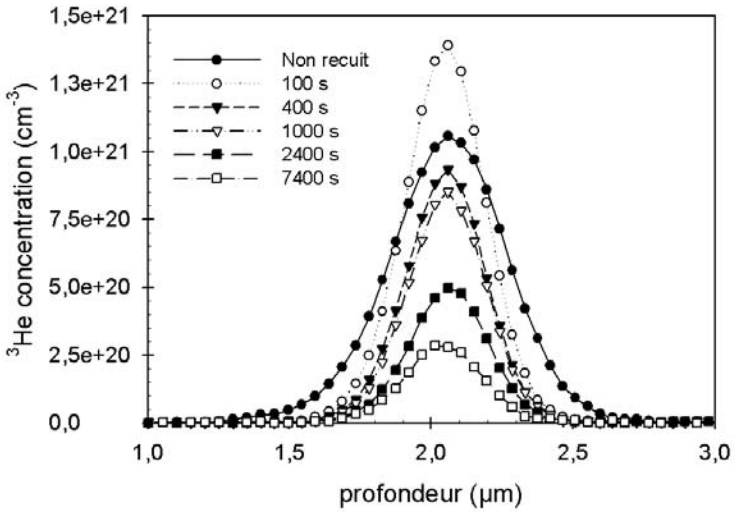

Figure IV-6 : Profils d'hélium obtenus par NDP avec un échantillon implanté à 1,55 MeV (feuille d'Al de 3 µm) et une fluence de 5.10^{16} He / cm² pour des recuits à 800°C.

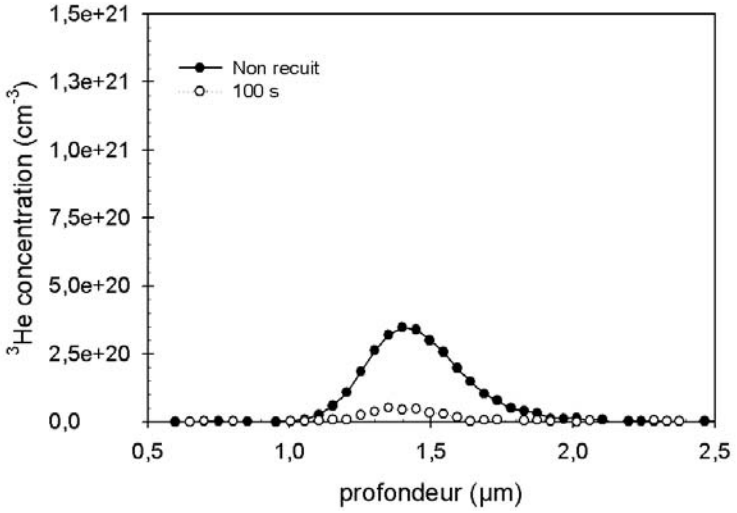

Figure IV-7 : Profils d'hélium obtenus par NDP avec un échantillon implanté à 1,55 MeV (feuille d'Al de 4,5 µm) et une fluence de 5.10^{16} He / cm² pour des recuits à 800°C.

IV.2.1.5 Synthèse des résultats obtenus par NDP

En reprenant les résultats obtenus dans cette étude, nous avons pu représenter l'évolution de la fraction d'hélium N/N_0, restant dans l'échantillon, en fonction du temps de recuit à 800°C. Ces évolutions vont nous permettre de comparer l'influence de la surface sur

la désorption de l'hélium pour les différentes profondeurs d'implantation (Figure IV-8), N_0 et N désignent respectivement les concentrations d'hélium avant et après traitement thermique.

La Figure IV-8 met en exergue l'influence de la profondeur d'implantation sur la vitesse de désorption. Plus cette profondeur est importante et plus la désorption de l'hélium est ralentie. Après un recuit de 1000 s à 800°C, il reste encore 80 % de l'hélium dans le cas d'une implantation à 5,6 µm (1,55 MeV) alors qu'il n'en reste plus que 10 % pour celle à 0,4 µm (40 keV). Pour cette dernière, il ne reste presque plus d'hélium après un temps de recuit d'environ 1000 secondes[4,5,6]. Dans le cas de la profondeur la plus importante, il reste encore 41 % d'hélium après un recuit de 8 heures et 20 minutes.

Sur la Figure IV-9, nous avons représenté les mêmes évolutions de la quantité d'hélium résiduelle que sur la Figure IV-8 mais en utilisant une échelle de temps linéaire.

On remarque alors que les cavités ne se vident jamais totalement de leur hélium pour des recuits à 800°C (Figure IV-9). Cette quantité d'hélium persistante évolue en fonction de la profondeur d'implantation. Plus les cavités sont éloignées de la surface et plus la quantité d'hélium piégée est importante.

Avec cette méthode, nous avons mis en évidence que la proximité de la surface accélère la désorption de l'hélium.

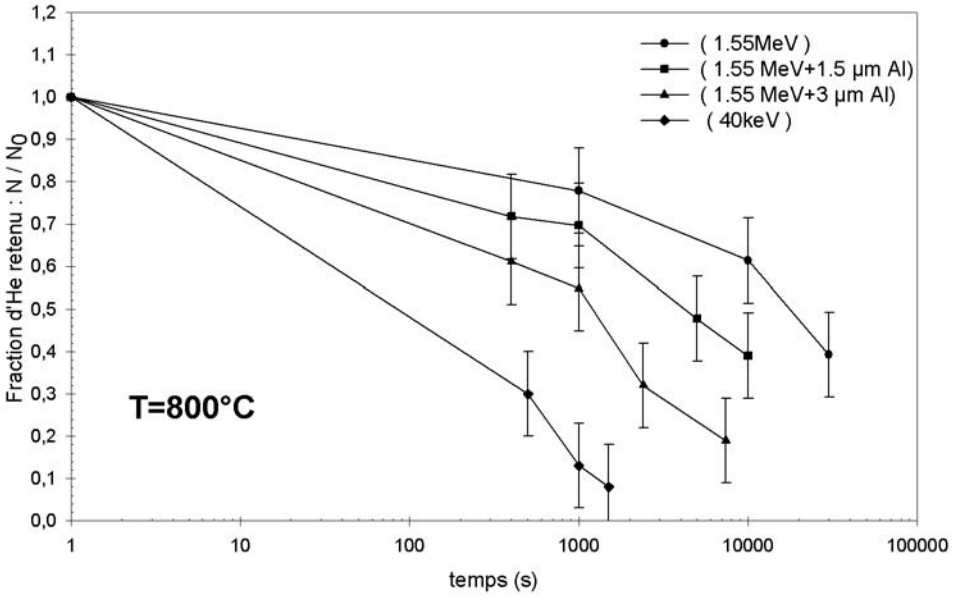

Figure IV-8 : Evolution de la fraction d'hélium retenue dans le silicium en fonction du temps de recuit à 800°C pour différentes profondeurs d'implantations. Ces profondeurs sont comprises entre 0,43 µm (40 keV) et 5,6 µm (1,55 MeV). Echelle de temps logarithmique**.**

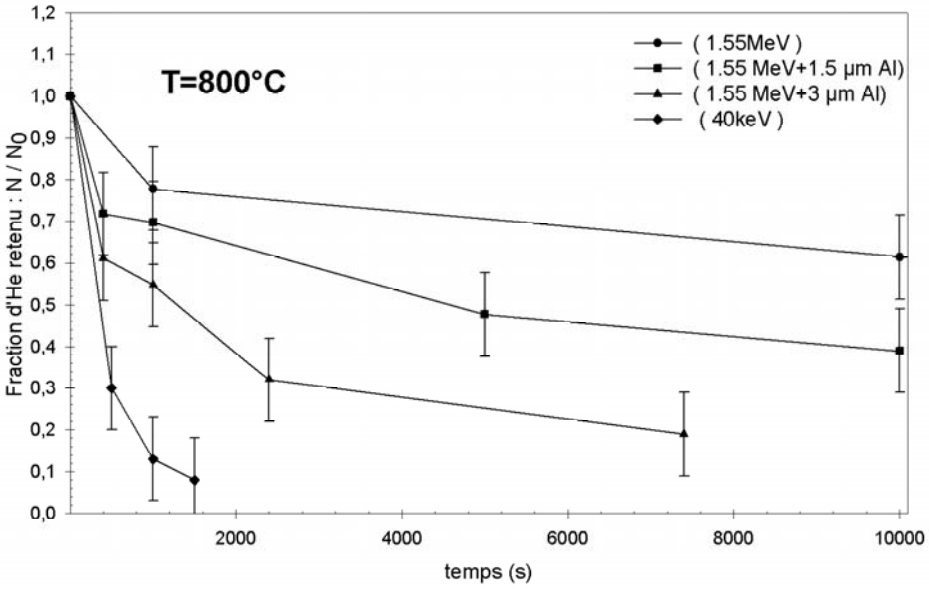

Figure IV-9 : Evolution de la fraction d'hélium retenue dans le silicium en fonction du temps de recuit à 800°C pour différentes profondeurs d'implantations. Ces profondeurs sont comprises entre 0,43 µm (40 keV) et 5,6 µm (1,55 MeV). Echelle de temps linéaire.

IV.2.2 Résultats obtenus avec la méthode TDS

La TDS consiste à chauffer un échantillon et à mesurer la quantité de gaz (ici l'hélium) qui s'en échappe. Sur la Figure IV-10, nous avons présenté les résultats obtenus avec cette méthode pour des recuits isothermes à 800°C. Nous avons placé les évolutions pour les différentes profondeurs d'implantation sur le même graphe pour montrer le rôle de la surface sur la désorption.

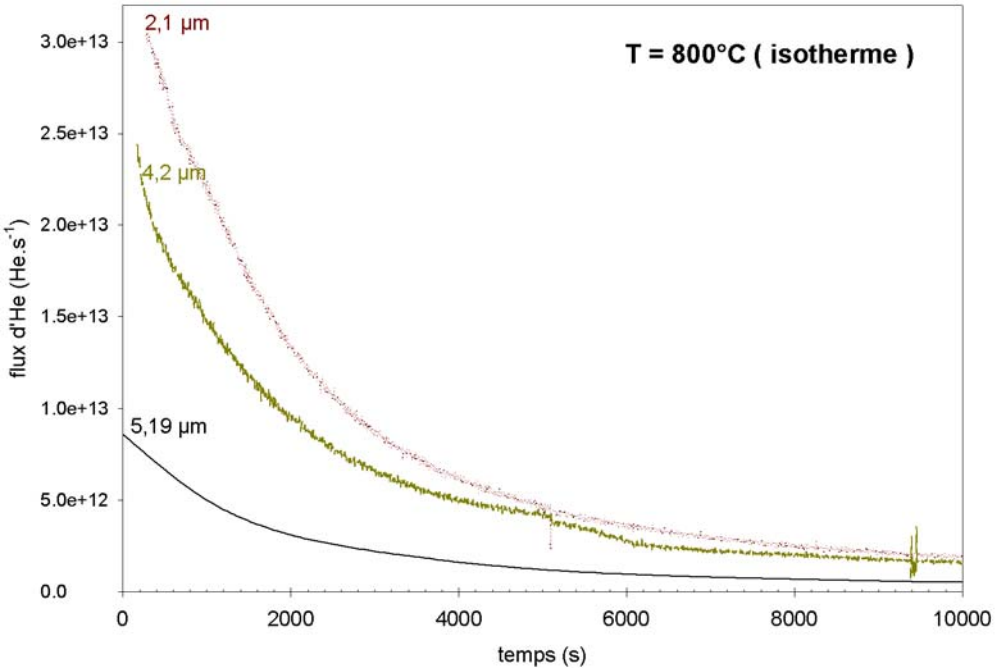

Figure IV-10 : Hélium relâché pour un recuit isotherme à 800°C obtenu par la méthode TDS. Evolution en fonction de la profondeur d'implantation**.**

Sur la Figure IV-10, on voit que, plus l'implantation est profonde, et moins l'hélium s'échappe rapidement. Ensuite, si on considère le bruit de fond et la sensibilité, on constate qu'il n'y a plus d'hélium qui s'échappe des échantillons, après 8000 secondes de recuit à 800°C. On peut donc conclure, qu'après un recuit d'environ deux heures à 800°C, la vitesse de désorption de l'hélium est très faible. Pourtant nous avons montré, pour ces échantillons, qu'il restait encore beaucoup d'hélium à l'intérieur. Il semble alors qu'il y ait deux phases de désorption : une qui est rapide dans les premiers temps et l'autre, lente, ensuite.

IV.2.2.1 Energie d'activation

Cette méthode de détermination de l'énergie d'activation de la désorption de l'hélium consiste à faire subir des rampes de chauffe (ramp annealing) à nos échantillons et à mesurer le flux de gaz qui s'en échappe. Ces rampes sont réalisées avec une vitesse de chauffe constante (3 $K.s^{-1}$). Pour chaque échantillon, on réalise une série de rampe. Pour la première rampe, on chauffe l'échantillon jusqu'à une température T, puis on le laisse revenir à température ambiante. Ensuite on chauffe l'échantillon jusqu'à une température supérieure à T, puis on le laisse refroidir et ainsi de suite jusqu'à une température maximale fixée (à 1600 K dans notre cas).

La Figure IV-11 représente les mesures effectuées (ramp annealing) pour chaque échantillon. La Figure IV-12, quant à elle, montre les courbes d'Arrhenius pour ces différentes rampes.

IV.2.2.2 Désorption de l'échantillon implanté à 1,4 µm (Figure IV-11.a) :

Rappelons que nous avons mesuré par NDP une dose d'hélium, pour cet échantillon, de $1{,}38.10^{16}$ $He.cm^{-2}$ au lieu de la dose de 5.10^{16} $He.cm^{-2}$ attendue. Sur la Figure IV-11.a, on peut noter que la désorption à lieu à une température de l'ordre de 700 K. Après cette température, l'échantillon est vide d'hélium. Cette désorption est une désorption du silicium sans cavités. Les seuls défauts créés se dissocient vers 700 K et libèrent alors tout leur hélium.

IV.2.2.3 Désorption de l'échantillon implanté à 2,1 µm (Figure IV-11.b) :

L'hélium commence à désorber vers 800 K. Le maximum du pic de désorption se situe vers 1300 K (1024°C). A cette profondeur nous avons constaté la présence de cavités par microscopie électronique, ce pic est donc associé à la désorption de l'hélium des cavités. Cette température de 1300 K, qui correspond à un maximum de désorption, peut être associée à un maximum de vitesse de croissance des cavités et également à la température minimale nécessaire pour atteindre le stade final de croissance des cavités. Pour cet échantillon, l'hélium reste présent jusqu'à 1500 K.

IV.2.2.4 Désorption de l'échantillon implanté à 4,2 µm (Figure IV-11.c) :

L'hélium commence également à désorber vers 800 K. Pour cet échantillon nous constatons deux pics : le premier, centré vers 1250 K et le deuxième vers 1500 K. Ici, l'hélium reste présent jusqu'à 1600 K. A cette profondeur, l'hélium désorbe moins vite et la désorption semble plus complexe que dans les cas précédents.

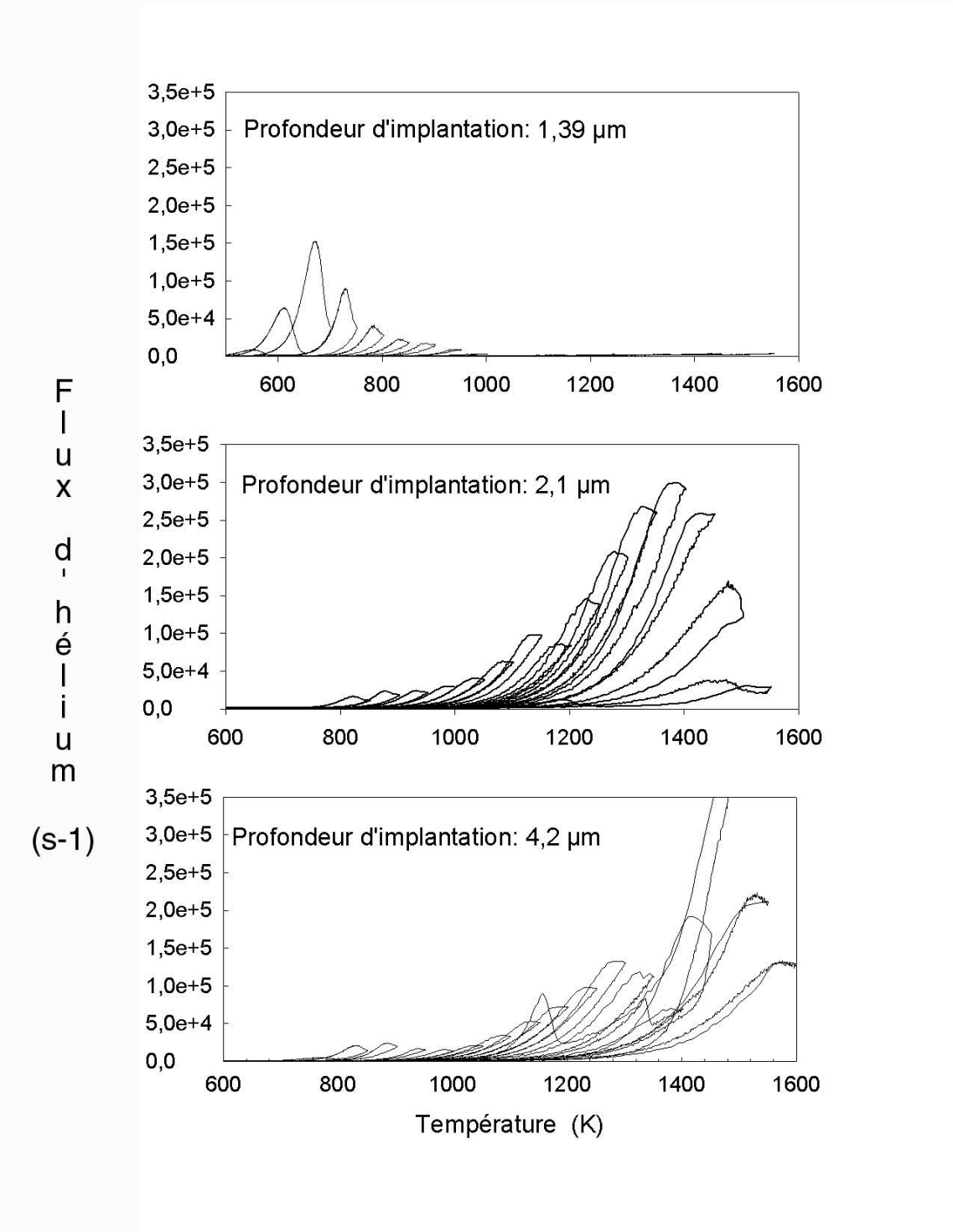

Figure IV-11 : Evolution de la quantité d'hélium relâchée en fonction de la température obtenue, par la méthode TDS, pour différentes profondeurs d'implantation.

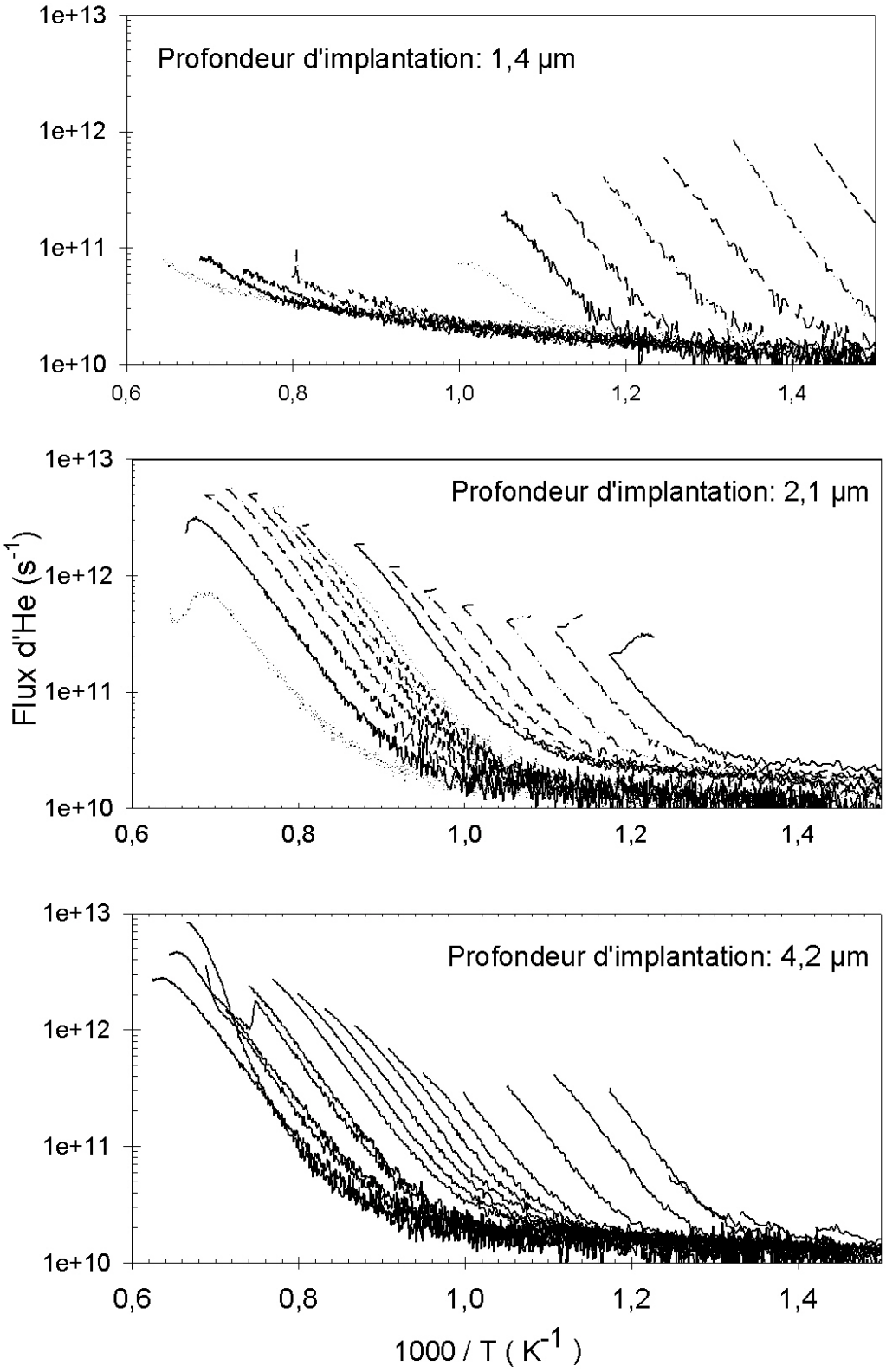

Figure IV-12 : Courbes d'Arrhenius obtenues à partir des mesures faites en TDS afin de déterminer l'énergie d'activation de la désorption de l'hélium pour les différentes implantations.

Le modèle basé sur une cinétique de désorption de l'hélium du premier ordre[7], nous a permis de déterminer les énergies d'activation d'hélium en utilisant les courbes de la Figure IV-12. Le flux d'hélium s'échappant de l'échantillon est donné, dans ce modèle, par :

eq (1) : $$\frac{dN}{dt} = -N f \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right);$$

où N est le nombre d'atomes d'hélium dans les cavités, f un facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation de dé-piégeage. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 12. Cette énergie d'activation est la somme de l'énergie de migration de l'hélium plus l'enthalpie de mise en solution de l'hélium dans le silicium.

En réécrivant l'eq (1), on obtient $\ln\left|\frac{dN}{dt}\right| = -\frac{E_a}{kT} + C_{ste}$. En traçant $\ln\left|\frac{dN}{dt}\right|$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (courbes d'Arrhenius), nous avons pu calculer l'énergie d'activation de la désorption de l'hélium, grâce à la méthode TDS pour chaque profondeur d'implantation.

Tableau 12 : Valeurs des énergies d'activation de la désorption de l'hélium calculée à l'aide de la méthode TDS.

Profondeur d'implantation (µm)	Energie d'activation (eV)
1,39	1,80 ± 0,11
2,1	1,85 ± 0,03
4,21	1,87 ± 0,04
5,19	1,83 ± 0,05[8,9]

Compte tenu des incertitudes expérimentales, on peut conclure que la valeur de l'énergie d'activation est la même, quelle que soit la profondeur d'implantation (lorsque la distribution d'hélium est la même). On peut donc prendre comme valeur moyenne 1,83 ± 0,06 eV. Cette valeur est conforme aux valeurs données dans la littérature (1,78 eV) comme étant la somme d'une enthalpie de solution et d'une énergie de migration.

IV.2.3 Résultats de microscopie électronique en transmission

IV.2.3.1 Implantation avec la feuille de 1,5 µm d'aluminium :

Les figures 13 et 14 présentent les résultats obtenus, à l'aide de la microscopie électronique en transmission, pour les échantillons implantés (à 1,55 MeV et une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}) au travers d'une feuille de 1,5 µm d'aluminium. On constate qu'il y a bien création d'une bande de cavités à 3,8 µm de la surface. Cette bande de cavités présente néanmoins quelques différences en comparaison à celle obtenue sans feuille d'aluminium (§ I.2.6.2) :

- Les grosses cavités ne se trouvent plus au milieu de la bande ;
- Les cavités forment des lignes à l'intérieur de la bande ;
- On trouve des îlots de cavités en arrière de la bande.

Figure IV-13 : Vue générale de la bande de défauts sur fond noir créés avec une fluence de 5.10^{16} He / cm² et une feuille d'aluminium de 1,5 µm après un recuit de 800°C / 30 min.

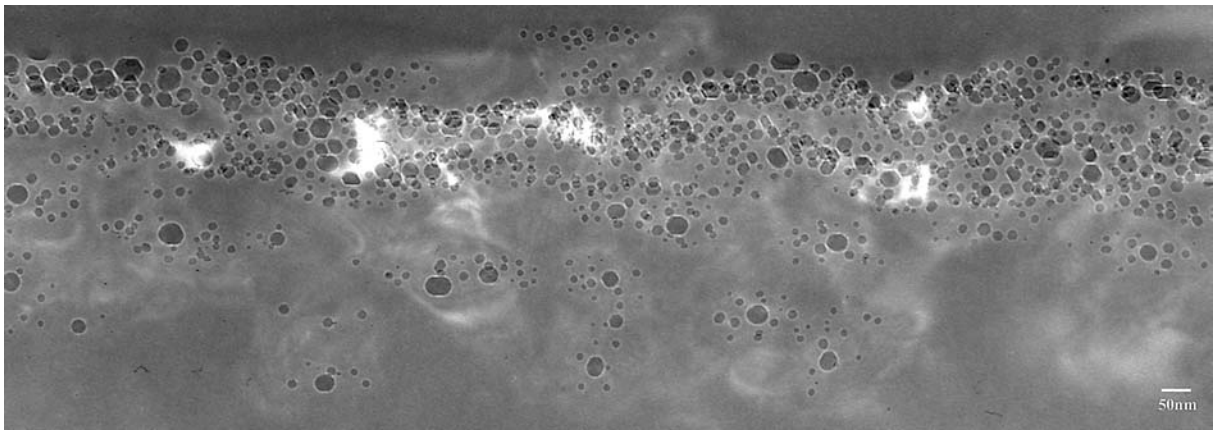

Figure IV-14: Bande de cavités créée avec une fluence de 5.10^{16} He / cm² et une feuille d'aluminium de 1,5 µm après un recuit de 800°C / 30 min.

IV.2.3.2 Implantation avec la feuille de 3 µm d'aluminium :

La Figure IV-15, quant à elle, montre la bande de cavités obtenue avec une implantation à 1,55 MeV avec une feuille d'aluminium de 3 µm et une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}. On observe alors la même tendance que précédemment, c'est-à-dire, une bande où les cavités forment une ou des lignes. Toutes ces cavités sont facettées.

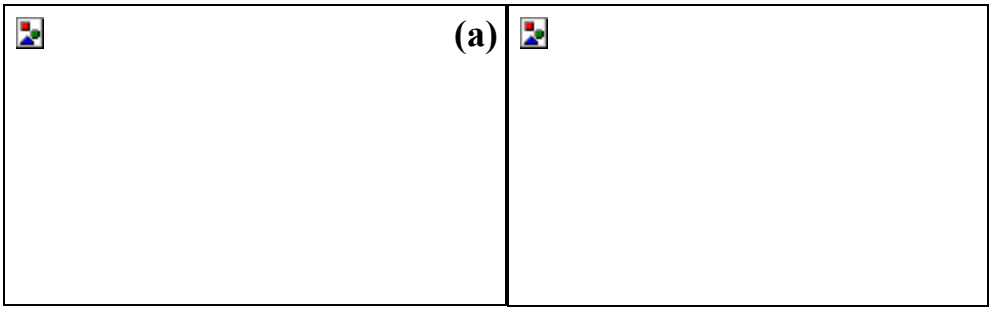

Figure IV-15 : Bandes de cavités créées par une implantation de 5.10^{16} He / cm² et une feuille d'Al de 3 µm après un recuit de 800°C / 30 min. (a) fond clair ; (b) fond noir.

Nous avons attribué ces différences de morphologie de bande aux feuilles d'aluminium utilisées. Il s'avère que l'épaisseur de ces feuilles n'est pas homogène, le fabricant donne une erreur d'environ 10 %. De plus, ces feuilles sont fragiles et peuvent être facilement abîmées lors de manipulations. Ces différents paramètres doivent modifier légèrement les distributions des espèces implantées et créées. Nous avons également constaté

que de l'aluminium était présent dans nos échantillons jusqu'à des profondeurs non négligeables[10].

IV.3 Résumé

Toutes ces méthodes de désorption montrent que **la profondeur d'implantation est un paramètre important dans la diffusion de l'hélium**. L**a compétition, entre les gradients** dus à la surface et ceux qui s'exercent entre cavités, **est le facteur qui gouverne la désorption de l'hélium**. Donc pour des cavités ayant la même distribution de défauts, la vitesse de désorption ne dépend que de la profondeur (**plus les cavités sont loin de la surface et moins l'hélium désorbe vite**).

La morphologie des cavités, obtenues après des implantations au travers de feuilles d'aluminium, **est assez inattendue**. Les variations dans l'épaisseur des feuilles d'aluminium introduisent sans doute des sites de nucléation distribués de façon différente que dans le cas d'implantation sans feuille.

[1] S. Godey, Thèse, Université d'Orléans, 1999.

[2] W. Fukarek, J.R. Kaschny, Journal of Applied Physics, 86 (1999) 4160.

[3] J. Grisolia, Thèse, Université de Toulouse III,2000.

[4] J.R. Kaschny, P.F.P. Fichtner, A. Mueckelich, U. Kreissig, R.A. Yankov, R. Koegler, A.B. Danilin and W. Skorupa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 169 (1997) 451.

[5] J.R. Kaschny, P.F.P. Fichtner, A. Mueckelich, U. Kreissig, R.A. Yankov and W. Skorupa, Nucl. Instr. Meth. B 136-138 (1998) 583.

[6] F. Roqueta, A. Grob, J.J. Grob, R. Jerisian, J.P. Stoquert and L. Ventura, NuclInstr. Meth. B 147 (1999) 298.

[7] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. de Jong, A. Van Veen, Nucl. Instr. Meth. B27 (1987) 417.

[8] S. Godey, E. Ntsoenzok, T. Sauvage, A. Van Veen, F. Labohm, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, Mat. Scien. Eng. B73 (2000) 54.

[9] A. van Wieringen, N. Warmoltz, Physica 22 (1956) 849.

[10] R. Delamare, , E. Ntsoenzok, F. Labhom, A. Van Veen, J. Grisolia, A. Claverie, Nuclear Instruments and Methods B 186 (2002) 324.

Chapitre V Discussion 120

V.1 Zone de création des cavités (comparaison avec *TRIM)* 120

V.2 Croissance des cavités 122

V.2.1 Comportement en volume 124

V.2.2 Comportement au voisinage de la surface 125

V.2.3 Modèles de croissance déduits de ces résultats 125

V.2.4 Les limites du modèle 126

V.3 Le facettage des cavités 127

Chapitre V Discussion

V.1 Zone de création des cavités (comparaison avec *TRIM)*

Par souci de clarté, nous allons définir quelques grandeurs qui vont nous servir tout au long de cette discussion :

- R_{pHe} : parcours moyen des ions hélium calculé à l'aide de TRIM ;
- $R_{plac.}$: profondeur à laquelle le maximum du pic de lacunes est localisé ; valeur calculée à l'aide de TRIM ;
- $R_{pcav.}$: profondeur (ou milieu de la bande) où sont localisées les cavités déterminée par microscopie (MET).

Sur la Figure V-1, des valeurs de sections efficaces, calculées par TRIM et mesurées expérimentalement, sont comparées pour des implantations d'hélium dans du silicium.

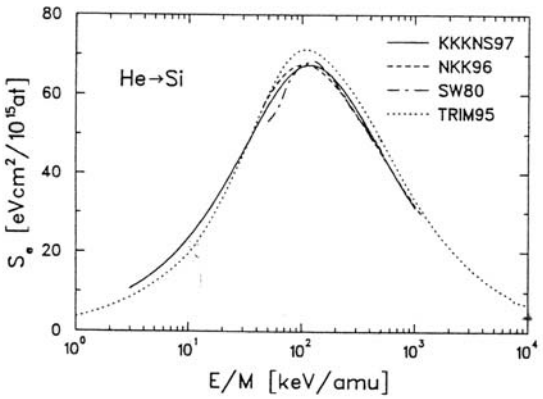

Figure V-1 : Comparaison[3] des sections efficaces utilisées dans TRIM et des valeurs expérimentales.

De ces résultats, il apparaît très nettement que :

- Dans le domaine des faibles énergies (3 à 15 keV/uma) : Il existe un écart d'environ 20 % entre TRIM (R_{pHe}) et les valeurs expérimentales, avec une valeur de parcours des hélium donnée par TRIM supérieure aux valeurs expérimentales[1].

- Dans le domaine des plus fortes énergies(400 à 500 keV/uma) : L'écart est de 5 % dans ce cas, mais dans ce domaine, le parcours estimé par TRIM est inférieur au parcours mesuré.

Durant notre étude, nous avons également constaté des différences entre R_{pHe} et $R_{pcav.}$. Nous avons rassemblé ces paramètres pour les énergies utilisées dans le Tableau 13.

Tableau 13: Localisation des pics de lacunes (TRIM), des pics d'hélium (TRIM) et des milieux de bande de cavités (MET) pour les différentes énergies utilisées.

Energie (keV)	**$R_{plac.}$ (nm)**	**R_{pHe} (nm)**	**R_{pcav} (nm)**
10	100	135	< 100
50	400	435	350
1550	5600	5700	5850

D'après le Tableau 13, on a :

- à 10 keV : Le pic de lacunes ($R_{plac.}$)et le milieu de la bande de cavités ($R_{pcav.}$) sont localisés à la même profondeur.
- à 50 keV : Aux incertitudes de TRIM près, les cavités sont localisées dans la même zone que les lacunes ($R_{plac.} \approx R_{pcav.}$).

D'après ces résultats, il apparaît clairement que **les cavités se forment dans la zone de création des lacunes** ($R_{plac.}$) dues à l'implantation. On peut en déduire que **pendant l'implantation, des complexes lacunaires stables (V_n) se forment.** L'hélium implanté va diffuser pendant les premières secondes du recuit **et se piéger sur ces complexes pour en former d'autres (V_nHe_m)** qui sont les **précurseurs des cavités.**

- à 1,55 MeV : Si on regarde la Figure V-1[1] dans cette gamme d'énergie, les valeurs calculées par TRIM (R_{pHe}) sont de 5 % inférieures aux valeurs réelles. A une énergie de 1,55 MeV, on trouve le pic de lacunes ($R_{plac.}$) à 5,6 µm, ce

qui correspond donc à une profondeur réelle de 5,9 µm. La bande de cavités ($R_{pcav.}$) est localisée à 5,85 µm. On a donc montré qu'elle se trouve dans la zone de lacunes. On peut ainsi appliquer la même théorie qu'aux implantations à basses énergies.

De manière générale, on peut dire que les cavités se forment dans la zone de lacunes. Dans beaucoup de travaux, les auteurs se sont malheureusement très peu intéressés à ces erreurs systématiques.

V.2 Croissance des cavités

Pour choisir le mécanisme de croissance sur lequel nous allons appuyer notre modèle, nous avons étudié les évolutions des diamètres des cavités pour les différents paramètres d'implantations et de recuits obtenus au chapitre III (les évolutions théoriques des rayons en fonction de la concentration d'hélium implanté sont données p 24).

Sur les Figure V-2a et b sont représentées les évolutions des diamètres des cavités pour un temps de recuit constant et égal à une heure.

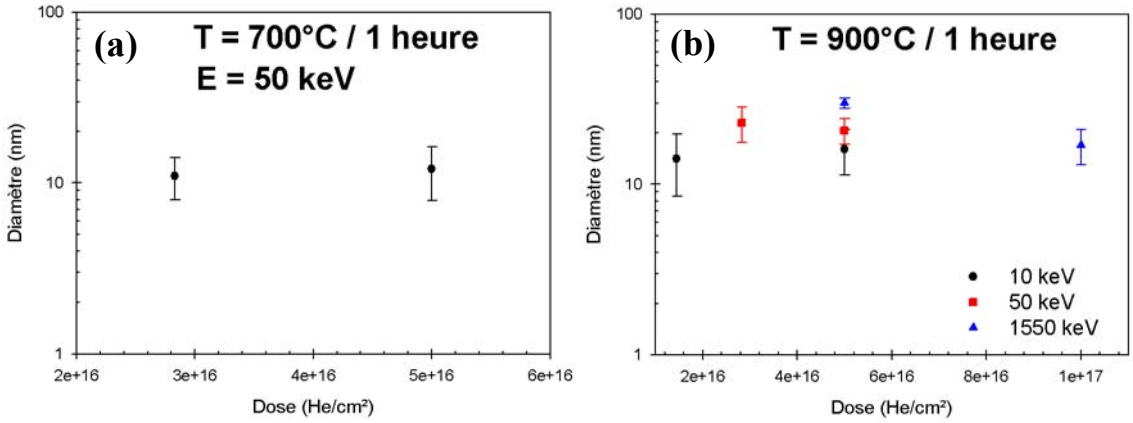

Figure V-2 : Evolution des diamètres de cavités en fonction de la dose d'hélium pour un temps de recuit de une heure (a) à T = 700°C ; (b) à T = 900°C.

Pour les implantations à 10 et 50 keV, les diamètres des cavités n'évoluent pas. Dans cette gamme d'énergie et à ces températures, nous avons une croissance basée sur le mécanisme d'Ostwald Ripening.

Dans le cas de l'implantation à 1550 keV, nous constatons une légère décroissance du diamètre des cavités (Figure V-2.b), ce qui ne nous permet pas de conclure sur le mécanisme impliqué.

Pour lever cette indétermination, nous avons étudié l'évolution du diamètre des cavités lorsque le produit de la concentration d'hélium multiplié par le temps de recuit est constant. C'est cette évolution qui est représentée sur la Figure V-3 pour des implantations à 1550 keV.

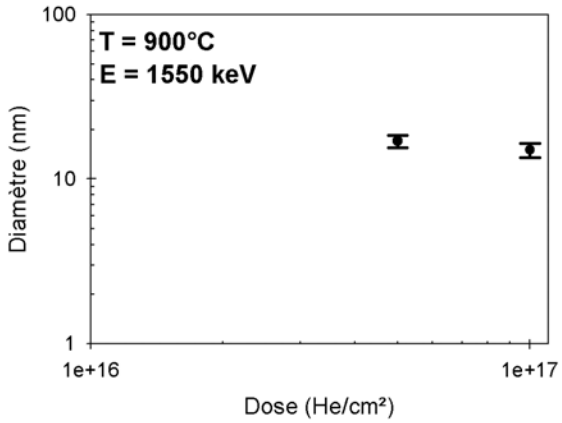

Figure V-3 : Evolution des diamètres de cavités en fonction de la dose d'hélium pour des implantations à 1550 keV et une température de recuit de 900°C. Dans ce cas le produit $C_{He} \times t_a$ est égal à 3.10^{18} He.cm^{-2}.min.

La légère décroissance du diamètre des cavités mise en évidence sur la Figure V-3 tendrait à prouver que le mécanisme impliqué est l'Ostwald Ripening. Donc, après une implantation à 1550 keV et un recuit à 900°C, le mécanisme de croissance serait également l'Ostwald Ripening.

Ces interprétations sont en accord avec ce que l'on trouve généralement dans la littérature : c'est à dire que la Migration Coalescence n'est à prendre en compte quepour des températures supérieures à 900°C[(2)].

Nous allons dans ce qui suit, examiner la croissance des cavités par rapport à la profondeur et à la dose d'implantation.

V.2.1 Comportement en volume

L'énergie d'activation pour la croissance des cavités, est obtenue en mesurant l'évolution du rayon des cavités en fonction de la température de recuit. De cette cinétique de croissance des cavités (basée sur l'Ostwald Ripening[3,4,5]), nous avons extrait une énergie d'activation pour la croissance des cavités. Cette méthode donne une énergie d'activation de 1,65 ± 0,5 eV, en utilisant les résultats obtenus avec une implantation de 1,55 MeV ^{3}He et une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}.

L'énergie d'activation ainsi obtenue est caractéristique du phénomène le plus lent gouvernant la croissance des cavités. Dans le silicium en présence de cavités, l'énergie de diffusion [6,7,8] (enthalpie de formation + énergie de migration) pour l'hélium est de 1,7 eV. Nous avons confirmé cette valeur par nos études de désorption (1,83 eV). Si on compare 1,7 eV et 1,65 eV, on se rend compte que ces énergies sont voisines. On peut donc conclure que la diffusion de l'hélium est le facteur limitant (le plus lent) de la croissance.

Or la croissance de cavités implique nécessairement des échanges de lacunes entre les cavités. Nous pouvons en déduire que la croissance se fait par échanges à la fois de lacunes et d'hélium (Figure V-4).

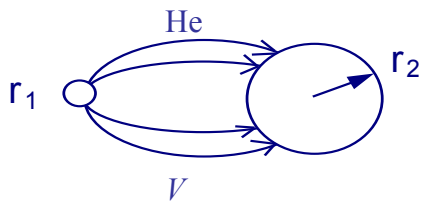

Figure V-4 : Echanges de lacunes et d'hélium entre deux cavités de rayons r_1 et r_2.

Si nous associons l'énergie d'activation de la croissance des cavités (1,65 eV) à la diffusion de l'hélium, cela implique donc que l'énergie de migration plus l'énergie de liaison des lacunes est inférieur à 1,65 eV. Or cette énergie a une valeur minimale de 4 eV[9] dans le silicium. Ceci tend à montrer que dans le silicium contraint, l'énergie d'activation des lacunes est inférieure à 1,65 eV.

En conclusion, nous pouvons dire qu'à cette profondeur d'implantation, **les cavités croissent par échange de lacunes et d'hélium**. **La diffusion de l'hélium est**, dans ce processus de croissance, **le phénomène le plus lent.**

V.2.2 Comportement au voisinage de la surface

Pour ces implantations (10 et 50 keV), nous avons extrait des énergies de croissance des cavités inférieures à 1,65 eV. Malheureusement, dans ces différents cas, nous ne possédons que peu de points expérimentaux nécessaires à la détermination de l'énergie d'activation. Le cas le plus fiable est celui obtenu à 50 keV avec une dose de 5.10^{16} He.cm^{-2}, dont on extrait une énergie de 0,86 ± 0,2 eV. Cette énergie est assez proche de celle de 0,5 eV rapportée par V. Raineri[10] et J. Grisolia[11], après une implantation dans le même domaine d'énergie.

En regardant les courbes de désorption de l'hélium, pour des énergies d'implantation de l'ordre de 50 keV, on se rend compte que la désorption est très rapide.(Figure 9, §IV.2.1). Ces cavités vont alors croître en échangeant essentiellement des lacunes. En conséquence, on peut associer à cette croissance par échange de lacunes une énergie d'activation de l'ordre de 0,86 eV. Rappelons cependant que l'énergie rapportée par V. Raineri et J. Grisolia concernait une croissance de cavités vides d'hélium. Cette énergie concernait donc essentiellement une croissance par échange de lacunes.

A ces profondeurs d'implantation (100 et 350 nm), les cavités croissent essentiellement par échange de lacunes.

V.2.3 Modèles de croissance déduits de ces résultats

De ces résultats, on peut proposer un modèle de croissance à deux régimes :

- <u>Un régime lent</u> : Lorsque la croissance des cavités se fait en présence d'hélium, elle est limitée par la diffusion de l'hélium. L'énergie d'activation de ce phénomène est de l'ordre de 1,65 eV. On parlera alors de régime lent en présence d'hélium.
- <u>Un régime rapide</u> : Après l'exo-diffusion de l'hélium, la croissance des cavités n'est plus gouvernée que par l'échange de lacunes. Cette croissance par échange de lacunes aurait une énergie d'activation d'environ 0,86 eV. On peut donc parler, ici, d'une croissance relativement rapide.

Dans l'analyse qui suit, nous considérons la mono-couche comme étant l'étape finale de l'évolution de la bande de cavités, contrairement à la bande de cavités qui est un stade intermédiaire.

Application à notre étude :

Pour les implantations à 10, 50 et 1550 keV avec une concentration maximale d'hélium équivalente (soit 1,45 ; 2,83 et 5.10^{16} He.cm^{-2}, pour les trois énergies respectivement), les conclusions suivantes peuvent être proposées :

- Pour l'implantation en volume (1,55 MeV), la vitesse de désorption de l'hélium est faible. Il en résulte donc une croissance en régime lent.
- Dans le cas des implantations à 10 et 50 keV, la désorption est rapide. Les cavités vont croître essentiellement dans un milieu sans hélium donc elles ont une croissance en régime rapide. A 700°C, par exemple, on n'a plus qu'une mono-couche de cavités à 10 et 50 keV, alors qu'à 1,55 MeV on a encore une bande de cavités pour cette température.

De façon générale, on arrive à la mono-couche de cavités après un recuit à 700°C, pour des implantations à 10 et 50 keV, alors qu'avec une implantation à 1,55 MeV, un recuit à 900°C est nécessaire pour obtenir une mono-couche.

V.2.4 Les limites du modèle

Ce modèle trouve cependant sa limite lorsqu'on compare des implantations de même dose (5.10^{16} He.cm^{-2}) mais d'énergies différentes. De façon générale, quand on augmente la dose d'implantation, cela équivaut à augmenter les concentrations de lacunes et d'hélium. On obtient alors une zone de défauts avec des centres de nucléation plus homogènes, ce qui entraîne une croissance beaucoup plus lente des cavités. La comparaison entre 5.10^{16} et 10^{17} à 1,55 MeV après un recuit à 900°C illustre bien cette différence de croissance. En effet, à 10^{17} comparativement à 5.10^{16} He.cm^{-2}, on a une distribution en taille des sites de nucléation plus homogène. On vérifie bien, alors, que la croissance est moins rapide dans le cas de l'implantation à 10^{17} He.cm^{-2} car la zone des cavités ne se réduit pas à une mono-couche pour un recuit de 900°C pendant une heure.

En comparant les trois énergies avec des doses de 5.10^{16} He.cm^{-2}, on est dans une situation où les concentrations maximales de lacunes et d'hélium, à 10 et 50 keV, sont considérablement supérieures à celles trouvées dans le cas de l'implantation à 1,55 MeV. Dans les deux premiers cas, les distributions de sites sont plus homogènes donc la croissance des cavités est moins rapide. En effet, après un recuit à 900°C, on a encore une bande de

cavités pour les énergies faibles et déjà une mono-couche à 1,55 MeV, cela illustre bien les différences de vitesse de croissance, à cette température, pour ces énergies.

Le facteur important dans la croissance par O.R. est la distribution initiale des centres de nucléation : plus elle est homogène et moins la croissance est rapide.

V.3 Le facettage des cavités

La morphologie d'équilibre est l'un des points les plus importants dans la compréhension de la croissance des cavités. De nombreuses études ont été réalisées sur ce sujet[12,13,14]. Dans ces études, tous les auteurs sont d'accord pour conclure que normalement après une heure de recuit, les cavités ont atteint leur forme d'équilibre à cette température (pour des recuits dont la température est supérieure à 400°C).

Nous avons constaté que les facettages les plus importants apparaissent pour les cavités les plus volumineuses. En effet, les cavités dont le diamètre est supérieur à 20 nm présentent de larges facettes suivant des familles de plans. Dans nos échantillons, les principaux plans de facettage sont parallèles à la surface. Ce sont donc les familles de plans (111). Beaucoup d'auteurs ont également constaté que les principaux plans de facettage dans le silicium sont les plans (111). Les autres familles de plans répertoriés sont les (100), (110) et (311). La forme d'équilibre est donc un décatétraèdre. Cette forme géométrique est la même que celle obtenue par la construction de Wulff[15], qui est basée sur la minimisation des énergies surfaciques. De cette construction, on peut connaître les surfaces les plus stables dans le silicium : ces surfaces sont par ordre décroissant : (111), (100), (311) et (110).

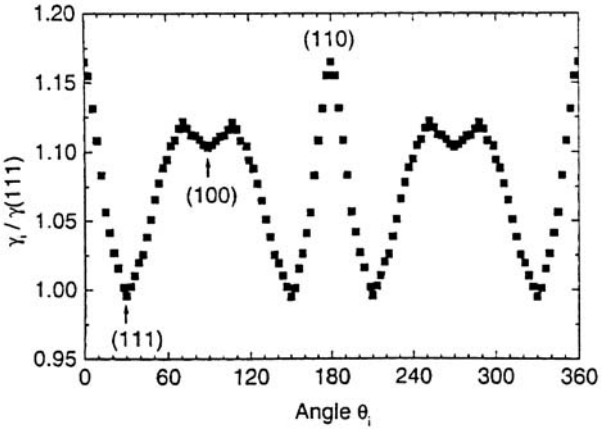

Figure V-5 : Diagramme de Wulff dans le silicium.

On peut donc présumer que les plans les plus larges des cavités facettées seront les plans d'énergie plus faible. C'est ce que nous avons vérifié pour nos échantillons avec les **plans (111), qui sont bien les facettes les plus larges.**

Sur la Figure V-6, nous avons représenté, pour chaque énergie, un diagramme du facettage en fonction de la température et de la dose. Pour faire ce diagramme, nous devons donc définir quels sont nos critères du facettage. Dans le diagramme ci-dessous, nous avons étiqueté par le terme :

- facettée : les bandes de cavités qui sont composées majoritairement de cavités facettées,
- peu facettée : les bandes de cavités où seulement quelques cavités sont facettées,
- pas facettée : les bandes de cavités qui se composent seulement de cavités non facettées (les cavités sphériques ou quasi-sphériques) ou les cas indéterminés.

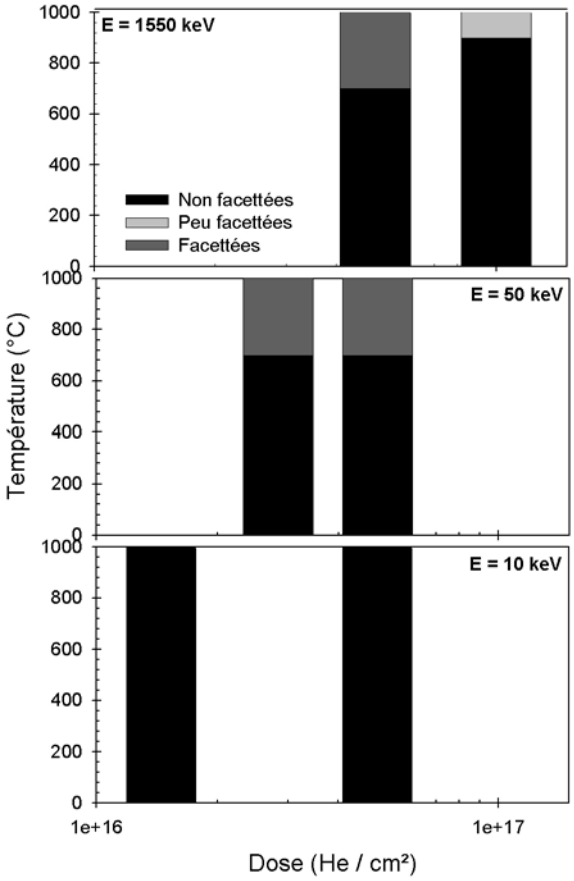

Figure V-6 : Diagramme de facettage des cavités.

Avec l'aide de ce diagramme, nous avons isolé les paramètres favorisant le facettage des cavités :

- La taille des cavités : dans tous les cas où nous avons mesuré **un diamètre pour les cavités supérieur à 20 nm**, nous avons constaté que **les cavités étaient facettées**. Il faut cependant remarquer que dans certains cas, nous obtenons des cavités facettées pour des diamètres inférieurs à 20 nm. Toutes les implantations à 50 keV et 1,55 MeV sont facettées après un recuit supérieur ou égal à 700°C.
- La profondeur d'implantation : **Dans le cas des implantations à 10 keV** (bande de cavités à 100 nm), **nous n'avons pas constaté de facettage** et ceci quelque soit la température du recuit. Pour des implantations à 20 keV et après un recuit à 900°C, Cerofolini[16] a obtenu des cavités avec un facettage déjà peu accentué. Comme nous avons pu le constater précédemment, pour les

implantations à 50 et 1550 keV et après un recuit supérieur ou égal à 700°C, les cavités sont facettées aux doses utilisées.

- La température du recuit : on n'a pas constaté de facettage pour des **températures inférieures à 700°C** .

La présence d'hélium pendant la croissance ne semble pas être déterminante dans la facettage des cavités, contrairement à ce qui a été rapporté par Follstaedt et al[17]. On peut noter que les facettages obtenus à 50 keV sont sensiblement différents de ceux à 1,55 MeV. Pour ce dernier, les cavités ont deux larges facettes et ont des formes donc plus allongées alors qu'à 50 keV, les faces sont plus régulières. Il faut noter que la croissance à 50 keV se fait dans un environnement sans hélium, ce qui n'est pas le cas à 1,55 MeV. Les formes allongées des cavités obtenues à 1,55 MeV peuvent être reliées à la présence d'hélium.

Dans cette étude pour des implantations à 10 keV, nous n'obtenons pas de facettage des cavités. Le fait qu'il n'y ait pas de cavités facettées à 10 keV vient d'abord du fait que le diamètre des cavités est inférieur à 20 nm. On peut également émettre l'hypothèse que plus nous sommes près de la surface et moins les cavités se facettent.

De façon générale, il est assez difficile de trancher sur les paramètres influençant le facettage des cavités. Des investigations supplémentaires sont à réaliser.

[1] G. Konac, S. Kalbitzer, Ch. Klatt, D. Niemann, R. Stoll, Nucl. Instr. Meth. B136-138 (1998) 159-165.

[2] J.H. Evans, draft paper, 22 February 2002.

[3] I.M. Lifshitz, V.V. Slyosov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.

[4] C. Wagner, Z. Elektrochem 65 (1961) 581.

[5] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Les editions de Physique (1985).

[6] A.Van Wierenlingen, N. Warmoltz, Physica 22 (1956) 849.

[7] P. Jung, Nucl. Instr. Meth. B91 (1994) 362.

[8] M.Atalo, M.J. Puska, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 46 (1992) 12806.

[9] P.S. Plekanov, U.M. Gösele, T.Y. Tan, J. Appl. Phys., Vol.84**,** No 2, 718-726 (1998).

[10] V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo and S.U. Campisano, J. Appl. Phys., Vol.78**,** No 6, 3727-3735 (1995).

[11] J. Grisolia, F. Cristiano, G. Ben Assayag and A. Claverie, **********

[12] D.J. Eaglesham, A.E. White, D.C. Jacobson, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1646.

[13] J.C. Heyraud, J.J. Metois, Surf. Sci. 128 (1983) 334.

[14] C. Herring, in Structure and Properties of Solid Surfaces, edited by R.G. Gomer and C.S. Smith (Univ. of Chicago Press, Chicago, IL, 1953).

[15] G. Wulff, Z. Kristallogr. Mineral 34 (1901) 449.

[16] G.F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, Materials Science and Engineering, 27 (2000) 1-52.

[17] D.M. Follstaedt, S.M. Myers, H.J. Stein, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 279 (1993) 105.

Conclusion

La principale motivation de cette thèse a été de trouver un mécanisme global de la croissance des cavités induites par des implantations d'hélium. Afin d'établir un lien entre les conditions d'implantation et la morphologie des cavités obtenues après recuit, nous avons réalisé plusieurs types d'implantations, avec des énergies comprises entre 10 et 1550 keV. Le premier type d'implantation consistait à garder la valeur du maximum du pic de concentration d'hélium égale quelle que soit l'énergie d'implantation. L'autre gardait la dose d'implantation constante.

Dans cette étude, nous avons pu mettre en évidence le rôle des acteurs de la croissance des cavités tels que les lacunes, l'hélium et la proximité de la surface. Nous avons identifié le rôle de chacun d'entre eux pour chaque énergie et ainsi proposer un modèle de formation de la croissance des cavités.

La formation des précurseurs des cavités

Tout d'abord nous avons montré que la formation des cavités a lieu dans la zone où les lacunes sont générées. Contrairement à ce qui est implicitement admis dans la littérature, les cavités ne se forment pas dans la zone d'implantation de l'hélium. Nous pouvons donc dire que les complexes lacunaires stables (V_n), créés pendant l'implantation, vont servir de site aux précurseurs des cavités. L'hélium, pendant les premiers instants du recuit, va diffuser vers ces complexes pour en former d'autres plus stables de la forme (V_nHe_m). Ces derniers sont les précurseurs des cavités.

La croissance des cavités

L'Ostwald Ripening étant majoritaire pour des recuits d'une température inférieure à 900°C, notre modèle de croissance est issu de ce mécanisme. Ce modèle, qui a été élaboré à partir de nos résultats, différencie deux types de croissance des cavités :

<u>Modèle de croissance en régime lent</u> : Dans cette étude, c'est le cas de la croissance des cavités induites par des implantations à 1,55 MeV. L'énergie d'activation de cette croissance est de 1,65 eV. Dans ce cas, nous sommes en présence d'hélium et la croissance se fait par échange à la fois de lacunes et d'hélium. L'hélium, avec une énergie de dépiégeage de 1,7 eV, est l'élément limitant. Nous parlons d'un régime lent lorsque la croissance se fait en présence d'hélium.

Modèle de croissance en régime rapide : Nous considérons que les cavités créées par des implantations à 10 et 50 keV croissent en utilisant ce modèle. A ces profondeurs d'implantation (100 et 350 nm), l'hélium désorbe vite et la croissance des cavités se fait principalement en son absence. Les cavités vont alors croître essentiellement en échangeant des lacunes. Nous trouvons des énergies d'activation de croissance nettement inférieures à 1,65 eV pour ces implantations. Nous n'avons pas pu déterminer cette énergie avec précision mais nos résultats indiquent qu'elle est de l'ordre de 0,86 eV. Nous parlons de régime rapide pour une croissance des cavités vides d'hélium.

Cependant, il existe des limites à ce modèle. Lorsque nous nous plaçons dans des conditions d'implantation particulières, c'est à dire dans le cas de très fortes doses, nous ne pouvons plus appliquer notre modèle. Comme nous augmentons la dose, nous générons plus de lacunes et d'hélium, ce qui a pour conséquence de créer une zone de défauts avec des centres de nucléation plus homogène. Nous observons alors un ralentissement de la croissance des cavités par rapport à des doses d'implantation inférieures. Ceci montre qu'un des facteurs important de la croissance par Ostwald Ripening est la distribution des centres de nucléation : plus ils sont homogènes et moins la croissance des cavités est rapide.

Le facettage des cavités

Le principe même de la croissance par Oswald Ripening consiste à diminuer l'énergie interfaciale du système de cavités. De même, en utilisant les plans les moins énergétiques dans le silicium, le facettage des cavités contribue à diminuer cette énergie. On constate alors, lorsque nous sommes dans les derniers stades de la croissance, que les cavités atteignent une forme d'équilibre présentant des facettes. Les facettes les plus larges que nous avons observées s'orientent suivant des familles de plans (111). Ces plans sont ceux qui possèdent l'énergie surfacique la plus faible dans le silicium. Le facettage intervient préférentiellement sur des cavités de diamètre supérieur à 20 nm et après des recuits supérieurs à 700°C.

On peut noter que pour les implantations à 10 keV, nous ne constatons pas de facettage et ceci quelle que soit la température du recuit. Cependant, dans la littérature, il a été rapporté que de légers facettages apparaissaient pour des implantations à 20 keV après un recuit à 900°C.

De même, nous avons constaté le facettage de toutes les cavités dans le cas d'implantation à 50 keV après des recuits supérieurs à 700°C. Le facettage apparaît alors que le diamètre des cavités est inférieur à 20 nm.

Il reste donc de nombreuses investigations à réaliser afin de comprendre quels sont les mécanismes impliqués dans le facettage.

De façon générale, ce travail a montré que les mécanismes gouvernant la croissance des cavités sont complexes. En effet, au cours de ce travail exploratoire, bon nombre de problèmes ont été soulevés. Il faudra donc leur apporté une attention particulière afin d'extraire tous les paramètres influençant la formation et la croissance des cavités. Une meilleure compréhension de ces mécanismes permettra alors l'optimisation des procédés de fabrication des applications qui en découlent comme le gettering.