HAL
open science

SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES SOUS FAISCEAU D'IONS

My-Anh Nguyen

To cite this version:

My-Anh Nguyen. SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES SOUS FAISCEAU D'IONS. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT : . tel-00525840

HAL Id: tel-00525840

https://theses.hal.science/tel-00525840v1

Submitted on 12 Oct 2010

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.

ORSAY
N° ordre : 9574

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée par
My Anh NGUYEN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI D'ORSAY
Spécialité Physique

SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES SOUS FAISCEAU D'IONS

Soutenue le 14 octobre 2009 devant la Commission d'examen :

O. STEPHAN	Présidente
M-F. BEAUFORT	Rapporteur
V. BORODIN	Rapporteur
M-O. RUAULT	Directrice de thèse
F. FORTUNA	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Le travail dans ce mémoire a été effectué au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, CSNSM (IN2P3-CNRS), laboratoire situé sur le campus de l'Université Paris-Sud XI, Orsay.
Je remercie les directeurs du CSNSM : M. Hubert Flocard (l'ancien directeur) et M. Gabriel Chardin de m'avoir accueillie dans le laboratoire.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Marie-Odile Ruault, ma directrice de thèse qui a forgé mon esprit scientifique avec l'exigence et la patience nécessaires pour l'aboutissement de ce travail. Elle m'a appris à analyser très rigoureusement les résultats de microscopie électronique. Elle a été très disponible pour les corrections de langue de mon mémoire. Les nombreuses discussions que j'ai eues avec elle m'ont toujours appris et m'ont fait progresser, depuis ma méconnaissance de débutante dans l'explication des phénomènes physiques jusqu'à l'application de la théorie dans l'interprétation des résultats. Je ne saurais trop la remercier d'avoir également partagé les moments difficiles, les découragements, mais aussi les instants heureux.

Je suis également très reconnaissante à mon autre directeur de thèse, Franck Fortuna, de m'avoir fait confiance en me permettant de poursuivre mes travaux. Il a dirigé une partie de ce travail (la synthèse des nanostructures métalliques). Ses grandes compétences techniques et scientifiques m'ont toujours permis de faire avancer les expériences, d'éclaircir les interprétations et la présentation des résultats. Par ses remarques, il a fait progresser mon français et ma capacité à exprimer mes idées.

Je tiens à remercier particulièrement Mme Odile Stéphan pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie les rapporteurs de ce travail : Mme Marie-France Beaufort (directrice de Recherche au CNRS, PHYMAT, Poitiers), ainsi que M. Vladimir Borodin (leader du sous-groupe de méthodes analytiques à l'Institut Kurchatov, Russie).

Je souhaite remercier Mme Odile Kaïtasov, grâce à qui la réalisation des expériences d'implantation s'est faite dans des conditions très favorables, ainsi que les utilisations du microscopie électronique. Odile a été un important soutien moral tout au long de travail.

J'adresse mes sincères remerciements à l'équipe de Mark Kirk sur l'IVEM Facility à Argonne National Laboratory (US) qui, grâce à une collaboration bilatérale ANL/CNRS, a permis une expérience en MET in–situ d'implantation d'ions cobalt qui donna des résultats préliminaires précieux. Mes plus sincères remerciements à l'équipe du CSNSM sur la plateforme JANNuS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation) qui m'a permis de mener une deuxième expérience de MET in–situ dans la suite de celle de l'ANL.

Je voudrais également remercier Harry Bernas qui m'a donné des conseils précieux et des sourires bien ouverts pour m'encourager. Il m'a également envoyé de bons documents, utiles pour l'avancée de mes travaux expérimentaux.

Je n'oublie pas mon gentil collègue de l'équipe, Erwan Oliviero, pour ses précieuses compétences dans les techniques de microscopie électronique, ses grandes connaissances scientifiques et sa disponibilité (il écoute attentivement et comprend toujours mes paroles).

Et aussi Olivier Plantevin, un très gentil ami et collègue de bureau, qui m'a supportée pendant ces années. Je voudrais le remercier pour ses éclaircissements d'expressions scientifiques.

Je voudrais adresser mes remerciements particuliers à Laurent Delbecq, Claire Boukari, Cyril Bachelet, Sylvain Henry, Jérémy Moeyaert pour leur gentillesse et leur compétence dans la réalisation des implantations. Ces membres de l'équipe Sémiramis ont tendu des oreilles attentives et compréhensives et ont essayé de corriger mot à mot mes paroles.

Je suis très reconnaissante à Brigitte Décamps de m'avoir aidée à observer mes premières bulles par MET Tecnai F20 au Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CNRS, Vitry-sur-Seine), avec qui j'ai également appris à la fois des aspects techniques et théoriques de la microscopie électronique. Je remercie Alex Broniatowski pour les discussions, encouragements et bons conseils. J'ai partagé des moments sympathiques avec mon voisin de bureau.

Un grand merci également à Sophie Collin pour son aide chaleureuse et ses conseils lors de la préparation des échantillons pour le MET (les échantillons sont préparés par « la méthode de Sophie »), à Frédérico Garrido qui m'a aidée à faire les recuits conventionnels, et à Dominique Ledu qui a réparé mon tripode d'amincissement (parfois bloqué en raison de l'oxydation).

Je tiens à remercier Serge, Yaasiin, Giancarlo,… pour leur aide et leur sympathie lors des expériences sur le MET Philips CM30 au LSI (Ecole Polytechnique). Mes grands remercies à Cédric Villebasse (IEF, Orsay) et Kamel Merghem (LPN, Palaiseau) qui m'ont apprise à faire les recuits rapides avec les fours ADDAX et AET.

Je tiens à exprimer mon grand merci à toute l'équipe administrative du CSNSM (Annie, Michèle, Kim Hoang, Réjane, Elisabeth,…) ainsi qu'à Claudine et Alain pour leur accueil chaleureux.Un grand merci à Bernard Merlant ainsi que le groupe informatique, et Pascal Pariset, avec qui j'ai imprimé les posters pour les conférences.

Je remercie tous les membres du groupe Sémiramis du CSNSM, dont la liste est trop longue pour être citée, avec lesquels j'ai passé des moments sympathiques de bonne humeur.

Je tiens à remercier l'ensemble des thésards : Enrique, Sandra, Xavier, Youri, Olivier, Mai Hoa, Nga,…pour des moments agréables d'amitié ; ainsi que les post-docs : Hervé Cruguel, qui a souvent entraîné ma prononciation du français et Robert Drese, qui était toujours de bonne humeur.

Enfin, un grand merci bien particulier à ma famille au Vietnam (en particulier mon frère, ma sœur et mes parents) qui m'a encouragée à distance pour passer les durs moments de tristesse. Et je n'oublie pas mes amis en France (amis vietnamiens et internationaux) pour leur amitié, leur optimisme ainsi que leur bonne humeur.

Octobre 2009.

SOMMAIRE

Plan général :

(se reporter au début des chapitres pour les plans détaillés)

	Pages
INTRODUCTION	**3**
I - RAPPELS DE BASE	**5**
I.1 Rappel des effets de l'implantation ionique	*7*
I.2 Structures et propriétés du silicium et des précipités de disiliciures	*12*
I.3 Rappel des processus de germination - croissance	*23*
I.4 Germination-croissance de nanostructures dans le silicium par implantation ionique	*40*
II - FORMATION DE NANOSTRUCTURES DANS LE SILICIUM PAR IMPLANTATION IONIQUE : ETAT DE L'ART	**47**
II.1 Rappels sur les cavités et défauts étendus obtenus par implantation d'ions hélium	*49*
II.2 Piégeage d'atomes métalliques par les cavités	*64*
II.3 Conclusion	*71*
III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	**73**
III.1 Implantation ionique	*75*
III.2 Traitements thermiques	*80*
III.3 Techniques de préparation des échantillons pour la microscopie électronique	*81*
III.4 Technique d'observation en Microscopie Electronique par Transmission (MET)	*83*
IV - (NANO)BULLES/CAVITÉS DANS LE SILICIUM PARTIE 1 : ***INFLUENCE DE L'ENERGIE D'IMPLANTATION***	**89**
IV.1 Introduction	*91*
IV.2 Bulles/cavités obtenues par implantation d'hélium à différentes énergies	*92*
IV.3 Synthèse et discussion	*112*
V - (NANO)BULLES/CAVITÉS DANS LE SILICIUM PARTIE 2 : ***INFLUENCE DE LA DURÉE ET DU MODE DE RECUIT SUR LA FORMATION DES (NANO)CAVITÉS***	**117**
V.1 Introduction	*119*
V.2 Recuit conventionnel de 8'	*120*
V.3 Recuits rapides (RTA) à 800°C	*122*
V.4 Synthèse et Discussion	*127*

Pages

VI – (NANO)BULLES/CAVITÉS DANS LE SILICIUM **131**

PARTIE 3 : ***INFLUENCE DU COMPORTEMENT DE He SUR LA CROISSANCE DES (NANO)CAVITÉS***

VI.1 Evaluation de la perte d'atomes d'hélium au cours des recuits *133*

VI.2 Discussion sur l'évolution des cavités pendant les recuits *141*

VI.3 Conclusion *146*

VII – GERMINATION-CROISSANCE DE PRECIPITES METALLIQUES PAR IMPLANTATION, EN PRESENCE DE (NANO)CAVITES **149**

VII.1. Introduction *151*

VII.2 Implantation de cobalt dans du silicium massif à 650°C *151*

VII.3 Implantation de Co sur des coupes transverses contenant des (nano)cavités *164*

VII.4 Synthèse sur les disiliciures de cobalt *173*

VII.5 Conclusion *176*

CONCLUSION *177*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES *179*

INTRODUCTION

Dans l'industrie des semiconducteurs, la quête permanente de nouvelles propriétés, (optiques, magnétiques, mécaniques) conduit à la synthèse de systèmes de plus en plus complexes et souvent métastables. L'implantation ionique est un outil de choix pour la synthèse de ce type de système. Ce travail s'inscrit dans ce cadre et présente une approche originale de la synthèse par implantation ionique de nanostructures enterrées.
Cette synthèse comprend deux étapes : la première consiste à maîtriser la formation de nanocavités (par implantation de He) dans la matrice semi-conductrice et la seconde à utiliser les surfaces libres ainsi générées pour favoriser la croissance de siliciures en piégeant les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) liés à l'implantation, ou encore les éléments implantés.

Après avoir rappelé les principaux mécanismes de germination croissance en phase solide, en tenant compte des travaux antérieurs, nous détaillerons les différentes étapes de cette synthèse. Sur le plan expérimental, la synthèse des échantillons se fera via les techniques classiques d'implantation et de recuit. Nos observations s'appuieront sur la microscopie électronique conventionnelle.
Une originalité de ce travail est d'aborder les aspects dynamiques grâce à un couplage microscope implanteur, qui permet d'étudier la synthèse in situ.

La maitrise de la première étape implique le contrôle de la distribution en taille, de la densité et de la localisation des nanocavités. A travers la variation des paramètres expérimentaux tels que l'énergie d'implantation de l'hélium (50keV-1,5MeV), la température (800°C) ou encore le temps de recuit (30 ''- 60'), cette thèse présente une étude détaillée de la formation des cavités, nanocavités et de leur interdépendance.

Cette étude nous a permis de distinguer les mécanismes de croissance prépondérant et d'optimiser la distribution des nanocavités.

La deuxième étape a été abordée dans le cas du cobalt Nous présentons, dans le dernier chapitre, les types de croissance obtenus, et mettrons en évidence le rôle des cavités et nanocavités. Nous présenterons une analyse de ces résultats qui ouvre des perspectives d'application en terme d'ingénierie des défauts.

I - RAPPELS DE BASE

Plan du chapitre :

Page

I.1 Rappel des effets de l'implantation ionique 7

I.2 Structures et propriétés du silicium et des précipités de disiliciures 12
I.2.1 Le Silicium 12
I.2.2 Les précipités de disiliciures de cobalt et de nickel 18
I.2.2.1 Propriétés du nickel et du cobalt dans Si 18
I.2.2.2 Précipités de $NiSi_2$ et $CoSi_2$ 21

I.3 Rappel des processus de germination – croissance 23
1.3.1 Formation de germes stables 23
I.3.1.1 Modèle analytique de la germination à l'équilibre thermo-dynamique 23
I.3.1.2 Modèles à l'échelle atomique de la germination hors équilibre thermodynamique 26
I.3.2 Stade de croissance pure 27
I.3.2.1 Croissance d'une structure isolée 27
I.3.2.1.1 Croissance limitée par la diffusion 27
I.3.2.1.2 Croissance limitée par la réaction à l'interface 28
I.3.2.2 Croissance des précipités par interactions mutuelles 29
I.3.2.2.1 Croissance par mûrissement d'Ostwald 29
1.3.2.2.2 Mûrissement d'Ostwald appliqué aux cavités sphériques 33
I.3.2.2.3 Migration Coalescence 38
I.3.2.3 Croissance dans un système ouvert 39
I.3.2.3.1 Mûrissement d'Ostwald 39
I.3.2.3.2 Migration Coalescence 40

I.4 Germination-croissance de nanostructures dans le silicium par implantation ionique 40
1.4.1 Modèle de germination de bulles d'hélium 40
1.4.2 Mécanisme de germination croissance de nanoprécipités de disiliciures 41
I.4.3 Mécanisme de germination croissance de nanoprécipités par piégeage d'impuretés métalliques dans des cavités 43

Le travail de cette thèse est centré sur la germination-croissance sous faisceau d'ions par condensation de phases dans le silicium (nanobulles et nanoprécipités).
L'implantation ionique est l'interaction d'un faisceau de particules énergétiques avec une cible. Elle induit des modifications de structure et de composition dans un système hors équilibre. Pour rendre compte de l'évolution d'un tel système, nous allons d'abord rappeler les phénomènes de base de l'implantation (les événements qui ont lieu lors du trajet de l'ion dans la matrice) en concluant sur le cas particulier des défauts créés par des atomes d'hélium, de cobalt et de nickel dans Si pour la gamme d'énergie utilisée lors de nos expériences.
Nous rappellerons alors, en deuxième partie les propriétés des systèmes mis en jeu lors de cette étude (notamment Si et les disiliciures de Ni et Co) avant d'aborder succinctement, en troisième partie les différents modèles développés pour la formation de germes stables et leur croissance ultérieure.
Dans une quatrième partie nous donnerons l'état de l'art dans le cas de la création et croissance de bulles par implantation de He ainsi que de nanoprécipités par implantation de Ni et Co.
Enfin dans une cinquième et dernière partie, nous ferons le point sur les résultats connus quand à l'interaction entre des bulles/cavités et des atomes métalliques.

I.1 Rappel des effets de l'implantation ionique

Sous un faisceau de particules énergétiques, de multiples collisions se produisent dans la matrice sur le trajet des ions incidents : collisions entre la particule incidente et les atomes de la cible (chocs primaires) induisant le déplacement d'atomes de la cible qui à leur tour, s'ils ont assez d'énergie, provoqueront des collisions dans la cible (chocs secondaires). Le processus élémentaire des phénomènes d'implantation est donc l'interaction entre particules au cours d'un choc binaire. L'implantation des ions sur le matériau crée des défauts ponctuels (lacune, auto-interstitiel, substitutionnel,…) qui peuvent se combiner pour former des structures de défauts complexes. Ces défauts créés sont associés à deux types d'interaction de deux processus différents : (i) l'interaction entre les ions et atomes de la cible (perte d'énergie nucléaire : $(dE/dx)_n$), (ii) l'interaction entre les ions et des électrons de la cible (perte électronique : $(dE/dx)_c$).

Pour les ions lourds à moyenne énergie (de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de keV), le ralentissement nucléaire prédomine que ce soit dans un métal ou un semiconducteur. Plus ces ions sont légers et rapides, plus les pertes électroniques deviennent importantes.

Ralentissement nucléaire: Pendant le choc nucléaire, un ion incident transfère une fraction de son énergie cinétique (U) à l'atome de la cible. L'ion incident doit avoir une énergie cinétique plus grande que l'énergie nécessaire pour déplacer un atome de la cible E_d qui est spécifique pour chaque matériau :

i) Si $U/E_d < 1$, l'ion implanté ne déplace aucun atome de la matrice. Il est stoppé à une distance proportionnelle à son énergie d'incidence, et forme ainsi un défaut interstitiel à cet endroit. On peut dit qu'il perd son énergie cinétique par vibration du réseau.

ii) Si $U/E_d \geq 1$, l'ion implanté déplace l'atome de son site en créant une paire de Frenkel (paire lacune – interstitiel). Selon la distance à laquelle l'atome est déplacé, le défaut sera stable ou se recombinera spontanément. Dans le cas d'une paire de Frenkel peu dissociée, sous l'effet des contraintes autour de l'interstitiel, celui - ci reviendra dans son site et la paire de Frenkel se guérira spontanément (Figure I.1).

S'il y a recombinaison (c'est à dire $E_d < U < U_{stable}$, où U_{stable} correspond à l'énergie nécessaire pour la paire de Frenkel soit assez dissociée pour être stable), ce n'est pas toujours l'atome initialement percuté qui viendra annihiler la lacune. Certaines recombinaisons annihilent les défauts ponctuels, mais n'élimine pas le mélange par substitution si les atomes de la cible ne sont pas de nature identique. La Figure I.1 montre que si la liaison entre l'atome rose est plus stable avec l'atome blanc cerclé de noir qu'avec l'atome bleu qui subit la première collision, la probabilité de la recombinaison dans le cas B va en être augmentée.

Enfin, si une paire de Frenkel est créée au voisinage d'une autre, stable et déjà existante, les champs de contraintes et les volumes de recombinaison associés à chacun d'entre elles peuvent se recouvrir, et induire des recombinaisons.

Notons qu'un mécanisme de focalisation (création de crowdion) permet un éloignement important de l'interstitiel (Figure I.2).

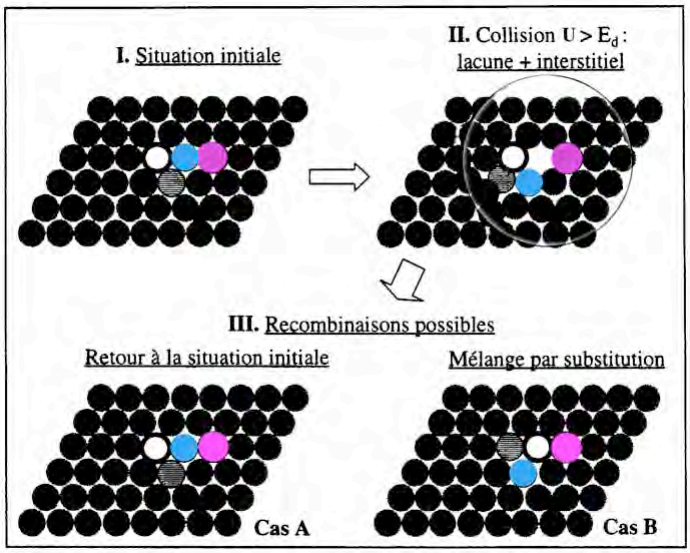


Figure I.1 : *Exemples de recombinaisons possibles d'une paire Frenkel créée lors d'un choc primaire d'énergie $U > E_d$ avec l'atome bleu (atome qui subit la collision primaire avec l'ion en rose). Le grand cercle noir représente le volume de recombinaison spontanée (d'après [Devolder 2000]).*

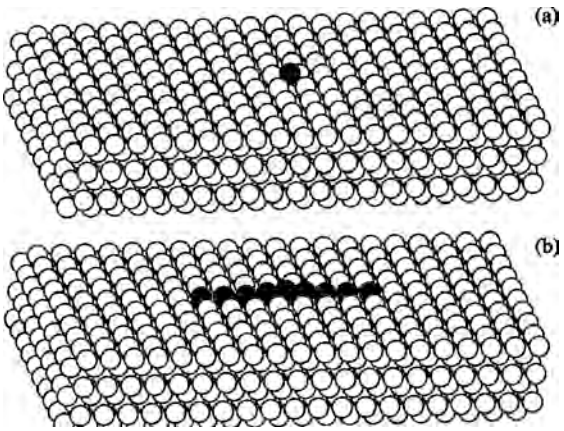


Figure I.2 : *Exemple d'une structure de surface de crowdion : (a) La configuration initiale ; (b) L'atome noir en position interstitielle transfère son énergie dans une chaîne focalisée le long de [110], ce qui entraîne un interstitiel loin de la lacune initiale (d'après [Xiao et al. 2004]).*

iii) Si $U/E_d >> 1$, un atome de la cible, éjecté de son site par l'atome primaire, peut déplacer à son tour des atomes voisins et donc engendrer d'autres collisions avec les autres atomes de la matrice. Un seul ion incident peut déplacer de nombreux atomes par suite de nombreuses collisions nucléaires : ce phénomène est dénommé cascade de collisions. Les collisions induisant la création de défauts interstitiels et lacunaires continuent jusqu'à ce que les atomes en mouvement aient une énergie inférieure à E_d (Figure I.3).

Notons qu'en fin de parcours de l'ion incident, les distances entre les chocs avec les atomes de la matrice sont de plus en plus courtes. Donc pour une implantation donnée, le point d'endommagement maximal se situera à une profondeur légèrement plus faible que le pic de distribution des atomes implantés. Le décalage entre la distribution des ions restant dans la matrice et des défauts créés sera d'autant plus grand que la masse de l'ion sera légère et l'énergie de l'ion sera importante (Figure I.4).

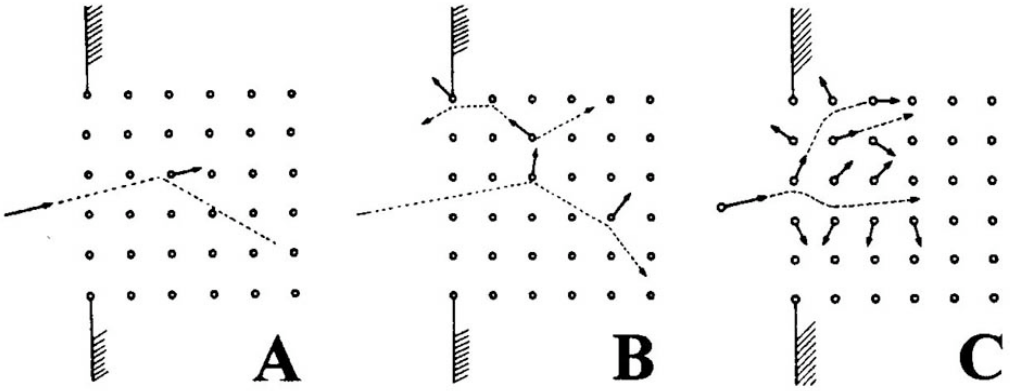


Figure I.3 : *Cascade de collisions. (A) : Pas de collision secondaire (pas de cascade) ; (B) Cascade « linéaire » : cascade peu dense où les collisions se font avec des atomes immobiles. (C) Pointe thermique : cascade dense (d'après [Devolder 2000]).*

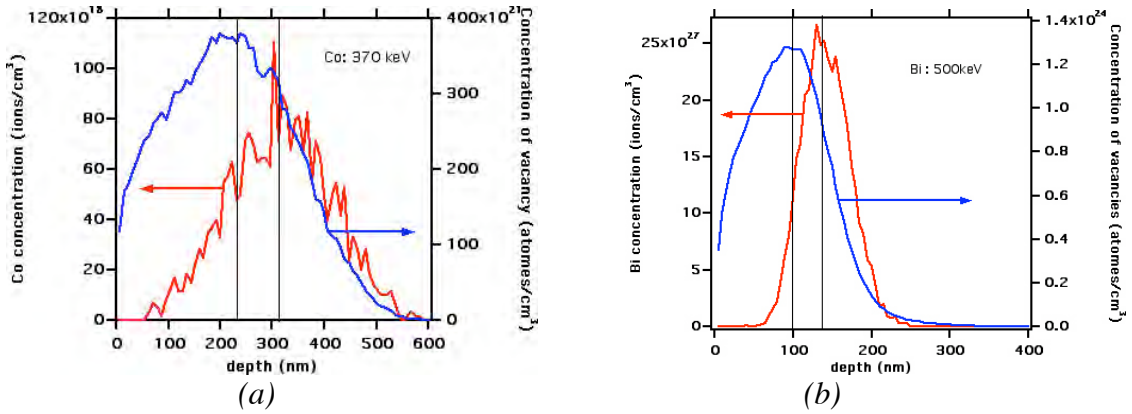


Figure I.4 : *Répartition en profondeur (calculée par TRIM [Ziegler et al. 1985 et 2008] des ions implantés et défauts (lacunes) générés par des implantations ioniques pour la même dose de 2.10^{15} atomes/cm^3 : (a) Co à 370 keV, le décalage indiqué par les deux verticales de deux pics est d'environs 100 nm ; (b) Bi à 500 keV, le décalage est d'environs 40 nm.*

Ralentissement électronique :

Au cours de son trajet, l'ion peut perdre son énergie dans des collisions inélastiques avec les atomes, en provoquant l'excitation de leur cortège électronique ou leur ionisation.

Rappelons que si on suppose ces deux types de collisions indépendantes, la perte d'énergie totale par unité de parcours traversée (dE/dx), caractérisée par un pouvoir d'arrêt total du projectile s'écrit [Lindhard 1954]:

$$\frac{dE}{dx} = (\frac{dE}{dx})_n + (\frac{dE}{dx})_e \qquad \text{(I.1)}$$

Où : $(\frac{dE}{dx})_n$ représente une perte d'énergie nucléaire, caractérisée par un pouvoir d'arrêt nucléaire.

$(\frac{dE}{dx})_e$ représente une perte d'énergie électronique, caractérisée par un pouvoir d'arrête électronique.

Son énergie moyenne, à une profondeur x donnée, dans le matériau cible est telle que :

$$E(x) = E_0 - \int_0^x (\frac{dE}{dx})dx \qquad \text{(I.2)}$$

E_0 représente l'énergie initiale de l'ion.

Chacun de deux types d'interactions est prédominant dans un domaine bien particulier selon les valeurs de l'énergie de l'ion incident et de sa masse atomique. La Figure I.5 donne la forme générale du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident.

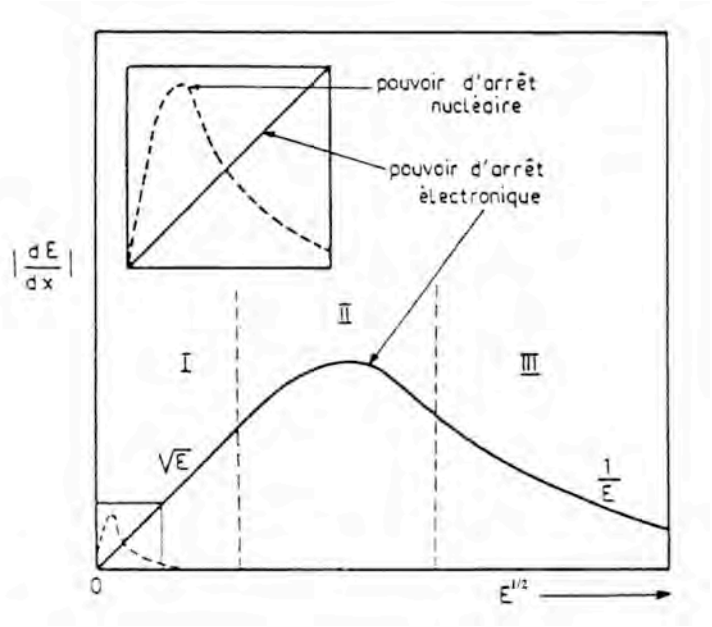


Figure I.5 : *Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident tiré de [Duguay 2006] d'après [Ryssel et al. 1986].*

Cette courbe permet de définir trois zones :

- Zone I (basse énergie) : cette région correspond à un rôle important du ralentissement nucléaire. Sa contribution est d'autant plus grande que l'ion est lourd. Dans ce domaine, le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie incidente.
- Zone II (énergies intermédiaires) : dans cette région, le ralentissement électronique domine. Celui-ci passe par un maximum, ce qui correspond au fait qu'à ces vitesses, l'interpénétration et le temps d'interaction entre les deux nuages électroniques (du projectile et d'un atome cible) sont optimaux.
- Zone III (hautes énergies) : Dans cette zone, dite de Bethe-Bloch, les pertes nucléaires sont totalement négligeables et le pouvoir d'arrêt électronique décroît en 1/E à mesure que l'énergie augmente.

Cas de l'implantation d'ions de moyenne énergie dans le silicium

- Pendant l'implantation d'hélium, comme ces ions sont très légers, leur ralentissement électronique est fort dans Si pour une énergie implantée supérieure à 100 keV. Les pertes électroniques sont d'autant plus importantes que l'énergie est élevée.

- Les collisions élastiques sont les effets dominants, dans les cibles de Si implantées par des ions de masse ≥ 24 lors d'implantation à basse ou moyenne énergie [Morehead 1970]. Pour le Si, il est admis que la cascade de déplacements se termine quand l'énergie transmise est inférieure à E_d = 15 eV (énergie seuil). Les cascades de déplacements mettent en jeu des défauts ponctuels ainsi que des amas de type interstitiel et lacunaire, directement formés à l'intérieur d'une cascade selon la masse de l'ion incident. Malgré les recombinaisons directes des défauts ponctuels dans la cascade, la nature semiconductrice de Si et la mobilité des lacunes et self-interstitiels à la température ambiante (voir § 1.2 ci-dessous), la formation de liaisons pendantes pendant l'irradiation entraine un taux non négligeable de la stabilisation métastable des défauts créés. On aboutit à une amorphisation du matériau même pour des masses relativement basses de l'ion incident. L'état de contrainte des zones"amorphes" obtenues dépend de la masse de l'ion [Bernas et al. 1992].
Dans le cas des masses relativement basses, la densité de cascades de déplacements est peu élevée et la probabilité de formation d'un amas de défauts directement à l'intérieur d'une cascade individuelle est faible. Des zones amorphes non contraintes apparaissent alors après recouvrement de cascades (e.g. ceci a été observé entre autre par Waddell et al. 1982 ou Narayan et al. 1984 pour une auto-implantation de Si de quelques centaines de keV). Pour un ion lourd (tel que Bi à 200 keV), la densité d'énergie déposée dans les cascades est importante. Il a été montré que des amas amorphes contraints se forment directement dans une cascade individuelle de déplacements (e.g. formée par un seul ion) [Ruault et al. 1984]. Ces auteurs ont montré aussi qu'il se forme un nuage de défauts dont une partie se stabilise dans la cascade et qui, par recouvrement successifs des cascades atteindront un niveau seuil pour la formation de zones amorphes relaxées dans le silicium [Ruault et al. 1983].
En augmentant la température d'implantation, le taux de recombinaison lacune – interstitiel devient important par rapport à leur création et la sursaturation de défauts nécessaire à la formation de zones amorphes n'est pas atteinte. Les résultats de l'implantation à chaud montrent que l'amorphisation peut être évitée au dessus d'une température critique qui dépend notamment de la masse de l'ion. Pour l'implantation de Co^+ dans le Si pour des doses $\geq 10^{14}$ ions/cm^2, la température

du substrat Si devra être supérieure à 250°C pour que l'amorphisation n'ait pas lieu [Radermacher et al. 1990].

En dehors des défauts créés, l'implantation d'ions métalliques (Co, Ni) entraîne une précipitation. Les stades de germination-croissance (ou les premiers stades de la précipitation) seront discutés au § 1.4.2.

Avant d'aborder les différents mécanismes qui interviennent pendant la germination- croissance des bulles ou des précipités de disiliciures dans le silicium pendant l'implantation ou un post recuit, nous allons rappeler les principales caractéristiques structurales et thermodynamiques du système.

I.2 Structures et propriétés du silicium et des précipités de disiliciures

Dans une première partie, nous donnerons un bref rappel des propriétés structurales du matériau (silicium) dont nous nous sommes servis dans ce travail de thèse. Ensuite nous rappellerons les propriétés des deux disiliciures (de nickel et cobalt) dont nous avons suivi la précipitation au cours de ce travail.

I.2.1 Le Silicium

Le Silicium, à l'état solide, peut exister sous deux formes. L'une qui est stable et ordonnée consiste en un arrangement périodique des atomes, c'est la phase cristalline. L'autre dite amorphe est désordonnée et métastable. Sa température de fusion est d'environ 1420°C et la phase liquide obtenue a la propriété d'être métallique contrairement aux phases solides dont les liaisons sont covalentes.

Le silicium cristallise dans la structure cubique de type diamant qui est représenté Figure I.6. Cette structure peut être décrite comme la superposition de 2 réseaux de Bravais cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre de 1/4 de la diagonale du cube. Dans le cas du silicium seuls 4 sites tétragonaux sur les 8 possibles sont occupés. Le motif élémentaire contient alors 8 atomes, chaque atome ayant 4 plus proches voisins et 12 seconds plus proches voisins. Le paramètre de maille du silicium est égal à 0,5431 nm.

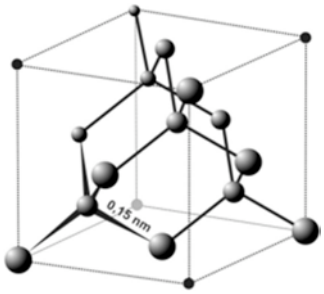


Figure I.6 : *Maille élémentaire d'un cristal de type diamant.*

La présence de défauts ponctuels détruit localement la périodicité. Ces défauts ponctuels mettent en jeu une ou quelques positions atomiques : (i) la lacune, où un atome manque ; (ii) l'interstitiel ou auto-interstitiel, où un atome supplémentaire ou atome de silicium s'intercale quelque part dans le cristal ; (iii) l'atome substitutionnel, où l'atome qui devrait se trouver dans un certain site est remplacé par un atome d'un autre type.

Du point de vue de la diffusion, la migration d'atomes exige la présence de défauts, le plus souvent ponctuels. Ces défauts diffusent très rapidement et peuvent soit s'associer soit s'annihiler. Donc tout autre défaut complexe se construira à partir de ces deux défauts élémentaires (ex : bilacunes, agrégats ou boucles de dislocation). Les deux principales propriétés des défauts ponctuels qui nous intéressent plus particulièrement dans l'étude de la diffusion, sont leur concentration à l'équilibre et leur vitesse de migration dans le silicium. L'énergie de formation d'un défaut ponctuel va nous donner une estimation de la concentration du défaut à l'équilibre thermodynamique. L'énergie de migration permet de calculer le coefficient de diffusion. Nous allons par conséquent faire un récapitulatif des valeurs publiées dans la littérature.

- *Concentration à l'équilibre :*

Selon la thermodynamique statistique, pour une température donnée différente de 0 K, il existe une concentration non nulle de défauts ponctuels en équilibre thermodynamique. Cette configuration reflète le fait que le cristal est dans un état qui minimise son énergie libre de Gibbs.

D'après les résultats issus de la thermodynamique, la concentration à l'équilibre d'un défaut ponctuel X peut s'exprimer [Swalin 1962], [Lannoo et al. 1981] :

$$[X]^{eq} = C_{X_0} \exp(-\frac{\Delta G_X^f}{kT}) \qquad \text{(I.3)}$$

Où : $\Delta G_X^f = \Delta H_X^f - T\Delta S_X^f$ (I.4)

On en déduit :

$$[X]^{eq} = \theta_X C_{Si} \exp(\frac{\Delta S_X^f}{k}) \exp(-\frac{\Delta H_X^f}{kT}) \qquad \text{(I.5)}$$

Où ΔG_X^f est l'enthalpie libre de formation du défaut X, appelée aussi énergie de formation du défaut ; C_{Si} est le nombre de sites disponibles dans le réseau cristallin du silicium ; H_X^f est l'enthalpie de formation du défaut X, correspondant à l'énergie nécessaire pour enlever le défaut et le replacer à la surface. S_X^f est l'entropie de désordre associée à la vibration du réseau et non à la configuration du défaut. θ_X est le nombre de degrés de liberté du défaut dans le site cristallin.

Il existe deux voies distinctes pour évaluer l'énergie de formation de la lacune neutre (dont l'enthalpie de formation ΔH_V^f est la somme de l'énergie de formation ΔG_V^f et de son entropie de formation $T\Delta S_V^f$: $\Delta H_V^f = \Delta G_V^f + T\Delta S_V^f$). La première consiste à utiliser les calculs ab initio, la deuxième méthode obtient les valeurs par des expériences en appliquant des techniques de caractérisation de défauts, directes ou indirectes, comme les méthodes EPR (la résonance paramagnétique des électrons), PAS (positron annihilation spectroscopy) et ENDOR (Electron-Nuclear Double Resonance).
D'après l'équation (I.4), l'estimation de l'énergie de formation ΔG_X^f du défaut X exige à la fois la connaissance de son entropie de formation notée ΔS_X^f et enthalpie de formation ΔH_X^f. Les enthalpies de formation des défauts simples dans le silicium, sont en général des paramètres très mal connus. Le Tableau I.1 est un récapitulatif des résultats obtenus par ces différentes méthodes :

Les modèles théoriques mènent à des solutions substantiellement différentes selon les hypothèses de départ. Et on note que quasiment aucune enthalpie de formation n'a pu être mesurée

expérimentalement. C'est pour ça que les valeurs déterminées par la théorie sont employées pour calculer les énergies de formation des lacunes ΔG_V^f .

ΔG_V^f expérimental (eV)	ΔG_V^f théorique (eV)	Références
2,0		[Bracht 1994]
3,6 ± 0,2 eV		[Dannnefaer 1986]
3,6 ± 0,5 eV		[Watkins 1964]
	2,5	[Sinno 1996]
	3,5 eV	[Kelly 1992]
	3,7 eV	[Zhu 1995]
	3,97	[Colombo 1996]
	4,0	[Estreicher 2000]
	4,1 eV	[Blöchl 1993]
	4,11	[Wang 1991]

Tableau I.1 : *Valeurs des énergies de formation de la lacune issues de calculs théoriques ou de résultats expérimentaux.*

Dans le Tableau I.1 nous rassemblons les énergies de formation des lacunes dans le silicium avec ΔG_V^f les valeurs des entropies de formation de la lacune ΔS_V^f extraites de la littérature et de travaux théoriques. Elles sont évaluées entre 1,6 et 6 eV [Sinno 1996] ou 2,46 eV [Maroudas 1993]).

Ces énergies de formation sont globalement comprises entre 3,5 eV et 3,7 eV. Cependant, les estimations de la concentration à l'équilibre de la lacune dans le silicium sont dispersées. Cette concentration est une fonction qui suit une simple loi d'Arrhenius (Figure I. 7).

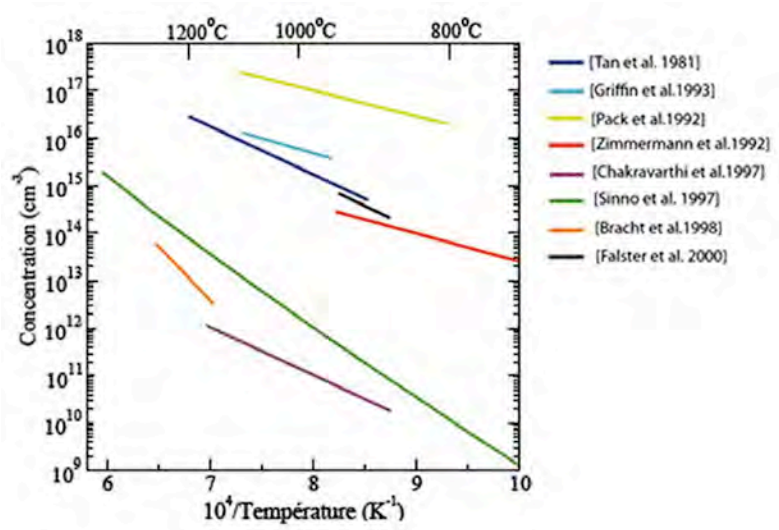


Figure I.7 : *Estimation de la concentration à l'équilibre des lacunes dans le silicium (d'après [Pichler 2002]).*

Dans le cas de l'auto-interstitiel de silicium, cela se complique car nous devons considérer une énergie de formation pour chacune des multiples configurations possibles (toutes les configurations stables sont reportées ci-dessous) (Figure I.8).

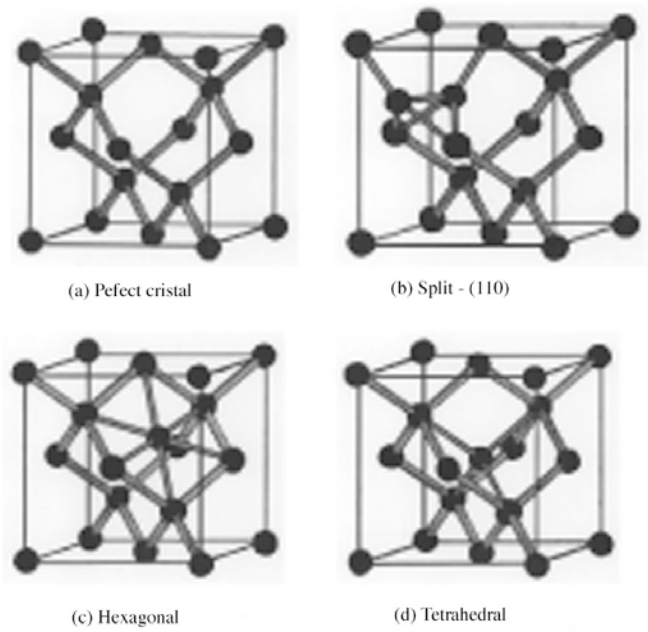


Figure I.8 : *(a) Structure du cristal parfait de silicium. - Différentes configurations d'un auto- interstitiel : (b) interstitiel dissocié (dumbell) selon la direction [110]; (c) en position hexagonale ; (d) en position tétragonale [Needs et al. 1999].*

En général, on distingue qualitativement deux groupes de configurations. D'abord les configurations pour l'interstitiel dissocié (dumbell) (Figure I.8$_b$), où l'atome de silicium est inséré dans une des liaisons atomiques déjà existantes, ce qui a pour effet d'induire une plus forte contrainte et donc une plus large relaxation des atomes voisins. Pour les configurations hexagonales et tétragonales, l'auto-interstitiel est situé dans une région à faible densité électronique et donc a de plus faibles interactions avec les autres atomes du cristal. La relaxation induite sur les autres atomes voisins n'est que marginale et est due le plus souvent au transfert de charge entre l'interstitiel et les différentes liaisons.
Les valeurs des énergies de formation des auto-interstitiels évaluées par la méthode de l'approximation du gradient généralisé GGA [Needs et al. 1999], en tenant compte des différentes configurations, sont représentées dans le Tableau I.2. Ce sont des calculs théoriques. L'approximation GGA est connue pour donner de meilleurs résultats que la méthode de l'approximation de densité locale (LDA).
On rappelle que, pour la première approximation de densité locale LDA ou LSDA (si on tient compte du spin) [Vosko et al. 1980], l'énergie d'échange – corrélation en chaque point de l'espace est remplacée par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, ayant la même densité au point considéré. Malgré les succès de cette approximation, des expressions tenant compte des variations de la densité électronique au voisinage du point considéré ont été développées, telle que l'approximation de type gradient généralisé (GGA), améliorant généralement l'accord avec les données expérimentales [Parr et al. 1989], [Perdew 1986], [Becke 1993].

Type	E^f (eV)
Dissocié <110>	3,84
Hexagonal	3,80
Tétragonal	4,07
Dissocié <100>	4,98

Tableau I.2 : *Valeurs des énergies de formation des auto-interstitiels issues des calculs théoriques Needs et al. 1999.*

Les valeurs obtenues par Needs et al. reflètent globalement les autres valeurs que l'on peut trouver dans la littérature. Ils estiment également une énergie de formation pour l'auto-interstitiel dans sa configuration la plus stable à 3,8 – 3,9 eV.

- *Migration des défauts :*

D'un point de vue général, lorsqu'un défaut migre d'un site stable vers un autre site stable équivalent, il doit franchir une barrière énergétique notée ΔG_m. L'enthalpie libre de Gibbs (G) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (situation d'équilibre thermodynamique). A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence proche de la fréquence de Debye du cristal. Ce déplacement s'accompagne d'une déformation du réseau cristallin et donc d'une augmentation de G. Cependant, les observations expérimentales pour des échantillons du Si montrent les auto-interstitiels sont très mobiles même à des températures cryogéniques. Cette migration est souvent décrite comme athermique et ne met pas en jeu de barrière énergétique [Watkins 1997], [Bourgoin et al. 1972].

En effet, dans le Si, les interstitiels sont mobiles au dessus de 4 K. La mobilité des lacunes apparaît à partir de 100 K. A l'ambiante, ces défauts ponctuels sont instables et se recombinent ou forment des amas de défauts. Les coefficients sont trouvés par des expériences qui sont faites en fonction de la température jusqu'à des températures proches du point de fusion. C'est ce qui permet d'obtenir la courbe d'Arrhenius. Ils sont appelés les coefficients d'autodiffusion D qui suivent une loi d'Arrhenius :

$$D^{SD} = D_0^{SD} \exp(-\frac{H_a^{SD}}{kT}) \qquad \text{(I.6)}$$

Avec une enthalpie d'activation H_a^{SD} estimée dans l'intervalle 4 – 5 eV. La signification physique de D_0^{SD} comprend aussi bien l'effet du terme entropique ou tout autre effet non identifiable [Blöchl et al. 1993].

Comme les atomes de silicium diffusent via les défauts ponctuels, le coefficient d'auto-diffusion sera la somme de deux contributions D_V *et* D_I représentant respectivement chacun des mécanismes lacunaires et interstitiels [Pandey 1986]:

$$D^{SD} = D_V^{SD} + D_I^{SD} = (\frac{\Phi_V}{C_{Si}})D_V C_V^{eq} + (\frac{\Phi_I}{C_{Si}})D_I C_I^{eq} \qquad \text{(I.7)}$$

Où: Φ_I et Φ_V représentent les facteurs de corrélation. Un facteur de corrélation unitaire correspond à un déplacement aléatoire. Dans le Si, Φ_V est égal à 0,5. Bracht en 2000 estime, par ajustement sur des données expérimentales, que $\Phi_I = 0{,}73$. Nous considérons que la contribution correspondant à l'échange mutuel, (c.à.d lorsque deux atomes du réseau échangent leurs positions) est négligeable.

Chacune des contributions peut s'écrire séparément :

$$D_V^{SD} = (\frac{D_V C_V^{eq}}{C_{V_0}}) = D_{V_0} \exp(-\frac{E^m + E^f}{kT}) \quad \text{(I.8)}$$

$$D_I^{SD} = (\frac{D_I C_I^{eq}}{C_{I_0}}) = D_{I_0} \exp(-\frac{E^m + E^f}{kT}) \quad \text{(I.9)}$$

Dans la formulation des coefficients $D_X^{SD}(D_V^{SD}, D_I^{SD})$, les termes d'énergie de migration E^m et d'énergie de formation E^f se trouvent dans le même terme exponentiel. Ils ne pourront pas, par conséquent, être différenciés. Donc, on voit que l'étude de l'auto-diffusion nous apporte seulement des informations sur le produit $D_X C_X^{eq}$.

Pour étudier l'auto-diffusion dans le Si, on utilise certaines méthodes (méthodes de traceur radioactif) combinées avec des techniques de caractérisation (techniques SIMS), permettant de suivre précisément l'espèce diffusante. On retrouve sur la Figure I.9 et dans le Tableau correspondant, les résultats obtenus par ces différentes méthodes de caractérisation. Le coefficient d'auto-diffusion a pu être déterminé pour un domaine de température entre 855 – 1388°C.

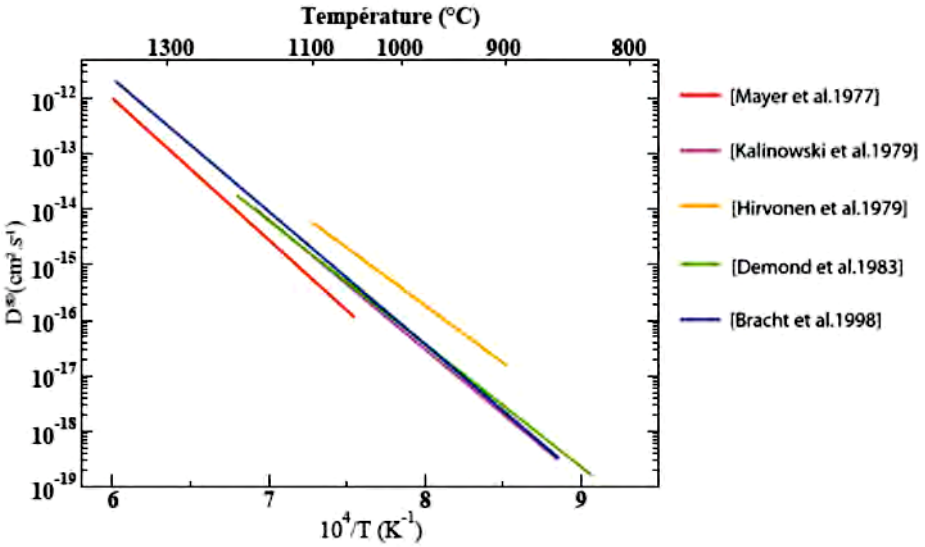


Figure I.9 : *Coefficients d'auto-diffusion du silicium issus de la littérature.*

Nous donnons dans le tableau suivant (Tableau I.3) les équations du coefficient de diffusion D correspondantes aux courbes de la figure I.9

D^{SD} ($cm^2.s^{-1}$)	Ref.
530 exp (-4,75eV/kT)	[Bracht et al. 1998]
21 exp (-4,4eV/kT)	[Demond et al. 1983]
6 exp (-4,1eV/kT)	[Hirvonen et al. 1979]
165 exp (-4,65eV/kT)	[Kalinowski et al. 1979]
2040 exp (-5,05eV/kT)	[Mayer et al. 1977]

Tableau I.3 : *Les équations des coefficients de diffusion obtenues issus de la littérature.*

Ces résultats, issus de différentes méthodes de caractérisation, donnent pour le coefficient d'auto-diffusion du silicium une énergie d'activation comprise entre 4,5 et 5,0 eV.

I.2.2 Les précipités de disiliciures de cobalt et de nickel

Nous commencerons ce paragraphe par un bref rappel des caractéristiques de ces métaux de transition pour comprendre leurs processus de précipitation dans le silicium.

I.2.2.1 Propriétés du nickel et du cobalt dans Si

La limite de solubilité et la diffusion du Nickel :

La solubilité est définie, à une température donnée, comme la concentration maximale à l'équilibre thermique pour laquelle le métal M peut exister en tant qu'élément dissous dans la matrice de silicium.

Les valeurs numériques obtenues par les méthodes expérimentales (Neutron Activation Analysis (NAA) et les techniques diverses) de la limite de solubilité du nickel montraient une grande diversité selon les auteurs [Aalberts et al. 1962], [Yamagushi et al. 1963], [Tokumaru 1963], [Bakhadyrkhanov et al. 1976], [Bonzel 1967] et [Hansen et al. 1958]. Cependant, dans les années 80, leurs valeurs ont été confirmées par les mesures expérimentales de Weber.1983. Ce dernier a réalisé les mesures dans certaines gammes de températures, représentées sur la Figure I.10 en combinant la mesure par EPR (Electron Paramagnetic Resonance) et l'analyse par NAA.
La solution solide semble en équilibre avec une phase liquide à des températures supérieures à 993°C et avec une phase $NiSi_2$ à des températures inférieures [Leroy 1986].

Les coefficients de diffusion des métaux interstitiels varient en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp(\frac{-Q_M}{kT}) \qquad \text{(I.10)}$$

Où D_0(cm^2/s) est le facteur pré-exponentiel, Q_M(eV) est la barrière de migration ou appelé l'énergie d'activation de la diffusion. Les résultats expérimentaux des coefficients de diffusion et des solubilités en fonction de la température sont donnés dans le Tableau I.4.

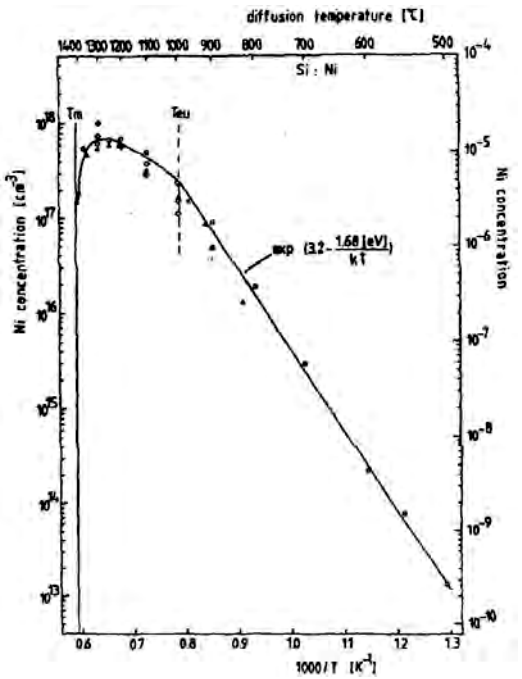


Figure I.10 : *Solubilité du nickel dans le silicium (d'après des mesures par Neutron Activation Analysis (NAA) et par radiotraceur [Weber 1983]).*

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm^2/s)	Solubilité limite (cm^{-3})	Quantité de solution (cm^{-2})
650	$5{,}4.\ 10^{-6}$	$7.\ 10^{14}$	$2{,}5.\ 10^{13}$
800	$1{,}2.\ 10^{-5}$	$1{,}9.\ 10^{16}$	$6{,}7.\ 10^{14}$
1000	$2{,}8.\ 10^{-5}$	$2{,}4.\ 10^{17}$	$8{,}5.\ 10^{15}$

Tableau I.4 : *Les coefficients de diffusion et la solubilité limite du nickel dans le silicium pour les températures variées et les quantités de solution correspondantes sous les conditions d'équilibre dans la plaquette de Si d'épaisseur de 350 µm [Weber 1983].*

Concernant la longueur de diffusion, nous avons une expression de celle-ci qui est liée au coefficient de diffusion (*D*) de l'impureté et à la durée de diffusion (*t*) par la relation :

$$L = \sqrt{Dt} \qquad \text{(I.11)}$$

Par exemple, pour une température de 650°C, la longueur de diffusion du nickel est de l'ordre du millimètre pour une durée de chauffage de 20 minutes.

La limite de solubilité et la diffusion du Cobalt **:**

Les valeurs de solubilité en fonction de la température, sont montrées sur la Figure I.11. A des températures inférieures à 1260°C, on est en présence d'une phase solide de Si. Bien sûr, au dessus. de cette température on est dans une phase liquide.

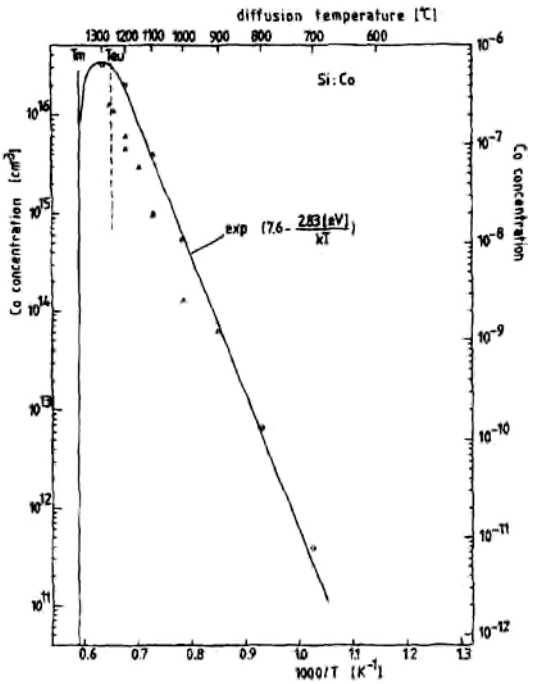


Figure I.11 : *Solubilité du cobalt dans le silicium, résultats de la mesure par NAA et par radiotracer [Weber 1983].*

Co diffuse très rapidement en sites interstitiels dans le silicium. Les coefficients de diffusion du Co sont fonction de la température selon (I.10) et suivent donc une loi d'Arrhénius. Ils sont représentés avec les autres métaux de transition sur la Figure I. 12.

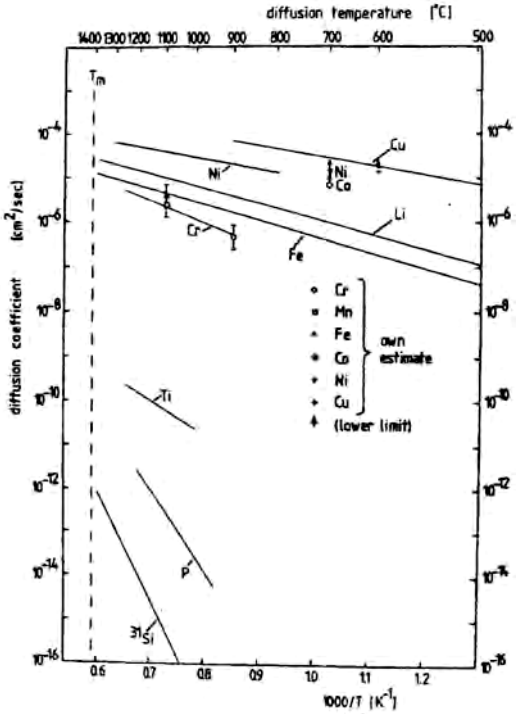


Figure I.12 : *La dépendance du coefficient de la diffusion en température des métaux de transition 3d [Weber 1983].*

Néanmoins, peu de données sont disponibles sur la diffusion du cobalt qui sans a doute un comportement voisin du Fer. La diffusion de ce dernier se faisant par déplacement rapide des ions interstitiels qui peuvent se faire capturer par des lacunes [Leroy 1986].

I.2.2.2 Précipités de $NiSi_2$ et $CoSi_2$

Les phases $NiSi_2$ ou $CoSi_2$, de type CaF_2 sont des structures cubique à faces centrées de paramètre de maille 5,406 Å pour $NiSi_2$ et 5,376 Å pour $CoSi_2$. La maille du disiliciure occupe le même volume que les 8 atomes de silicium (le paramètre de maille du disiliciure est respectivement de 0,46% et 1,18 % plus petit que celui du Si égal à a_{Si}=5,41 Å). La densité du silicium est donc d'environ 0,46 % et 1,18% plus grande dans les précipités de $NiSi_2$ et $CoSi_2$ que dans du silicium pur.

Le groupe d'espace des disiliciures est $Fm\bar{3}m$ et le motif est constitué d'un atome de nickel/cobalt en (000) et de deux atomes de silicium en positions (1/4 1/4 1/4) et en (3/4 3/4 3/4) (Figure I.13).

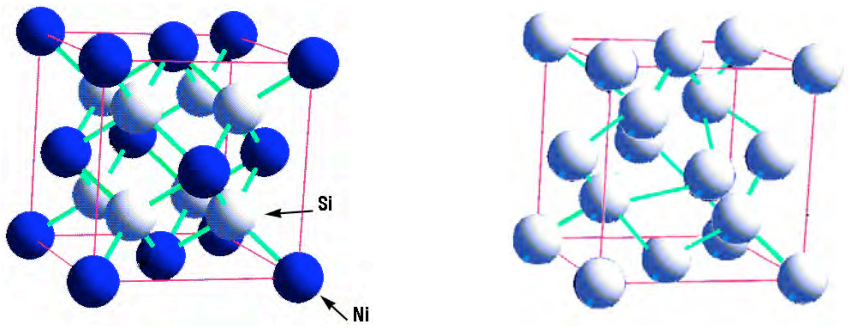


Figure I.13 : *(a) Structure de type CaF_2 ; (b) Structure du Si.*

La transformation de phase binaire qui se produit, à l'état solide dans Si est une réaction de précipitation.

On peut écrire la réaction de précipitation, par exemple pour Ni :

$Ni_i + 2Si \Leftrightarrow NiSi_2$ (i)

$Ni_S + Si_i + Si \Leftrightarrow NiSi_2$ (ii)

Les précipités s'épitaxient selon deux orientations :

- Pour l'orientation de type A, les mailles unitaires du $NiSi_2$ et du Si sont orientées dans le même sens, des précipités en épitaxie parfaite. Ils se présentent alors sous forme d'octaèdres dont chacune des faces est parallèle au plan (111) Si (Figure I.14).
- Pour l'orientation de type B, le cristal de $NiSi_2$ est tourné de 180° autour de l'axe (111) et entraine des précipités semicohérents (Figure I.15). Les précipités sont sous forme de plaquettes maclées dont le plan de base est (111).

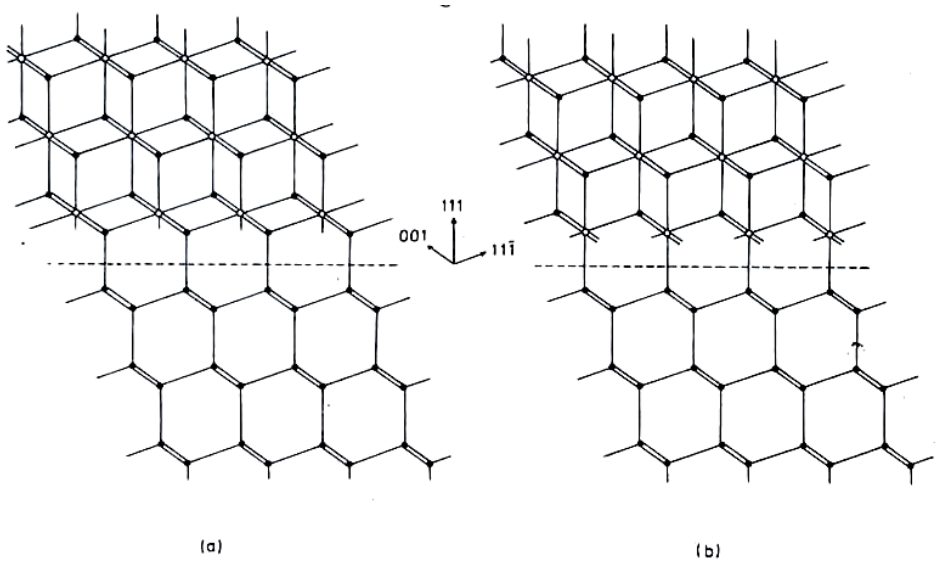


Figure I.14 : *Schéma d'une épitaxie de type A des précipités de $NiSi_2(CoSi_2)$ sur l'interface (111) de Si, en supposant que le silicium est partout de coordination tétraédrique. Les cercles représentent des atomes nickel et les disques noirs désignent les atomes de silicium ; la vue est suivant la direction* $\left[\bar{1}10\right]$ *[Cherns et al. 1982].*

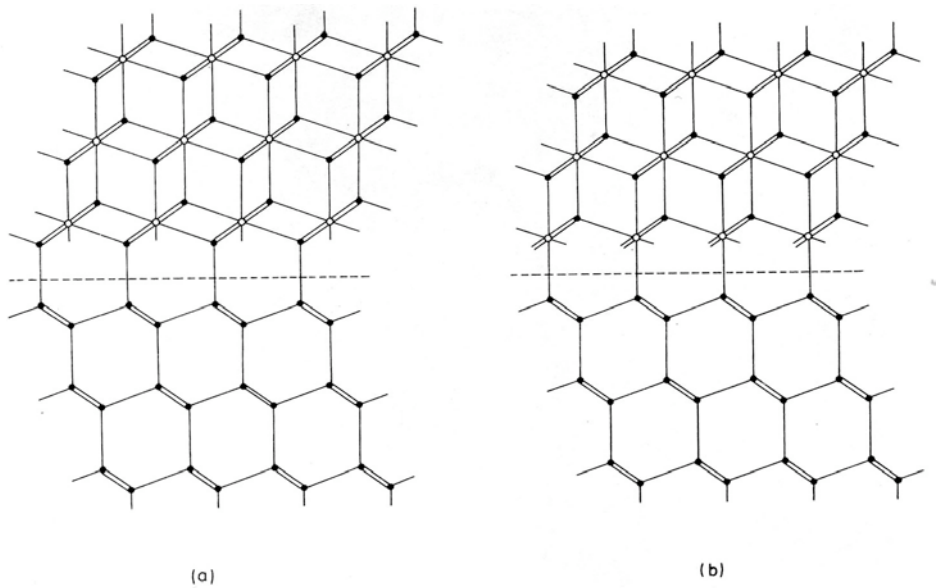


Figure I.15 : *Schéma de l'épitaxie de type B des précipités de $NiSi_2(CoSi_2)$ sur l'interface (111) de Si [Cherns et al. 1982].*

Caractérisation des précipités $CoSi_2$

A partir des travaux de Bulle –Lieuwma 1991, Mantl 1992, Palard 1997, nous représentons ici de façon un peu plus détaillée les caractéristiques cristallographiques des deux types de précipité $CoSi_2$ telle que : les formes, les relations d'épitaxie avec une matrice de silicium, la structure atomique des interfaces et ses implications sur la croissance des précipités.

Comme nous l'avons montré ci-dessus, les précipités de type A sont des octaèdres dont chacune des faces est parallèle au plan $\{111\}^{Si}$ (Figure I.14 et I.16$_a$). La projection des précipités A suivant une direction $<100>^{Si}$ qui est parallèle à $<100>^{CoSi_2}$ est un carré. Chaque côté du carré est parallèle à une direction $<110>^{Si}$.

Les précipités A sont cohérents. En raison de la différence de paramètre de maille entre les deux phases cristallines Si et $CoSi_2$, les deux réseaux sont contraints pour conserver la continuité des plans cristallins à travers l'interface précipité/matrice. L'homogénéité et la structure des faces de précipités A entraînent un mode de croissance isotrope et tridimensionnelle [Palard 1997].

Les précipités B sont des plaquettes ou des disques dont les faces larges sont parallèles à des plans $\{111\}^{Si}$ (Figure I.16$_b$). La projection des précipités B dans un plan {114}Si // $\{110\}^{CoSi_2}$ est un hexagone. Une partie des facettes latérales est parallèle à des directions $<112>^{Si}$.

Les précipités B ont les faces larges parallèles à $\{111\}^{Si}$, sont semi-cohérents. Le désaccord de maille entre les deux réseaux est compensé sur les faces larges par l'introduction de dislocation coin [Porter et al. 1987]. Les faces latérales sont non-cohérentes. La différence de maille est très importante sur ces surfaces latérales pour qu'il y ait continuité du réseau à travers l'interface précipité/matrice. La croissance s'effectue, préférentiellement, dans la direction <112> contenue dans le plan $\{111\}^{Si}$. La croissance est anisotrope et bidimensionnelle [Fichtner et al. 1991].

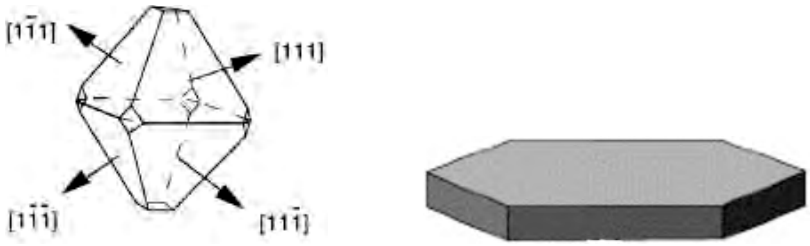


Figure I.16 : *Représentation schématique des deux types de précipités $CoSi_2$: (a) Un précipité A de forme octaédrique ; (b) Un précipité B en forme de disque.*

I.3 Rappel des processus de germination – croissance

Le but de cette partie est de rappeler les principales notions nécessaires à la compréhension des mécanismes de germination – croissance à partir d'une matrice sursaturée. Nous allons commencer par donner les conditions de formation des germes stables via la théorie classique (i.e. par un modèle analytique). Nous donnerons ensuite les différents mécanismes connus pour la croissance de ces germes.

I.3.1 Formation de germes stables

I.3.1.1 Modèle analytique de la germination à l'équilibre thermodynamique

Un système est dit à l'équilibre quand il est dans l'état le plus stable. Une conséquence importante des lois thermodynamiques classiques est qu'à température et pression constantes, un système

fermé (i.e. la masse et la composition du système sont fixes) sera en équilibre stable si les valeurs d'énergie libre de Gibbs sont les plus basses possibles.

La germination est le processus d'apparition et de croissance de germes d'une nouvelle phase dans la phase solide initiale. Ce processus n'est possible que s'il se traduit par un abaissement de l'énergie libre du système.

Considérons l'apparition de la phase β dans une solution solide AB de phase α sursaturée en élément d'alliage B.

Supposons un germe de n atomes et désignons par Δg la différence d'enthalpie libre moyenne, par atome, entre les phases β et α.

La variation de l'énergie libre de Gibbs résultant de la formation d'un germe peut être décrite [Porter et al.1993] :

$$\Delta G = V(\Delta G_S - \Delta G_V) + A\gamma \qquad \text{(I.12)}$$

Où les paramètres sont définis comme suit:

- V : volume du germe,
- A : surface de l'interface entre le germe et la phase mère,
- γ : énergie de surface par unité d'aire,
- ΔG_V : différence d'énergie libre entre la phase mère et la nouvelle phase par unité de volume,
- ΔG_S : énergie de contrainte liée au changement de volume lors de la transformation.

Former un germe conduit à une diminution de l'enthalpie libre de la quantité $n\Delta g$, avec, par convention, $\Delta g < 0$. Cependant, ce gain en énergie s'accompagne aussi d'une dépense en énergie du fait que le germe doit s'insérer dans la matrice. Il dépend de la surface du germe et de l'énergie superficielle γ du matériau hôte. Donc la formation d'un germe résulte de la compétition entre la force motrice de la précipitation, Δg, et la force motrice de croissance γ.

Si l'on suppose que γ est isotrope, la morphologie du germe sera sphérique, et donc son volume V sera égal à $\frac{4}{3}\pi r^3$ et son aire A égale à $4\pi r^2$ (où r est le rayon du germe).

Donc,

$$V = n\Omega = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad \text{(I.13)}$$

Où Ω est le volume occupé par un atome B dans la phase β (volume atomique). La variation de l'énergie s'écrira :

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3\Omega} r^3 \Delta g + 4\pi\gamma r^2 \qquad \text{(I.14)}$$

Cette variation est illustrée par la Figure I.17. Elle montre que l'énergie du germe atteint une valeur maximum pour $r = R_c$ avec :

$$R_c = \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} \qquad \text{(I.15)}$$

On considère que le système abaissera son énergie libre en dissolvant les germes, lorsqu'ils sont de tailles inférieures à R_c, alors que pour des tailles supérieures à R_c, l'énergie du système décroît lorsque le germe croît.

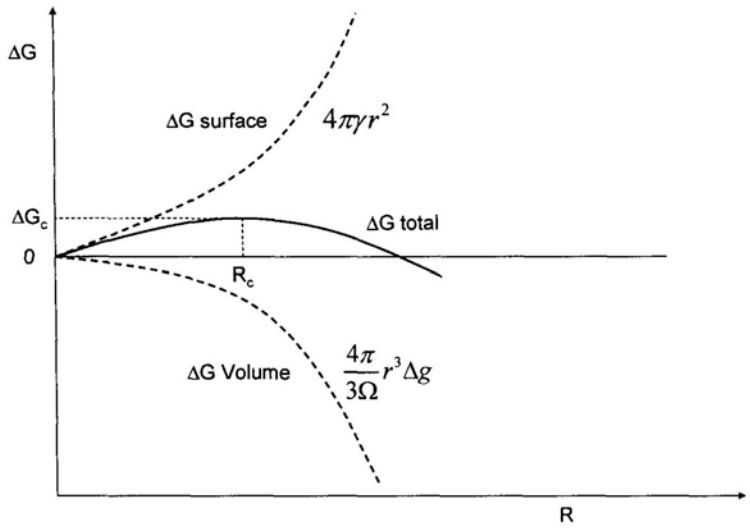


Figure I.17 : *Variation de l'énergie libre en fonction de la taille du germe dans le cas d'un germe homogène.*

La différenciation de l'équation (I.14) nous donne la taille critique du germe (I.15) et la valeur de l'énergie libre lui correspondant :

$$G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_S - \Delta G_V)^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\Omega^2 \gamma^3}{\Delta g^2} \qquad \text{(I.16)}$$

Le nombre de germes ayant la taille critique R_c est conditionné par les fluctuations d'ordre local ou de concentration. Ces fluctuations dépendent de la température et peuvent être décrites par une distribution de type Maxwell – Boltzmann. La concentration de germes ayant la taille critique R_c suit une loi dépendant de la température T, de la forme :

$$C^* = C_0 \exp(-\Delta G_c / kT) \qquad \text{(I.17)}$$

où C_0 est le nombre d'atomes en solution dans la phase mère par unité de volume.

Cas de la germination des bulles dans Si

La théorie de la germination des bulles/cavités dans Si s'appuie sur des méthodes analytiques à l'équilibre thermodynamique bien qu'une manière de former les germes des bulles/cavités dans Si est d'introduire dans le silicium des lacunes et des atomes de gaz tels H ou He et ceci, la plupart du temps, par des méthodes hors équilibre (e.g. trempe et immersion plasma, implantation de gaz

rares). Nous allons ici rappeler un des développements les plus récents de cette théorie. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux germes obtenus par la combinaison de lacunes-He :

Raineri et al. 1999 ont développé un modèle de germination des bulles dans le Si, à partir de la théorie de Christion 1965 pour la germination des bulles dans les métaux.

Considérons un cristal de silicium sursaturé en lacunes (soient C_V cette concentration en lacunes par unité volumique et C_V^{eq} la concentration des lacunes à l'équilibre thermodynamique). Le potentiel chimique d'un volume V du système sera alors augmenté de $((V/\Omega)\, k_B T \ln(C_V / C_V^{eq})$, où T est la température absolue et Ω le volume d'une lacune dans Si (soit $2.\ 10^{-23}\ cm^3$ [Raineri et al. 2000]).

Supposons une bulle sphérique de rayon R_V. Le nombre des lacunes piégées dans cette bulle est $4\pi R_V^3 / 3\Omega$. Donc la formation de cette bulle entraînera une variation de l'énergie libre de :

$$\Delta G_V = (4\pi R_V^2 \sigma) - (\frac{4\pi R_V^3}{3\Omega}) k_B T \ln(\frac{C_V}{C_V^{eq}}) \qquad \text{(I.18)}$$

où σ est la tension superficielle moyenne du silicium (soit 1,5 J.m^{-2} [Eaglesham et al. 1993]).

Cette énergie est égale à zéro pour $R_V = 0$, elle augmente jusqu'à une valeur maximale ΔG_V^* pour un rayon critique $R_V = R_V^*$ et ensuite diminue.
Le rayon critique est donc :

$$R_V^* = \frac{2\sigma\Omega}{k_B T \ln(\frac{C_V}{C_V^{eq}})} \qquad \text{(I.19)}$$

La concentration de lacunes à l'équilibre thermodynamique C_V^{eq} est donnée par :

$$C_V^{eq} = N \times e^{-E_V / k_B T} \qquad \text{(I.20)}$$

Où N est la densité atomique de silicium ($5.\ 10^{22}\ atomes/cm^3$) et E_V est l'énergie de diffusion d'une lacune ($3{,}65\ eV$) [Tang, 1997].

Si on tient compte de la présence d'atomes d'He qui créent une pression p à l'intérieur, alors ce rayon devient :

$$R_V^* = \frac{2\sigma\Omega}{k_B T \ln(\frac{C_V}{C_V^{eq}}) + \Omega p} \qquad \text{(I.21)}$$

On peut noter que la présence d'He à l'intérieur des bulles diminue la valeur du rayon seuil. Elle est favorable à la transformation des amas de lacunes de plus petite taille en cavités après un post-recuit.

I.3.1.2 Modèle à l'échelle atomique de la germination hors équilibre thermodynamique

Les germes de bulles/cavités peuvent globalement s'expliquer par des méthodes analytiques quelle que soit la manière d'obtention (en ou hors équilibre). Cependant, une méthode de simulation à

l'aide de calculs ab-initio de dynamique moléculaire permet de mieux comprendre la structure à l'échelle atomique des complexes He-lacunes. D'autre part, dans le cas de la formation de disiliciures hors équilibre (e.g. par implantation), une méthode analytique n'est pas suffisante pour expliquer les phénomènes de germination. Il faut alors utiliser des méthodes de cinétique à l'échelle atomique (code de type Monte-Carlo et calculs ab-initio pour les paramètres énergétiques non connus à injecter).
Nous développerons dans la quatrième partie les résultats obtenus par cette méthode pour la structure des germes des bulles ainsi que pour les germes des disiliciures de cobalt.

I.3.2 Stade de croissance pure

I.3.2.1 Croissance d'une structure isolée

Au-delà de l'étape de germination, les précipités grossissent par apport d'atomes de soluté présents dans la matrice. Donc, à partir de germes d'une matrice sursaturée en solutés, la croissance des précipités est gouvernée par le plus lent des deux processus :

(i) l'apport d'atomes de soluté par diffusion
(ii) l'agrégation des atomes de soluté au précipité (ou réaction d'interface).

Rappelons que cette sursaturation peut être obtenue dans un système ouvert (par apport continu du soluté) en ou hors équilibre thermodynamique.

I.3.2.1.1 Croissance limitée par la diffusion

Nous supposons d'abord que la diffusion est le processus le plus lent. Il s'établit autour de la particule précipitée un gradient de concentration : celle-ci est entourée d'une zone appauvrie (ou enrichie) si la phase β est riche (ou pauvre) en B. Soit c_β et c_α les concentrations par unité de volume en B du précipité β et de la matrice α à l'interface α/β. Notons que R est le rayon de l'interface, le bilan matière s'écrit :

$$(c_\beta - c_\alpha)dR = |J_B|dt \qquad \text{(I.22)}$$

avec :

$$J_B = -D(\nabla c_B)_R\,, \qquad \text{(I.23)}$$

le flux de soluté qui traverse l'interface où $(\nabla c_B)_R$ est le gradient de concentration à l'interface α/β et le coefficient D est le coefficient de diffusion du soluté. Les équations (I.22) et (I.23) permettent d'écrire la vitesse de croissance :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{c_\beta - c_\alpha}(\nabla c_B)_R \qquad \text{(I.24)}$$

Pour simplifier les calculs en résolvant l'équation (I.24), Philibert 1991 utilise les hypothèses suivantes pour le processus de croissance limité par la diffusion :

(a) Les concentrations à l'interface c_α et c_β ont leurs valeurs d'équilibre local, $c_\alpha = \bar{c}_\alpha$.

(b) Les précipités sont suffisamment distants pour que les champs de diffusion ne se recouvrent pas : loin du précipité la concentration reste égale à la concentration initiale c_0.
(c) On considère l'approximation du champ invariant de sorte que l'équation de diffusion se réduit à $div(D\nabla c) = 0$. Si D ne dépend pas de la concentration, Philibert et al. en déduisent l'équation de diffusion : $\nabla^2 c = 0$.
(d) Si la sursaturation est faible, $c_\beta - \bar{c}_\alpha >> c_0 - \bar{c}_\alpha$, on résout l'équation de Laplace (indépendante du temps) pour déterminer le profil de concentration dans la matrice, en supposant $R = const$.

Dans le cas de précipités sphériques, on applique l'équation de Laplace en coordonnées sphériques :

$$\frac{d}{dr}(r^2 \frac{dc}{dr}) = 0 \qquad \text{(I.25)}$$

L'équation bilan devient :

$$\frac{dR}{dt} = D\frac{c_0 - \bar{c}_\alpha}{c_\beta - \bar{c}_\alpha}\frac{1}{R} \qquad \text{(I.26)}$$

et par intégration (I.26) nous obtenons la croissance :

$$R(t) = (2D\frac{c_0 - \bar{c}_\alpha}{c_\beta - \bar{c}_\alpha})^{1/2} t^{1/2} \qquad \text{(I.27)}$$

Donc, la croissance suivant une dimension suit une loi en $t^{1/2}$ et la croissance volumique une loi en $t^{3/2}$.

I.3.2.1.2 Croissance limitée par la réaction à l'interface

On se place dans le cas d'une croissance limitée par réaction à l'interface. Si l'accrochage des atomes de soluté sur le précipité se fait lentement comparativement à leur arrivée par diffusion, il se crée une sursaturation à l'interface : $c_\alpha > \bar{c}_\alpha$. On peut admettre que le nombre d'atomes de soluté qui se fixent sur le précipité par unité de temps vaut :

$$\frac{dn_B}{dt} = 4\pi R^2 .K.(c_\alpha - \bar{c}_\alpha) \qquad \text{(I.28)}$$

où K est la vitesse de déplacement de l'interface. Ce nombre doit être égal à :

$$\frac{dn_B}{dt} = 4\pi R^2 |J_B| \qquad \text{(I.29)}$$

Avec l'hypothèse du régime stationnaire :

$$|J_B| = D\left(\frac{dc}{dr}\right)_R = D\left(\frac{c_0 - c_\alpha}{R}\right) \qquad \text{(I.30)}$$

(I.29) s'écrit :

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{4\pi R^2 KD}{KR + D}(c_0 - \bar{c}_\alpha) \qquad \text{(I.31)}$$

Or la variation de volume du précipité entre les instants t et t + dt, exprimée en fonction de la variation du nombre d'atomes contenus dans le précipité, est égale à :

$$dn_B = 4\pi R^2 (c_\beta - c_\alpha) dR \qquad \text{(I.32)}$$

En combinant les deux équations (I.30) et (I.31) et il est à noter que si $c_\beta > c_\alpha, c_\beta - c_\alpha \approx c_\beta - \bar{c}_\alpha$, on a :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{KD}{KR + D} \cdot \frac{c_0 - \bar{c}_\alpha}{c_\beta - \bar{c}_\alpha} \qquad \text{(I.33)}$$

Dans le cas où la croissance est contrôlée par la réaction à l'interface, on a $KR << D$ et la cinétique de croissance (I.33) s'écrit :

$$\frac{dR}{dt} = K \frac{c_0 - \bar{c}_\alpha}{c_\beta - \bar{c}_\alpha} \qquad \text{(I.34)}$$

Par intégration de (I.34) on obtient une variation linéaire en temps du rayon des précipités.

<u>En conclusion</u>

On dit que la réaction d'interface régit la cinétique si $KR << D$ ou $R << D / K$.
Au contraire c'est la diffusion qui régit la cinétique dans le cas contraire $KR >> D$ ou $R >> D / K$.

<u>I.3.2.2 Croissance des précipités par interactions mutuelles dans un système fermé</u>

Nous avons rappelé comment pouvait se faire la croissance d'un germe isolé dans une matrice sursaturée en soluté. Pour un ensemble de précipités dans la matrice, il faut tenir compte également de la croissance due à leur interaction mutuelle. Il s'agit d'un réarrangement de matière entre précipités au cours de la croissance dans un système fermé (i.e. sans apport extérieur de soluté) et à l'équilibre thermodynamique.

I.3.2.2.1 Croissance par mûrissement d'Ostwald

La croissance par mûrissement d'Ostwald est un mécanisme de croissance qui implique que le système formé d'une seconde phase tend vers un état d'énergie plus faible par diminution de son énergie d'interface ; les plus petites particules se dissolvent, les plus grosses croissent. La théorie du mûrissement d'Ostwald est fondée sur la relation de Gibbs-Thomson qui donne les potentiels chimiques du soluté en fonction du rayon R :

$$\mu(R) - \mu(\infty) = \frac{2\Omega\gamma}{R} \qquad \text{(I.35)}$$

où $\mu(\infty)$ correspond à l'interface plane ($R = \infty$), γ est la tension interfaciale et Ω le volume atomique du soluté.

Si la solution est suffisamment diluée, la loi de Henry permet d'exprimer simplement les fractions molaires de soluté dans la matrice au voisinage de l'interface :

$$N(R) = N_\infty \exp(\rho / R) \qquad \text{(I.36)}$$

où

N_∞ est la densité de soluté près d'une interface plane,

et $\rho = 2\Omega\gamma / kT$.

On en déduit la concentration de soluté au voisinage d'un précipité en fonction de son rayon R :

$$C(R) = C_\infty \exp(\rho / R) \qquad \text{(I.37)}$$

avec C_∞ étant la concentration de soluté près d'une interface plane.

D'après (I.37), quand le rayon du précipité diminue, la concentration de soluté augmente. Ce fait induit un gradient de concentration et une diffusion de soluté des petits précipités vers les gros. Ainsi, les petits précipités diminuent en taille et disparaissent tandis que les précipités plus grands grossissent. Le résultat final de cet effet est : (i) la diminution de la densité de précipités, (ii) l'augmentation de la taille moyenne des précipités (Figure I.18).

Cette théorie a été développée en 1961 par Lifshitz et Slyozov d'une part et par Wagner d'autre part, on les regroupe sous le nom de théorie LSW.

La théorie LSW prédit la loi d'évolution du rayon moyen d'une population de précipités sphériques au cours du temps. Ici nous allons rappeler les lois d'évolution temporelle.

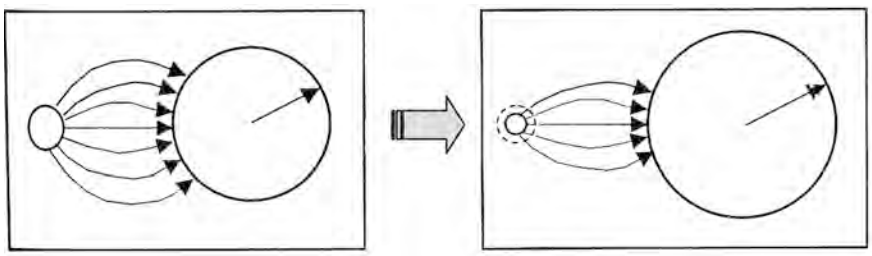


Figure I.18 : *Croissance par mûrissement d'Oswald (ou Ostwald Ripening) via l'échange de matière entre deux précipités voisins.*

<u>Variation temporelle du rayon des précipités :</u>

Pour la première approximation, il est supposé que chaque précipité évolue comme si il était seul à l'intérieur d'une matrice, dans laquelle la concentration des solutés est déterminée par certaines

concentrations moyennes (voir en dessous). Cette approximation ramène à la croissance d'un précipité dans le cas d'une faible sur-(ou sous-) saturation, qui a déjà été traitée au paragraphe I.3.2.1.1 et la relation (I.26) :

$$\frac{dR}{dt} = D\frac{c_0 - c_\alpha}{c_\beta - c_\alpha}\frac{1}{R}$$

Où la concentration à l'interface α/β, c_α, est donnée, d'après par l'équation (I.38) par :

$$c_\alpha = \bar{c}_\alpha \exp(\rho / R) \approx \bar{c}_\alpha (1 + \rho / R) \qquad \text{(I.38)}$$

Avec $\bar{c}_\alpha$ la concentration d'équilibre près d'un plan d'interface et $\rho = 2\Omega\gamma / kT$

Si $\rho \approx 1\ nm << R$, la linéarisation de $\exp(\rho / R)$ est justifiée.

La concentration qui est loin du précipité, c_0, peut être exprimée par la relation de forme analogue :

$$c_0 = \bar{c}_\alpha \exp(\rho / R_c) \approx \bar{c}_\alpha (1 + \rho / R_c) \qquad \text{(I.39)}$$

Combinons les équations (I.26), (I.38) et (I.39), nous trouvons l'expression de la vitesse de croissance ou de dissolution dans le cas où le mécanisme est gouverné par la diffusion :

$$\frac{dR}{dt} = D\frac{\bar{c}_\alpha}{c_\beta}\frac{\rho}{R}\left[\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R}\right] \qquad \text{(I.40)}$$

Cette équation montre que la particule croît si $R > R_c$ et au contraire se dissout si $R < R_c$. Avec R_c rayon critique de précipitation.

Si les précipités sont supposés assez loin les uns des autres, et que le rayon critique R_c est égal au rayon moyen, <R> [Philibert 1991, Chap.X], alors (I.40) devient :

$$\frac{dR_i}{dt} = D\frac{\bar{c}_\alpha}{c_\beta}\frac{\rho}{R_i}\left[\frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R_i}\right] \qquad \text{(I.41)}$$

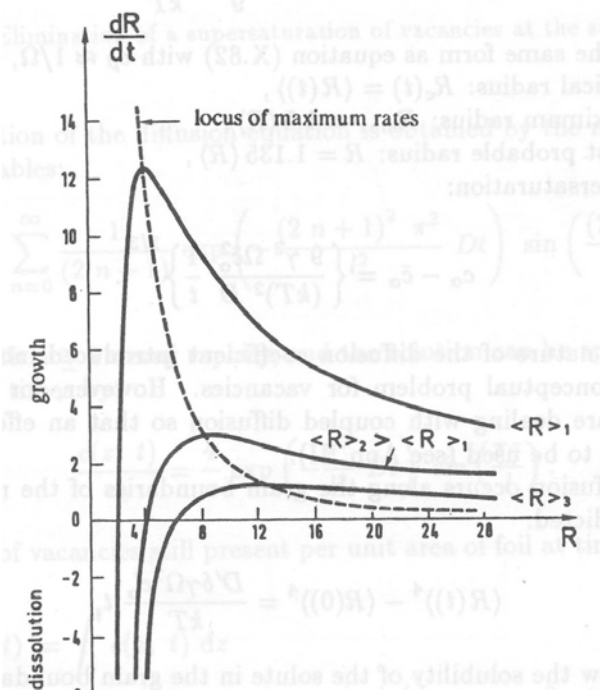


Figure I.19 : *Cinétique de croissance de particules sphériques [Greenwood 1956].*

La courbe (Figure I.19) représente la vitesse de coalescence dR/dt qui passe par un maximum pour $R = 2 < R >$. Les particules de rayon égal à deux fois le rayon moyen de la distribution en taille croissent le plus vite. Plus le rayon moyen est grand, plus la vitesse de croissance est faible. La vitesse maximale correspondant au rayon $R_i = 2 < R >$ vaut :

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{\max} = D\frac{\bar{c}_\alpha}{c_\beta}\frac{2\Omega\gamma}{kT}\frac{1}{R^2} \qquad \text{(I.42)}$$

En intégrant (I.42), on obtient :

$$R^3 - R_0^3 = \frac{6D(\bar{c}_\alpha / c_\beta)\Omega\gamma}{kT}t \qquad \text{(I.43)}$$

où R_0 est le rayon du précipité à $t = 0$. Nous observons donc une cinétique en $t^{1/3}$ pour les particules qui croissent le plus vite.

Rappelons que :
Dans le cas général d'un mécanisme limité par la diffusion, la cinétique d'évolution du rayon moyen croît selon une loi de puissance en $t^{1/3}$ selon la théorie LSW. Ces auteurs avaient calculé le nombre des précipités par volume et leur rayon moyen pour les précipités sphériques (énergie de surface est isotrope) du soluté pur comme :

$$\frac{N(t)}{N(0)} = \frac{kT}{4\gamma\bar{c}_\alpha D\Omega^2}\frac{1}{t}, \text{ le nombre des précipités par volume} \qquad \text{(I.44)}$$

$$< R >^3 - < R_o >^3 = \frac{8}{9}\frac{\gamma\bar{c}_\alpha D\Omega^2}{kT}t, \text{ le rayon moyen} \qquad \text{(I.45)}$$

Ainsi, le coefficient de vitesse en fonction de γ, D et $\bar{c}_\alpha$, comme dans (I. 43) est donné :

$$\kappa_d = \frac{8}{9}\frac{\gamma\,\bar{c}_\alpha D\Omega^2}{kT} \qquad \text{(I.46)}$$

Pour une croissance limitée par la réaction à l'interface, la loi d'évolution du rayon moyen est en $t^{1/2}$. Le coefficient est donné par :

$$\kappa_r = (\frac{8}{9})^2\frac{\gamma\bar{c}_\alpha K_i\Omega^2}{kT} \qquad \text{(I.47)}$$

Donc, (I.42) est la fonction de la mobilité de l'interface K_i, de l'énergie d'interface γ, et de la concentration de soluté près d'une interface plane $\bar{c}_\alpha$.

Evolution temporelle de la distribution et de la densité de précipités

La théorie LSW montre que la fonction de distribution de précipités est le produit d'une fonction dépendant à la fois du temps et du rayon effectif, $\rho = R/R_c$: $F(\rho,t) = f(t).g(\rho)$.

La loi d'évolution temporelle de la densité de précipités est obtenue par intégration de la fonction de distribution de précipités. Dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion, elle est donnée par l'expression (I. 44).

Quelles que soient les approximations faites par les différents auteurs [Lifshitz et Slyozov 1961], [Philibert et al1991], on trouve toujours une densité de précipités variant en *1/t* pour un phénomène limité par la diffusion.

Dans le cas d'une croissance limitée par la réaction à l'interface, la densité de la population de cavités sphériques évolue théoriquement en $t^{-3/2}$:

$$N(t) \propto (\frac{kT}{\gamma\bar{c}_\alpha K_i\Omega^2})^{3/2} t^{-3/2} \qquad \text{(I.48)}$$

Conclusion

Dans un système fermé, selon la théorie de mûrissement d'Ostwald appliquée aux objets 3D sphériques, l'évolution du rayon moyen suit une loi en $t^{1/3}$ dans le cas d'une limitation par diffusion, alors qu'elle suit une loi en $t^{1/2}$ pour une croissance limitée par réaction à l'interface. La densité varie quant à elle en *1/t* pour une limitation par diffusion et en $t^{-3/2}$ pour une croissance limitée par réaction à l'interface.
La théorie de LSW n'est valable que pour les fractions volumiques très faibles. Dans le cas du système fermé ci-dessus, nous avons pris le cas limite d'une fraction volumique nulle et tenu compte seulement des effets de tension superficielle entre les précipités.

I.3.2.2.2 Mûrissement d'Ostwald appliqué aux cavités sphériques

Dans cette section, nous nous intéressons à la théorie de mûrissement d'Ostwald appliqué à la croissance des cavités sphériques de géométrie 3D. Ces cavités ont été observées lors du recuit à

hautes températures après implantation d'ions d'hydrogène ou d'hélium. Ces cavités sont supposées ne contenir que très peu pas ou d'atomes d'hydrogène ou d'hélium. Ce sont donc des précipités de lacunes [Grisolia 2000] et on peut penser que les lois générales ne s'appliquent pas vraiment. Des calculs, pour ce cas particulier, ont été développés par [Bonafos 1996 et 1998] et [Grisolia 2000].

La vitesse de croissance d'une cavité sphérique s'écrit :

(i) Dans le cas d'une croissance limitée par diffusion :

$$\frac{dr}{dt} = DV_m(C_\alpha - C_\alpha^{'}) \qquad \text{(I.49)}$$

(ii) Dans le cas d'une croissance limitée réaction à l'interface :

$$\frac{dr}{dt} = V_m\kappa(C_\alpha - C_\alpha^{'}) \qquad \text{(I.50)}$$

Où $\kappa = (\frac{r_c^3 + 3rr_c^2 + 3r^2r_c}{3r^2r_a^2}) * D_v * \exp(-\frac{\Delta H}{kT})$

r_c est le rayon de capture tel que pour une sphère de taille r, après la capture, la cavité sera une sphère de rayon $(r + r_c)$. La valeur de r_c est de l'ordre de quelques distances atomiques et donc toujours très inférieure aux valeurs de r.

r_a est la distance inter-atomique.

D_v est la diffusivité d'une lacune.

$C_c^{'}$ est la concentration de lacunes en équilibre avec une bulle sphérique de rayon r. C'est une concentration qui minimise son énergie et est donnée par la loi de Gibbs – Thompson :

$$C_c^{'} = C_\infty \exp(\frac{a}{r}) \qquad \text{(I.51)}$$

où $a = \frac{2\sigma V_m}{kT}$, (I.52)

σ étant l'énergie interfaciale, V_m le volume atomique du silicium.

C_∞ étant la concentration de lacunes à l'équilibre avec une interface plane (la solubilité limite).

C_α est la concentration de lacunes entre les cavités. Elle est déterminée comme une concentration moyenne (en considérant que le nombre total de lacunes dans les cavités reste constant). C'est-à-dire que cette concentration moyenne soit en équilibre avec celle dans une cavité ayant le rayon moyen de la population.

$$C_\alpha \approx \overline{C} = C_\infty \exp(\frac{a}{\overline{r}}) \quad \text{où } a = \frac{2\sigma V_m}{kT} \qquad \text{(I.53)}$$

L'application numérique de l'équation (I.52) pour des cavités sphériques permet d'obtenir : $a = 3\ nm$ à T = 800°C, avec $\sigma = 1{,}295\ J/m^2 = 8{,}1.10^{14} eV/cm^2$, $V_m = 2.10^{-23} cm^3$. La valeur de l'énergie de surface utilisée est suggérée par [Cerofolini et al. 2000] basée sur les résultats de [Eaglesham et al. 1993].

L'erreur commise en linéarisant l'exponentielle est très faible à partir de rayons de l'ordre de 2 nm. La loi de Gibbs – Thompson est donc linéarisée :

$$C(r) = C_\infty (1 + \frac{a}{r}) \qquad \text{(I.54)}$$

Les vitesses de croissance deviennent donc en remplaçant les expressions de C_α et $C_r^{'}$ dans $\frac{dr}{dt}$:

(iii) Dans le cas d'une croissance limitée par diffusion :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\sigma V_m^2 D C_\infty}{kTr} (\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r}) \qquad \text{(I.55)}$$

(iv)Dans le cas d'une croissance limitée par réaction à l'interface :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\sigma V_m^2 \kappa}{kT} C_\infty (\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r}) \qquad \text{(I.56)}$$

Où $\kappa = (\frac{r_c^3 + 3\bar{r} r_c^2 + 3\bar{r}^2 r_c}{3\bar{r}^2 r_a^2}) * D_v * \exp(-\frac{\Delta H}{kT})$

Les rayons expérimentaux des cavités varient très peu selon le temps de recuit isotherme (3 à 6 nm pendant la durée de 30 minutes à 2 h [Grisolia 2000]). Ainsi, le terme $(\frac{r_c^3 + 3\bar{r} r_c^2 + 3\bar{r}^2 r_c}{3\bar{r}^2 r_a^2})$ présente dans l'expression de κ varie très peu en fonction de r et peut être considéré comme constant.

Les expressions de (I.55) et (I.56) expriment que les cavités dont la taille est inférieure à la taille moyenne $\bar{r}$ disparaissent $(\frac{dr}{dt} < 0)$ alors que celles dont la taille est supérieure à $\bar{r}$ vont grossir $(\frac{dr}{dt} > 0)$. Les cavités sont stables quand la taille est égale à la taille moyenne $r = \bar{r}$ $(\frac{dr}{dt} = 0)$.

A partir de la vitesse de croissance d'une cavité au sein d'une population, on peut déduire les évolutions en fonction du temps du rayon moyen, la distribution en taille et la densité au cours de la croissance.

<u>Evolution du rayon moyen en fonction du temps :</u>

L'intégration des deux équations (I.55) et (I.56) permet d'obtenir une évolution du rayon moyen en fonction du temps :

(i) Dans le cas d'une croissance limitée par diffusion :

$$\bar{r}^3 = \frac{8\sigma V_m^2 DC_\infty}{9kT} t + \bar{r}_0^3 = K_d t + \bar{r}_0^3 \qquad \text{(I.57)}$$

Où $K_d = \dfrac{8\sigma V_m^2 DC_\infty}{9kT}$

L'expression (I.57) nous montre que le rayon moyen d'une cavité varie en $t^{1/3}$ dans le cas où la croissance est limitée par diffusion, ce qui est satisfait à une croissance de type de mûrissement d'Ostwald pour un précipité sphérique.

(ii) Dans le cas d'une croissance limitée par réaction à l'interface :

La relation entre r et r_0 est écrite :

$$\bar{r}^2 = \frac{64}{81} * \frac{\sigma\kappa C_\infty V_m^2}{kT} t + \bar{r}_0^2 \qquad \text{(I.58)}$$

Cette expression nous donne une évolution du rayon au carré en fonction du temps, à une constante près qui correspond au rayon moyen à l'instant initial.

Pour déterminer les lois de croissances, il nous faut exprimer l'équation (I.58) comme $f(r) = K_r t$:

$$\frac{\bar{r}^2 - \bar{r}_0^2}{\dfrac{r_c^3 + 3\bar{r}r_c^2 + 3\bar{r}^2 r_c}{3\bar{r}^2 r_a^2}} = \frac{64}{81} * \frac{DC_\infty \sigma V_m^2}{kT} * \exp(-\frac{\Delta H}{kT}) t = K_r t \qquad \text{(I.59)}$$

En posant :

$$K_r = \frac{64}{81} * \frac{DC_\infty \sigma V_m^2}{kT} * \exp(-\frac{\Delta H}{kT}) \ \ (\text{nm}^3/\text{s}) \qquad \text{(I.60)}$$

La valeur du DC_∞ est connue au mieux à un facteur 2 à 3 près [Quaid et al. 1991], [Quaid et al. 1993], [Binns et al. 1994].

<u>Evolution temporelle de la fonction de distribution :</u>

Pour obtenir l'évolution de la distribution des tailles au cours de la croissance, Burton et al. 1985 et Adda et al. 1990 ont montré une fonction de N(r,t) qui nous permet d'obtenir le nombre de cavités, par unité de la surface, à l'instant t. Ces cavités ont une taille comprise entre r et r+dr.
Cette fonction s'écrit :

$$\frac{dN(r,t)}{dt} = \frac{d}{d\rho}(N\frac{d\rho}{dt})) \qquad \text{(I.61)}$$

Avec un changement de variable $\rho = \dfrac{r}{\bar{r}}$, c'est le rayon réduit.

La résolution analytique de cette équation différentielle conduit à la fonction de distribution suivante :

(i) Dans le cas d'une croissance limitée par diffusion :

$$N(\rho,t) = \frac{cte}{(\bar{r}_0^3 + \frac{8\sigma V_m^2 D C_\infty}{9kT} t)} * \rho^2 * (3+\rho)^{\frac{-7}{3}} * (\frac{3}{2} - \rho)^{\frac{-11}{3}} * \exp(\frac{-\rho}{\frac{3}{2} - \rho}), 0 < \rho < \frac{3}{2} \quad \text{(I.62)}$$

$$N(\rho,t) = 0, \text{pour } \rho > \frac{3}{2}$$

(ii) Dans le cas d'une croissance limitée par réaction à l'interface :

$$N(\rho,t) = \frac{cte}{(\bar{r}_0^2 + \frac{64}{81}\frac{\sigma V_m^2 C_\infty \kappa}{kT} t)} * \rho * (\frac{2}{2-\rho})^5 * \exp(\frac{-3\rho}{2-\rho}), \text{pour } 0 < \rho < 2 \quad \text{(I.63)}$$

$$N(\rho,t) = 0, \text{pour } \rho > 2$$

<u>Evolution de la densité de cavités :</u>

Afin de déterminer l'évolution de la densité de cavités, nous intégrons des fonctions de distribution dans les deux processus de croissance, ce qui nous donne les lois d'évolution au cours du temps de la densité des cavités :

(i) Dans le cas d'un processus limité par diffusion :

$$d(t) = \frac{d_0}{\frac{4\sigma D C_\infty V_m^2}{kT} t} \quad \text{(I.64)}$$

De l'expression (I .64), on trouve une densité de cavités variant en 1/t pour un processus limité par diffusion.

(ii) Dans le cas d'une croissance limitée par réaction à l'interface :

$$d(t) = \frac{d_0}{\left[1 + \frac{\frac{64}{81} K\sigma C_\infty V_m^2 t}{\bar{r}_0^3 kT}\right]^{3/2}} \quad \text{(I.65)}$$

Donc, la densité de la population de bulles évolue théoriquement en $t^{-3/2}$ dans le cas d'un phénomène limité par réaction à l'interface.

En conclusion :

Selon la théorie de mûrissement d'Ostwald appliquée aux bulles 3D, l'évolution du rayon moyen suit une loi en $t^{1/3}$ dans le cas d'un phénomène limité par diffusion, alors qu'elle suit une loi en $t^{1/2}$ pour un phénomène limité par réaction à l'interface cavité/matrice.
La densité, quant à elle suit une loi en $1/t$ pour une loi limitée par la diffusion et en $t^{-3/2}$ pour une croissance limitée par réaction à l'interface.
Donc, ***quelles que soient les approximations faites par les différents auteurs*** [Lifshitz, Slyosov, 1961], [Föll, Carter, 1979], [Adda et al. 1990], [Kalhweit, 1975], ***on retrouve toujours les mêmes lois pour les évolutions du rayon moyen et de la densité des précipités sphériques***.

I.3.2.2.3 Migration Coalescence

La coalescence est un mécanisme de croissance qui considère le mouvement des précipités eux-mêmes. Ce mécanisme suppose que les précipités migrent et fusionnent lorsqu'ils se rencontrent dans la matrice. Des précipités se déplacent avec un coefficient de diffusion inversement proportionnel à leur rayon. Les petits précipités diffusent donc plus vite et ont tendance à disparaître les premiers. La Figure I.20 nous montre une schématisation du principe de ce mécanisme.

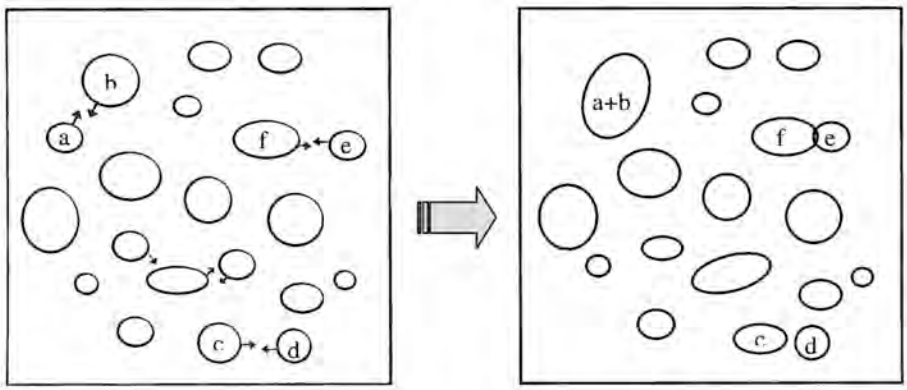


Figure I.20 : *Migration coalescence entre les précipités voisins. La figure indique que : les précipités **a** et **b** se sont regroupés pour créer un précipité plus gros ; les précipités **c** et **d** sont en déplacement et on observe la déformation allongée du précipité **c**. Les précipités **e** et **f** vont, quant à eux, coalescer.*

A l'origine, le problème a été étudié dans le cas de la croissance de précipités sur des joints de grain dans les métaux [Slyozov 1967] et [Speight 1968]. La croissance des précipités est une fonction du temps décrite par l'équation :

$$\langle r \rangle^4 - \langle r_0 \rangle^4 = kt \qquad \text{(I.66)}$$

Où $<r>$ est le rayon moyen du précipité, $<r_0>$ le rayon moyen du précipité à l'instant initial, k une constante et t le temps du traitement thermique.

L'expression (I.66) est appliquée dans un champ de diffusion à 2D. Dans le cas 3D, la croissance des précipités suit une loi de $t^{1/2}$ donnée par l'équation suivante [Philibert et al. 1991]:

$$\langle r \rangle^2 - \langle r_0 \rangle^2 = kt \qquad \text{(I.67)}$$

I.3.2.3 Croissance dans un système ouvert

Quand on augmente la concentration du soluté dans la matrice au cours du temps, on est dans un système ouvert.

I.3.2.3.1 Croissance par mûrissement d'Ostwald

Pour un système ouvert avec apport d'atomes de soluté par diffusion (donc à l'équilibre thermodynamique), les théories LSW ont été modifiées lorsqu'on tient compte de la densité de précipités (ou la fraction volumique).

Décrivons la fraction volumique d'un précipité par l'expression : $\phi \equiv \frac{4}{3}\pi < R >^3 N/V$ ($< R >$ est le rayon moyen du précipité, N est le nombre total des précipités, V est le volume du système). Considérons une particule dans un milieu à fraction volumique non nulle, son taux de croissance sera plus ou moins grand suivant qu'elle se trouve près d'une particule plus petite ou plus grosse qu'elle. Le taux de croissance moyen donné par (I.41) n'est plus valide [Haglund et al. 1991]. Les lois de puissance gouvernant l'évolution du rayon moyen et de la densité de précipité dans le cas LSW restent cependant valables [Ardell 1972]. Ce sont les préfacteurs qui dépendent maintenant de la fraction volumique. On aura donc $< R >= K(\phi)t^{1/3}$, et le nombre des précipités par unité de volume sera alors $n(t) = K'(\phi)t^{-1}$, ($K(\phi \neq 0) > K(0)$, la croissance est accélérée par l'augmentation de la fraction volumique).

On peut tenir compte de la présence de précipités environnants dans un traitement du champ moyen sous la forme d'un terme supplémentaire dans l'équation de diffusion qui s'écrit alors [Gaponenko 1998]:

$$\frac{dc_B}{dt} = D\nabla^2 c_B - 4\pi D < R > nc_B \qquad \text{(I.68)}$$

Avec n la densité moyenne de précipité et <R> leur rayon moyen.

En régime stationnaire, $\frac{dc_B}{dt} \approx 0$, et les variations spatiales de la concentration c_B sont dominées par une équation différentielle du second ordre, donnant une solution exponentielle avec une longueur caractéristique λ appelée longueur d'écran :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{4\pi < R > n}} \qquad \text{(I.69)}$$

Pendant l'étape de mûrissement de type LSW, on a $< R > \propto t^{1/3}$ et $n \propto t^{-1}$ et donc la longueur d'écran augmente selon la loi : $\lambda \propto t^{1/3}$. La diminution de la densité de précipités domine la croissance du rayon moyen des précipités et tend à faire croître la longueur d'écran.

En plus, en remplaçant l'expression de ϕ dans (I.69), nous obtenons la relation de λ et ϕ :

$$\lambda \approx < R > / \sqrt{\phi} \qquad \text{(I.70)}$$

En réalité, lorsque la synthèse de précipités par faisceaux d'ions est utilisée, la croissance a lieu dans une zone où la concentration de soluté varie spatialement de manière importante. Borodin et al. 1994, 1997 ont examiné de manière analytique la croissance d'un profil implanté, pour laquelle il apparaît que la longueur d'écran λ joue un rôle important [Reiss et al. 1996]. Ils montrent que l'on peut de manière analogue définir une longueur d'écran par la formule (I.69), mais cette dernière varie maintenant en fonction de la position dans l'échantillon.

En conclusion, dans le système ouvert, la vitesse de croissance par mûrissement d'Ostwald est accélérée par l'augmentation de la fraction volumique ϕ et également de la longueur d'écran λ.

I.3.2.3.2 Migration Coalescence

Dans le cas d'un système ouvert, la théorie de migration coalescence présentée ci-dessus pour le système fermé reste valable. On rencontre la même fonction puissance du temps de croissance du rayon comme (I.67) mais il faut tenir compte aussi de la présence de la fraction volumique lors qu'on augmente la concentration du soluté. On aura donc : $< r >= k(\phi)t^{1/2}$.

I.4 Germination-croissance de nanostructures dans le silicium par implantation ionique

I.4.1 Modèle de germination de bulles d'hélium

Des défauts créés par l'implantation d'ions dans le cas d'He (ions légers) sont des défauts ponctuels tels que les interstitiels Si_i et les lacunes (ou vacancies V). L'interaction de He avec des lacunes donne naissance à des complexes lacune – hélium (V_nHe_m) précurseurs des bulles. La perturbation cristallographique introduite dans Si, lors d'une implantation ionique, se manifeste par une distribution de paires de Frenkel. En effet, plus l'énergie d'implantation est élevée plus le taux de production des paires de Frenkel augmente.

Une théorie, sur le mécanisme de formation des bulles, qui se base sur des calculs de modélisation en dynamique moléculaire a été développée par Alatalo et al.1992. Elle a permis de décrire les premières étapes qui donnent lieu à la formation des précurseurs des bulles d'hélium.

Mécanisme de formation des précurseurs par une simulation en dynamique moléculaire

L'hélium est fortement repoussé par les monolacunes [Alatalo et al. 1992]. Aussi la configuration la plus stable correspond à un atome de He dans le site interstitiel loin de la lacune.
Des calculs ab initio de dynamique moléculaire (Alatalo et al. 1992) ont montré que la position de l'hélium la plus stable dans le silicium est une position interstitielle tétraédrique et que He ne peut pas s'attacher avec une monolacune (V). Estreicher et al. 1997 ont étudié, par l'approximation de « Hatree-Fock », la configuration d'équilibre des gaz nobles dans le silicium non seulement parfait, mais aussi à proximité des agrégats de lacunes. Ils ont trouvé que l'énergie He –V était répulsive et égale à 1,2 eV. Ceci montre que He isolé, qui a une énergie d'activation de 0,84 eV pour la diffusion, se met en position interstitielle et qu'il est repoussé par une lacune isolée (Figure I.21). Par ailleurs, Estreicher et al. ont confirmé que He est attiré par une bilacune et qu'il y pénètre exothermiquement.

Donc, au cours d'un recuit, l'hélium peut être piégé par des bilacunes et ce piégeage de l'hélium est un procédé très favorable car il n'implique aucune énergie d'activation, mais il est limité par la diffusion des bilacunes dont l'énergie de migration est 1,3 eV [Hastings et al. 1997].
En résumé des amas de bilacunes se créent par leur migration lors de l'implantation et les complexes V_nHe_m se forment via l'interaction He-bilacunes. Ainsi, la formation des bulles est limitée par le nombre des bilacunes présentes dans le silicium.

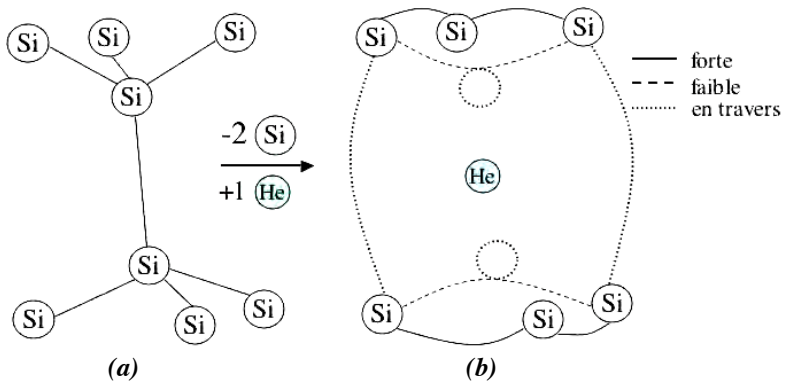


Figure I.21 : *Diagramme schématique qui illustre la reconstruction d'une bilacune neutre dans leur état d'énergie la plus basse. Les deux cercles pointillés montrent les deux atomes Si manquants. Deux des six atomes voisins les plus proches forment deux liaisons "fortes" et chacun de quatre autres voisins forment une liaison forte, une liaison "faible" et une liaison "intermédiaire" (ligne discontinue). Un atome He est localisé au centre de la bilacune, la configuration **(b)** ne change pas globalement par rapport à l'état initial **(a)** [Estreicher et al. 1997].*

I.4.2 Mécanisme de germination croissance de nanoprécipités de disiliciures

L'interprétation des résultats obtenus par TEM sur la germination croissance des précipités a conduit au développement d'un modèle à l'échelle atomique. Dans le cas de la formation des précipités de $CoSi_2$, grâce à un programme de type Monte Carlo : LKMC (lattice kinetic Monte Carlo) développé récemment par V. Borodin et al. 2005 et en utilisant des calculs ab initio pour l'introduction des paramètres énergétiques non connus (e.g. énergie d'interaction entre interstitiels, Co et Si ...), les mécanismes de formation des précipités de disiliciures des 2 types (voir § I.2.2.2) ont pu être mis en évidence [Ruault et al. 2008].

- Formation d'un amas $CoSi_2$ de type A :

L'énergie la plus basse pour le cobalt interstitiel est, bien connue, dans la position tétraédrique. Il a d'abord été montré que le germe stable contenait seulement 3 atomes de Co [Ruault et al. 2008]. Dans cette hypothèse, les simulations Monte Carlo en relation avec les calculs ab-initio ont montré que pour trois Co interstitiels voisins, la relaxation d'une chaîne zigzag (Figure I.22$_b$), est moins stable que la configuration en triangle (Figure I.22$_a$). La différence des énergies de formation pour ces configurations dans le silicium intrinsèque est ~ 0,4 eV.

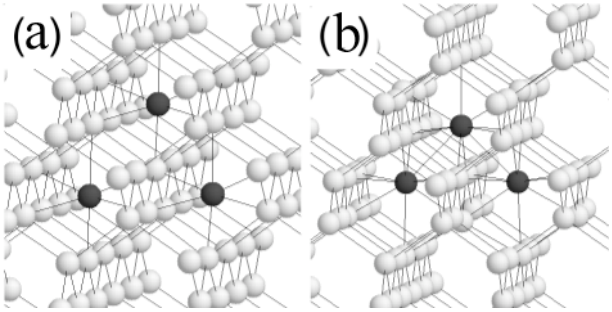


Figure I.22 : *Configurations de relaxation pour des tri-interstitiels (a) en triangle (second voisins) et (b) en chaîne zigzag (premiers voisins) sur les sites tétraédriques [Ruault et al. 2008].*

- Formation d'un amas $CoSi_2$ de type B :

D'après les calculs *ab initio*, des lacunes créées par implantation favorisent fortement la germination d'un amas de type B [Borodin et al. 2005]. En effet, une paire en premiers voisins lacune-Co_T (où Co_T est un atome Co en position interstitielle tétraédrique) est un défaut stable, qui ne se transforme pas spontanément en Co substitutionnel. La raison de la stabilité de ce complexe est due à l'interaction de l'atome Co interstitiel avec les liaisons pendantes de trois atomes Si voisins de la lacune. Selon les prédictions des calculs *ab initio*, la formation des complexes suivants (lacune-$2Co_T$ et lacune-$3Co_T$) est accompagnée d'un gain d'énergie (la Figure I.23$_a$ montre la configuration lacune-3 Co_T après relaxation du réseau).

Mais cette méthode montre qu'à partir du quatrième atome Co les liaisons faibles Si-Si sont brisées et un amas de 4Co-Si stable se forme (Figure I.23$_b$). Donc, l'amas 4Co-Si est le candidat le plus probable pour la germination des précipités de type B selon ces calculs.

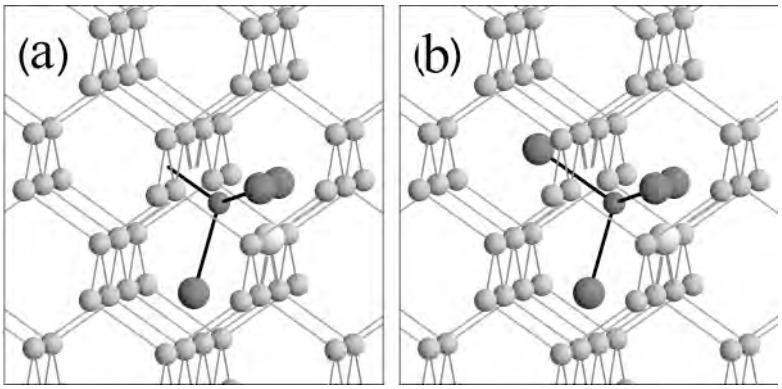


Figure I.23 : *Les amas après relaxation du réseau de (a) lacune-3Co_T et (b) lacune-4Co_T. La maille de Si est montrée en gris clair. Les atomes de Si sont des petites sphères grises quand elles appartiennent au réseau Si, ou noire si elles participent à la formation du germe $CoSi_2$. Les atomes Co dans ce germe sont des sphère noires plus grandes. la position des lacunes est représentée par des sphères blanches plus grandes [Ruault et al. 2008].*

En résumé : une fois les germes des 2 types formés les précipités de type B ont besoin de lacunes pour croître ce qui n'est pas le cas pour des précipités de type A. Donc la formation de ces précipités par des méthodes à l'équilibre thermodynamique, qui n'engendrent pas de flux de lacunes, sera favorable aux précipités de type A, même si les germes stables des précipités de type A, ont un retard en temps dans leur formation par rapport au type B.
Par contre, hors équilibre, les défauts créés pendant l'implantation permettent aux précipités de type B de croître. Comme les germes stables sont majoritairement de type B au tout début de

l'implantation, les précipités de type B seront toujours majoritairement présents dans le stade de croissance pure bien qu'ils ne soient thermodynamiquement pas les plus stables.

I.4.3 Mécanisme de germination croissance de nanoprécipités par piégeage d'impuretés métalliques dans des cavités

Pour améliorer les propriétés électriques des supports de silicium en microélectronique, une méthode est le piégeage des impuretés métalliques par des cavités. Il est ici à noter que toutes ces études ont été effectuées sur des cavités dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines nanomètres. Les parois de ces dernières peuvent donc attacher des atomes métalliques par chimisorption à un taux de recouvrement ≤ 1 monocouche de cavités ou par précipitation d'une phase de siliciure à 3 dimensions. A partir de ces études, il a été mis en évidence la possibilité de décorer et même de remplir des cavités avec des ions métalliques (voir chapitre § II.2).
La décoration des parois internes de cavités par des ions métalliques fait appel à la chimisorption qui est le mécanisme prédominant qui régit l'interaction entre les cavités et les atomes métalliques. Ce mécanisme, développé notamment par Follstaed et al. 1996, suppose que les atomes sont piégés à l'interface des cavités en formant une liaison covalente. En effet, les atomes de silicium à la surface des cavités possèdent des liaisons pendantes très réactives et peuvent former des liaisons fortes avec les métaux de transition [Myers et al.1994]. Il a été montré que la formation d'une phase à l'intérieur des cavités survient après la "chemisorption" [Wong-Leung et al. (1) 1995], [Wong-Leung et al. (2) 1995], [Zhang et al. 2000], [Zhang et al. 1999], [Rainerie et al. 1995].
Ensuite, la formation d'un précipité (soit de métal pur ou de disiliciure) à l'intérieur d'une cavité a lieu lorsque la concentration d'atomes métalliques dépasse le nombre de sites pièges disponibles sur la surface totale de la cavité.

Nous allons ici rappeler brièvement les bases théoriques de la chimisorption :

Les énergies de liaison des atomes lorsqu'ils sont piégés par chimisorption ont été évaluées en se basant sur des calculs thermodynamiques.

La concentration du métal en solution, en équilibre avec les parois des cavités est donnée par :

$$C_S[cav] = \{\theta/(1-\theta)\}\exp(-\Delta G_{cav}/kT) \qquad \text{(I.71)}$$

Où C_S est exprimée en fraction atomique, et θ est la fraction de sites pièges occupés.
ΔG représente l'énergie libre de liaison des atomes de métal soit avec les parois des cavités (ΔG_{cav}), soit avec les siliciures (ΔG_{sil}). L'équation (I.71) suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes piégés sur différents sites.

La concentration de métal en solution à l'équilibre avec la phase de siliciure s'écrit d'après I.17:

$$C_S[sil] = \exp(-\Delta G_{sil}/kT) \qquad \text{(I.72)}$$

Les deux équations précédentes supposent que le système est à l'équilibre thermodynamique.

Pour $\theta << 1$ et en utilisant la condition d'équilibre entre les cavités et le siliciure, on peut calculer l'énergie de piégeage ΔG_{cav} :

$$\theta/(1-\theta) = \exp\{(\Delta G_{cav} - \Delta G_{sil})/kT\} \qquad \text{(I.73)}$$

θ est déterminé en mesurant expérimentalement la concentration de métal piégé dans la bande de cavités, et en prenant la valeur de ΔG_{sil} trouvée dans la littérature. Les valeurs de ΔG_{cav} et de ΔG_{sil} pour différentes métaux sont présentées dans la Figure I.24 :

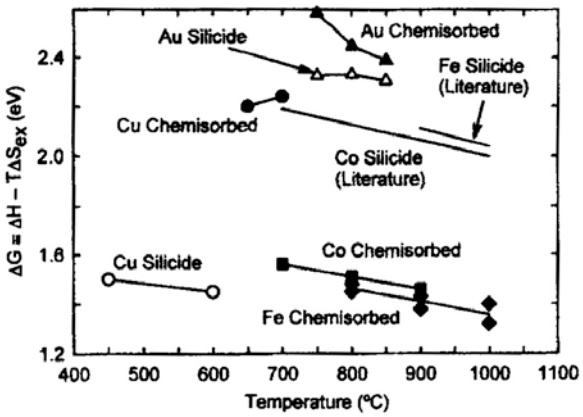


Figure I.24 : *Les énergies libres de liaison correspondantes aux métaux de transition pour la chemisorption sur les parois des cavités et la précipitation des phases siliciures d'équilibre [Petersen et al. 1997].*

La Figure I.24 montre que, pour le cuivre et l'or, $\Delta G_{cav} > \Delta G_{sil}$, c'est à dire que ces métaux sont plus fortement liés aux parois des cavités qu'à leur siliciure. En revanche, pour le cobalt et le fer, les cavités sont loin de la saturation ($\theta << 1$), ce qui veut dire que $\Delta G_{cav} < \Delta G_{sil}$.

Quand la valeur d'équilibre θ est voisine de 1, l'équation (I.73) ne sert plus à déterminer ΔG_{cav}, On considère alors deux couches de cavités dans la matrice. L'une contient les atomes métalliques chemisorbés au temps zéro, alors que l'autre est initialement inoccupée, i.e $\theta_1 \neq \theta_2$. Donc, la différence des concentrations en solution de 2 de ces couches, ΔC_S, provoque un flux de diffusion entre les 2 couches, Φ, qui dans l'état stable est déterminée par :

$$\Phi \cong \Delta C_S D N_{Si} / \Delta x \qquad \text{(I.74)}$$

Où D est le coefficient de diffusion du métal obtenu de la littérature [Weber et al. 1988].
N_{Si} est la densité atomique de Si, et Δx est la distance moyenne de diffusion de l'intercouche. De l'équation (I.73), nous pouvons exprimer la différence des concentrations en solution comme :

$$\Delta C_S \approx \left[\theta_1/(1-\theta_1) - \theta_2/(1-\theta_2)\right]\exp(-\Delta G_{cav}/kT). \qquad \text{(I.75)}$$

En utilisant le flux mesuré expérimentalement (par exemple par des mesures de Rétrodiffusion Rutherford), Φ, ΔG_{cav} peut ensuite être déduit en combinant les deux équations (I.74) et (I.75).

Des études de piégeage des métaux de transition (Cu, Au, Ni, Co, Fe) par des cavités dans Si ont été notamment faites de manière extensive par [Myers et al.1994].

Nous retiendrons plus particulièrement les données obtenues pour le nickel et le cobalt [Myers et al.1994], [Follstaed et al. 1995] :

(i) L'énergie de liaison des siliciures qui correspond à la solution, ΔG_{sil} dans l'équation (II.72) est égale à 1,7 eV pour Ni [Weber 1988]. La valeur de fraction de sites pièges occupés (ou fraction de recouvrement) du nickel est égale à 1,5. Ainsi, l'énergie de chimisorption du Nickel est supérieure ou égale à 1,5 eV et la concentration de Ni piégée est faible. Cette faible quantité piégée serait due à la formation d'une structure ordonnée moins dense, avec un taux de recouvrement de 1/19 d'une monocouche (ML), sur la surface {111} du Si.

(ii) Pour le cobalt son énergie de liaison dans les siliciures est de 2,8 eV [Weber 1988], la valeur θ calculée est égale à 0,018 et on en déduit l'énergie libre de liaison des atomes avec les cavités de 1,7 eV avec le taux de recouvrement de 1/7 d'une monocouche sur la surface {111} du Si.

Il faut rappeler que le mécanisme de chimisorption n'intervient significativement que pour des concentrations faibles de soluté métallique (inférieures à la limite de solubilité du métal dans le silicium). Quand on augmente la concentration des impuretés métalliques, au cours de leur diffusion vers l'interface cavité/Si, la concentration des atomes métalliques devient suffisamment importante au voisinage de l'interface pour entrainer une précipitation de ces atomes sous forme de siliciure 3D dans la matrice. Les interfaces cavités/Si jouent alors un rôle de catalyseur dans la formation de ces précipités. Ces phénomènes de précipitation réduisent jusqu'à même éliminer le processus de chimisorption (voir § chapitre II.2).

II - FORMATION DE NANOSTRUCTURES DANS LE SILICIUM PAR IMPLANTATION IONIQUE : ETAT DE L'ART

Plan du chapitre : ***Page***

II.1 Rappels sur les cavités et défauts étendus obtenus par implantation d'ions hélium ***49***

II.1.1 Ions hélium de l'ordre du MeV ***52***

II.1.1.1 Résultats après implantation *52*

II.1.1.2 Résultats après recuit isochrone *53*

II.1.1.2.1 Recuit isochrone à 800°C: paramètres influant sur les cavités *53*

II.1.1.2.2 Evolution des cavités en fonction de la température de recuit *55*

II.1.1.2.3 Evolution des boucles de dislocation en fonction du recuit *56*

II.1.1.3 En résumé *57*

II.1.2 Implantation d'ions hélium dont l'énergie est de quelques dizaines à quelques centaines de keV (≤ 300 keV) ***58***

II.1.2.1 Résultats après implantation *58*

II.1.2.2 Résultats après recuit isochrone (≥ 700°C) *59*

II.1.2.2.1 Evolution de la bande de cavités située au voisinage du pic d'arrêt de He en fonction de la température de recuit *59*

II.1.2.2.2 Evolution des boucles de dislocation en fonction du recuit *61*

II.1.2.2.3 Recuit rapide à 800°C *62*

II.1.2.3 En résumé *63*

II.2 Piégeage d'atomes métalliques par les cavités ***64***

II.2.1 Dépôt d'atomes métalliques à la surface d'un échantillon de silicium contenant des cavités ***65***

II.2.2 Dépôt d'atomes métalliques par implantation ionique ***66***

II.2.3 En résumé ***70***

II.3 Conclusion ***71***

II.3.1 cavités versus nanocavités ***71***

II.3.2 force de piégeage des métaux par des cavités ***72***

A ce jour, de nombreux travaux de recherche ont été menés afin d'apporter une réponse au problème de la germination des cavités et à l'apparition des défauts. Dans cette partie, nous allons rappeler les résultats expérimentaux essentiels sur la formation de bulles ainsi que sur leur évolution en fonction des post-recuits thermiques.
Au premier §, nous montrerons les résultats déjà obtenus pour l'obtention de cavités par implantation d'ions hélium. Nous nous intéresserons d'abord aux implantations à haute énergie (de l'ordre du MeV) ensuite nous aborderons le cas d'implantations à basse énergie (c'est à dire inférieure ou égale à 300 keV). Les résultats concernant l'évolution des bulles et autres défauts en profondeur dans l'échantillon selon la température d'implantation ou lors d'un post recuit seront développés.
Cette synthèse nous permettra de déterminer les paramètres les plus adéquats à utiliser dans ce travail pour l'obtention d'un système de nanocavités de taille et densité contrôlées ainsi que de l'extension contrôlée de leur présence en profondeur.
Dans un deuxième § nous nous étendrons sur les résultats dans le domaine du piégeage des atomes métalliques par les cavités. Cette synthèse nous permettra une approche plus ciblée pour la formation par implantation, de nanoprécipités métalliques de taille, de nature et densité aussi contrôlées que possible.

II.1 Rappels sur les cavités et défauts étendus obtenus par implantation d'ions hélium

Les défauts créés sont dus au nombre de déplacements par atome (dpa) créés lors de l'implantation et de leur interaction avec les atomes d'hélium intégrés dans l'échantillon. Ce nombre de dpa qui caractérise la possibilité de formation des défauts, dépend de l'énergie et de la dose d'implantation. A une énergie donnée, bien sûr, plus la dose augmente plus le nombre de dpa est grand et plus de défauts seront présents. La Figure II.1 nous montre un exemple de la variation du nombre de dpa en fonction de la dose pour une énergie de l'ordre du MeV.

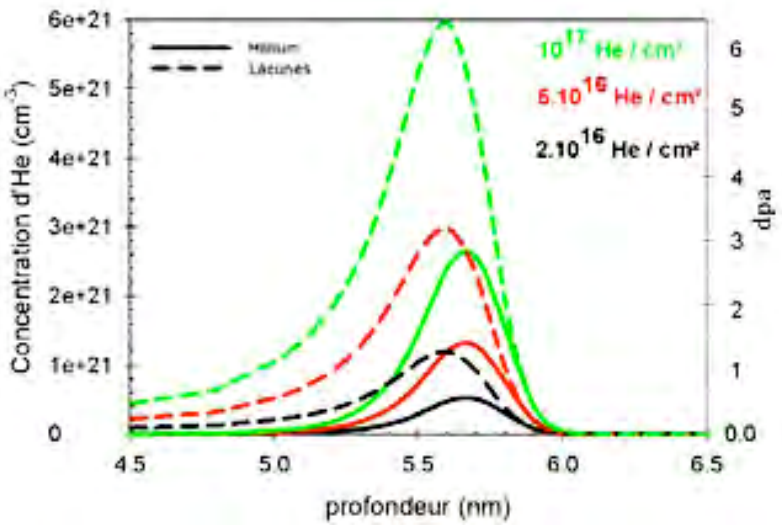


Figure II. 1 : *Profils de la concentration de He et du nombre dpa, calculés avec TRIM 2000, pour des doses comprises entre 2.10^{16} à 10^{17} He/cm² à 1,55 MeV [Delamare 2003].*

Bien que la concentration en lacunes (ou le nombre de dpa) soit déterminante, le critère généralement utilisé pour prévoir une formation des cavités est la concentration locale en hélium.

Il faut atteindre des concentrations locales d'hélium supérieures à 3,5. 10^{20} He^{+}/cm^{3} pour avoir une bande continue de bulles [Raineri et al. en 1995, 2000]. Ces bulles vont évoluer en cavités lorsqu'on effectue un recuit. Comme la concentration d'hélium dans la matrice dépend à la fois de l'énergie et de la dose implantée (voir les résultats obtenus par TRIM au pic entre 100 keV et 1 MeV dans la Figure II.2), la dose minimale (D_{min}) d'hélium sera une fonction de l'énergie. Les valeurs expérimentales obtenues par différents auteurs (*[Raineri et al. 1995], [Godey, 1999,2000], [Oliverio 2001], [Delamare 2002])* pour les doses minimales nécessaires à l'observation de bulles ont été reportées dans le Tableau II.1 suivant :

Energie (keV)	D_{min} (cm^{-2})
20	5.10^{15}
40	1.10^{16}
300	1.10^{16}
1600	2.10^{16}

Tableau II.1 : *Dose minimale nécessaire en fonction de l'énergie d'implantation pour pouvoir observer des cavités en TEM [Raineri et al. 1995], [Godey, 1999].*

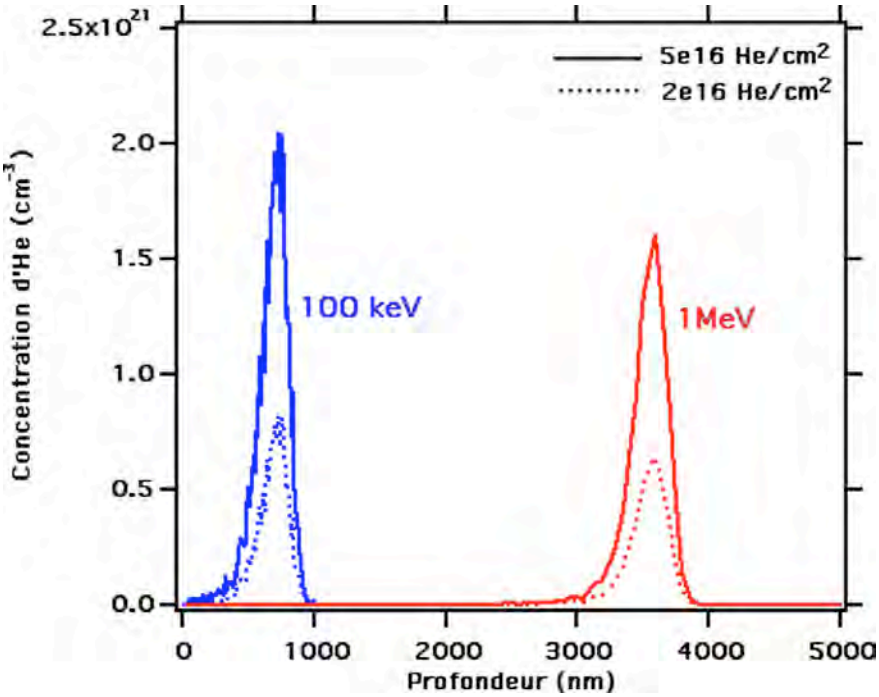


Figure II. 2 : *Profils de la concentration de He, calculés avec TRIM [Ziegler et al. 1985 et 2008] pour des doses 2.10^{16} et 5.10^{16} He/cm² à 100 keV et 1 MeV.*

Comme on l'a mentionné au chapitre I, §I.4.1, le fait qu'il faille une dose minima pour observer les bulles dès l'implantation peut être simulé en dynamique moléculaire (Alatalo et al. 1992). En effet, à une dose faible (inférieure à la dose critique), la concentration en lacunes (ou bilacunes) dans la

zone de défauts créés par implantation est considérée insuffisante pour piéger les atomes d'hélium. Donc, il ne se forme pas de complexes lacune-hélium stables dans le silicium. En revanche, pour une dose au dessus du seuil, cette concentration atteint une valeur suffisante pour stabiliser la formation de complexes V_nHe_m lors de l'implantation. A partir de ces complexes des bulles peuvent croitre avec une taille suffisante pour être visibles en microscopie électronique.

Lors d'un recuit ultérieur l'hélium pourra exodiffuser des bulles qui évolueront en cavités. Nous allons ici faire un rappel sur l'évolution de He restant dans l'échantillon en fonction de la température de recuit obtenue par différents auteurs [Raineri et al. en 1995 et 2000], [Godey et al. 2000], [Oliviero, 2001], [Delamare 2003].
Cette notion peut être introduite par deux facteurs : (i) le temps nécessaire à une désorption complète, (ii) la fraction d'hélium retenu.
Dans les cas des énergies d'implantation de l'ordre du MeV, comme les profondeurs d'implantation sont plus grandes, les temps mesurés, nécessaires à la désorption totale de He est beaucoup plus importante qu'aux énergies d'implantation de 20 à 300 keV.
En effet le temps nécessaire pour obtenir des cavités sans He pour un recuit de 800°C a été trouvée $> 3.10^4$ s pour des énergies de l'ordre du MeV [Godey et al. 2000]. Alors que, dans un échantillon implanté He entre 20 et 300 keV à une dose comprise entre 5.10^{15} et 10^{17} He/cm^2, le temps, nécessaire pour la désorption totale de l'hélium présent, varie de $5{,}8.10^{11}$ à $4{,}3.10^2$ s pour des températures de recuit respectivement de 300°C et 800°C [Raineri et al. 1995].

De même l'évolution de la fraction d'hélium retenue dans le silicium obtenue par la méthode TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) [Delamare 2003] montre que, plus l'énergie est élevée moins d'hélium est désorbé pendant un temps de recuit équivalent.

La Figure IV.3 montre des résultats obtenus à partir d'implantations d'hélium de 40 et 1,55 MeV pendant un post recuit de 800°C : on voit que l'évolution de la fraction de He restante dans l'échantillon est fonction du temps de recuit. Il reste environ 80 % d'hélium dans l'échantillon après un recuit d'une heure à 800°C pour une implantation à 1,55 MeV tandis qu'il désorbe totalement après de 30 minutes pour une implantation à 40 keV.

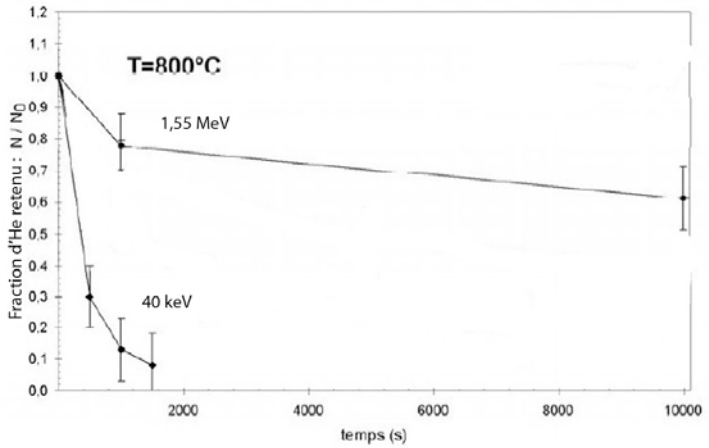


Figure IV.3 : *Evolution de la fraction d'hélium retenue dans le silicium en fonction du temps de recuit à 800°C pour les énergies d'implantation de 40 keV et 1,55 MeV [Delamare 2003].*

Il a été montré par ces auteurs que ces résultats étaient en accord avec ceux obtenus par le calcul à partir de l'équation de l'évolution du nombre d'atomes d'hélium :

$$\frac{dN_{He}}{dt} = \frac{-3N_{He}P}{Rr_b}\exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right] \qquad \text{(II.1)}$$

qui est aussi appelée une évolution des fractions résiduelles de l'hélium en fonction du temps de recuit [Griffioen et al. 1987].

Où :

N_{He} est le nombre de hélium dans une bulle, ce qui est en fonction du temps de recuit t.

L'évolution de N_{He} est désignée par $\frac{dN_{He}}{dt}$, étant aussi appelé une évolution des fractions résiduelles de l'hélium en fonction du temps de recuit.

P est le facteur du taux de perméabilité de He dans Si (il dépend de la pression de He dans Si).
R est la distance moyenne d'une bulle à la surface.
r_b est le rayon d'une bulle.
E_P est l'énergie d'activation pour la perméabilité de He.
T est la température de recuit.
K est le constante de Boltzmann (~8,6.10^{-5} eV/K).

Notamment, en utilisant l'équation de l'évolution du nombre d'atomes de hélium ci-contre, ils ont calculés le temps nécessaire pour la désorption totale de He présente dans les bulles qui dépend du budget thermique [Roqueta et al.1999], avec, comme valeur d'énergie d'activation E_P = 1,7 eV, [Wieringen et al. 1965, Jung 1994] et pour une perméabilité de 2,6. 10^{-6} cm^2/s (calculée à 10^5 Pascal.

II.1.1 Ions hélium de l'ordre du MeV

II.1.1.1 Résultats après implantation

Dans le cas d'implantations à haute énergie à température ambiante et à des doses relativement élevées (de 2. 10^{16} à 1.10^{17} He^+/cm^2), différents travaux (par exemple [Griffioen et al. 1987], [Beaufort et al. 2000], [Williams et al. 1993], [Follstaedt et al. 1993], [Fichtner et al. 1999], [Oliviero, 1999 et 2001], [Delamare et al. 2002], [Godey et al. 2000]) ont montré la formation d'une bande de défauts où on observe (Figure II.4) des boucles de dislocation (~ 4-30 nm) mélangées avec des nano-bulles (2-3 nm). Cette bande est située à des profondeurs de quelques μm correspondant approximativement à la profondeur des lacunes créées dans le silicium, calculées par TRIM [Ziegler et al. 1985 et 2000]. L'épaisseur de la bande endommagée ne dépend pas ou très peu de l'énergie d'implantation. Par contre, pour une énergie donnée de l'ion, l'épaisseur de cette bande croit significativement (de ~ 300 nm à ~ 1μm) quand la dose d'implantation croit de 2.10^{16} à 10^{17} He/cm^2.

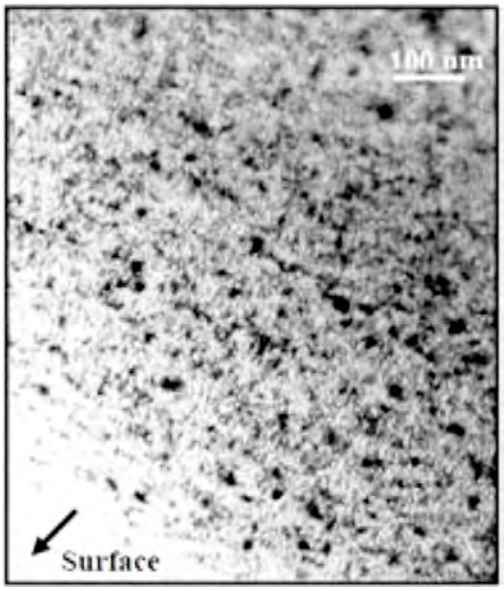


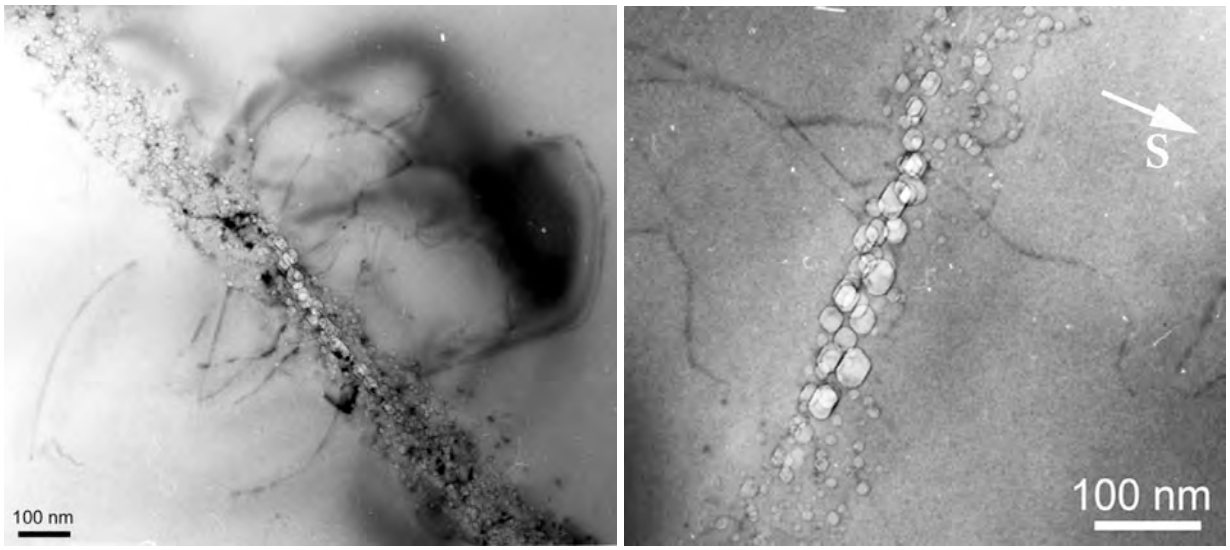
Figure II.4 : *Photo tirée de [Oliviero 1999]. Coupe transverse d'un échantillon observé par MET juste après implantation d'ions He de 1 MeV à température ambiante (dose de 5. 10^{16} He/cm^2). Ce champ clair de la zone endommagée montre, en plus de la présence de nombreuses boucles de dislocation (contraste noir), des bulles de 2-3 nm, imagées en sous focalisation (contraste blanc).*

II.1.1.2 Résultats après recuit isochrone

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats déjà obtenus sur l'évolution des défauts (dislocations, bulles) après une implantation suivie d'un recuit à haute température (≥ 800°C). Pour des énergies d'implantation de l'ordre du MeV, il est démontré qu'il reste une quantité significative d'hélium (environs 30%) dans la bande observée juste après implantation, en dépit d'un recuit à haute température (jusqu'à 1000°C).
Dès 800°C, non seulement une croissance des bulles apparaît, mais aussi une évolution importante des boucles de dislocation se produit (voir par exemple dans les Figures II.5, II.6 et II.7).

II.1.1.2.1 Recuit isochrone à 800°C: paramètres influant sur les cavités

Il a été montré que la croissance des bulles se fait à l'intérieur de la bande due à l'implantation (e.g. [Fichtner et al. 1998]). A une dose moyenne (~2.10^{16} He/cm^2), la bande de cavités n'est pas continue (e.g. Figure II.5). Elle est constituée de petites cavités d'un diamètre moyen d'environ 8 nm et de groupes de plus grosses cavités, d'un diamètre moyen de 20 nm. Cette configuration se retrouve pour des énergies de 1 à 1,6 MeV.



(a) *(b)*

Figure II.5 : *Mise en évidence de l'inhomogénéité de la bande de cavités pour une implantation d'ions He de 1,6 MeV à une dose de 2.10^{16} He/cm^2 et après un recuit de 800°C/30 min ; (a) Vue générale, (b) Champ clair cinématique à plus grand grandissement* [Godey 1999]. *On remarquera aussi l'évolution d'une partie des boucles de dislocations ainsi que l'apparition de dislocations à l'extérieur de la bande endommagée par l'implantation.*

Lorsqu'on augmente la dose jusqu'à 5. 10^{16} He/cm^2, grâce à la plus grande concentration de He, la bande de cavités devient continue (e.g. Figures II.6, et II.7) et la distribution en profondeur de ces cavités est plus homogène, les atomes de He stabilisant les cavités.
Pour une même température de recuit isochrone, la taille des cavités observées est alors d'autant plus importante que l'énergie de l'ion implanté est basse (comparer par exemple les figures II.6 et II.7$_a$). Pour des doses ≥ 5. 10^{16} He/cm^2, la croissance des bulles au cours du recuit est d'autant plus importante que la dose est élevée (e.g. Figures II.7$_{a,b}$).

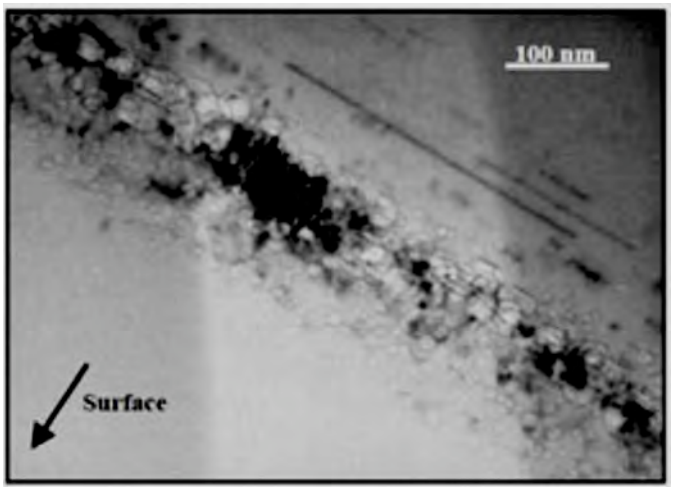
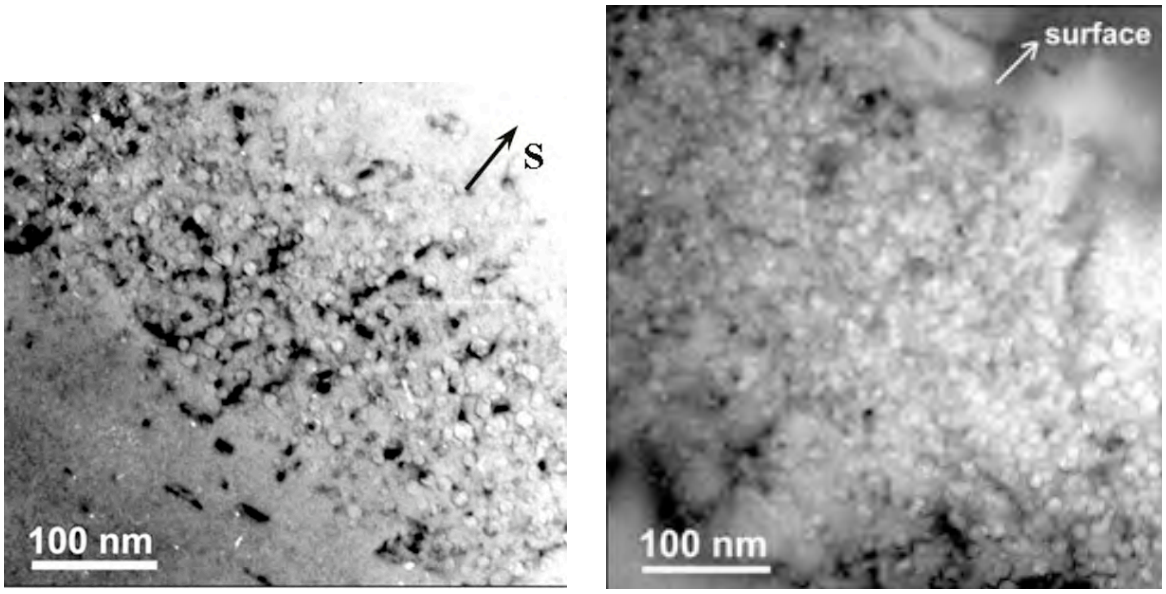


Figure II.6 : *Champ clair de la bande de cavités continue formée par des ions He de 1MeV pour une dose de 5.10^{16} He/cm^2 et après un recuit de 800°C/30 min [Oliviero, 1999]. On remarquera aussi sur ce cliché, l'évolution d'une partie des boucles de dislocations et notamment l'apparition de dislocations de type rod-like à l'extérieur de la zone endommagée par l'implantation*



(a) *(b)*

Figure II.7 : *Bande de cavités à une dose de (a) 5.10^{16} He/cm² (b) 10^{17} He/cm² pour une énergie de 1,6 MeV et un recuit de 30 min à 800°C [Oliviero 2001]. La taille moyenne des cavités augmente de 11 à 15 nm entre (a) et (b).*

II.1.1.2.2 Evolution des cavités en fonction de la température de recuit

Pour des doses ≥ 5.10^{16} He/cm², la taille moyenne et la densité des cavités dépendent de la température de recuit. Pour une même dose et une même énergie d'implantation, on constate que plus la température augmente, plus la taille des cavités croît et plus leur densité diminue (voir par exemple Figure II.8).

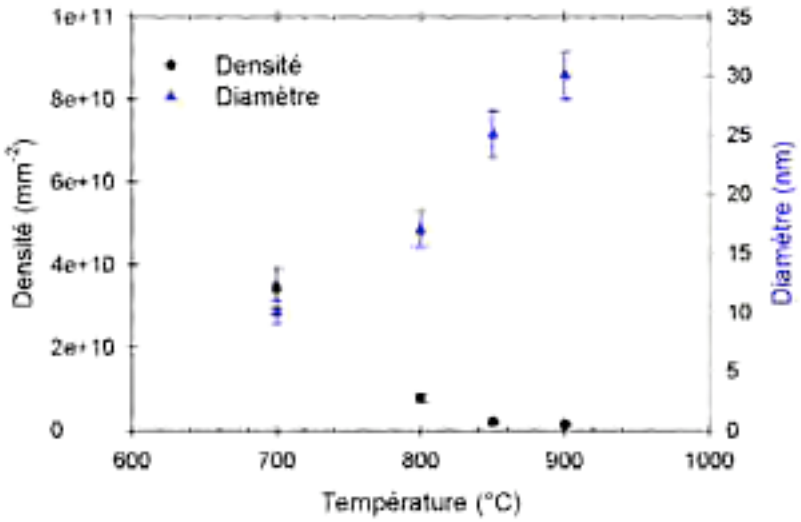


Figure II.8 : *Evolution du diamètre et de la densité de cavités en fonction de la température de recuit d'une heure (5.10^{16} He/cm² à 1,55 MeV) [Delamare 2003].*

Par ailleurs, il a été également montré que, lorsqu'on augmente la température de recuit, la largeur de la bande de cavités diminue en restant centrée à la profondeur d'arrêt des ions. Elle évolue même quelquefois vers une rangée de cavités quasi monocouche (voir par exemple Figure II.9)

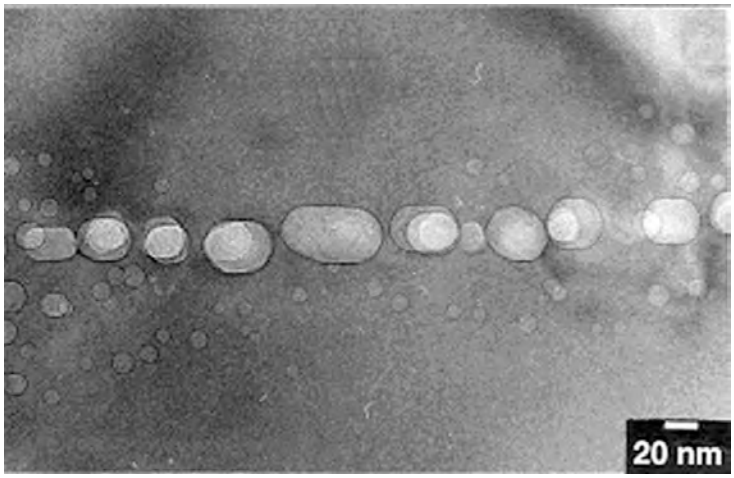


Figure II.9 : *Evolution des cavités pour une implantation de 5.10^{16} He/cm^2 à 1,55 MeV et un recuit d'une heure à T = 900°C [Delamare 2003].*

II.1.1.2.3 Evolution des boucles de dislocation en fonction du recuit

L'évolution de ces défauts dépend de la dose d'implantation. Cependant quelle que soit la dose d'implantation. Les boucles de Frank qui sont observées proviennent essentiellement de la croissance des cavités [Beaufort et al. 2000] et se situent à l'intérieur de la bande endommagée initiale et de part et d'autre de la bande de cavités (majoritairement à l'arrière) (Figure II.10). Leur densité augmente avec la dose d'implantation.

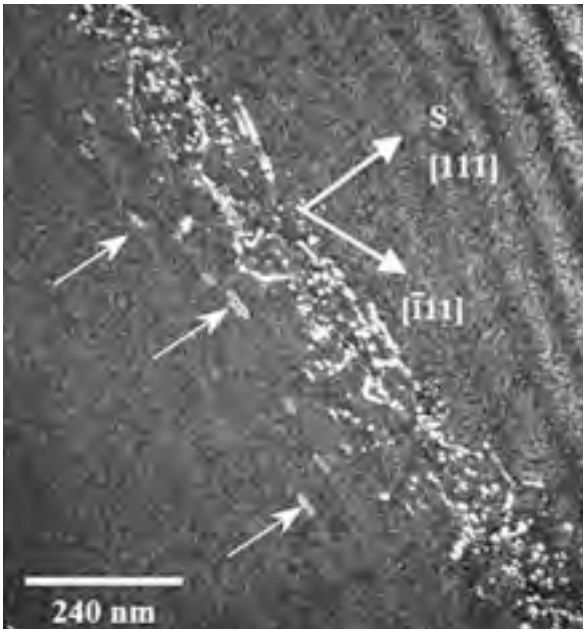
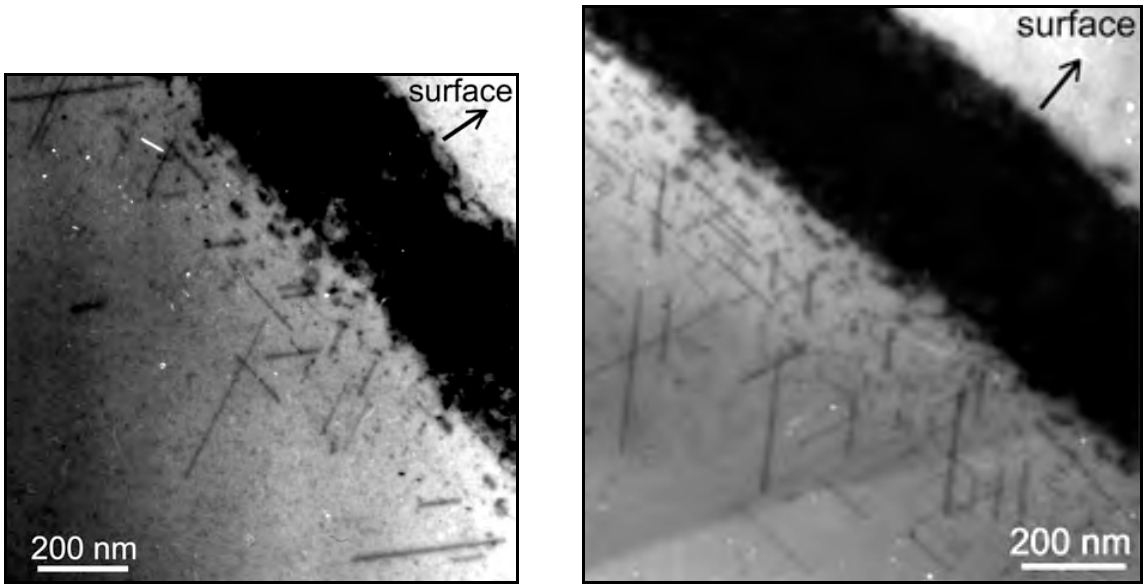


Figure II.10 : *Boucles de Frank (indiquées par les flèches) observées en faisceau faible* $\mathbf{g}=(\bar{1}\,11)$ *pour une énergie de 1,6 MeV, une dose de 2.10^{16} He/cm^2 et un recuit de 800°C/30 min [Oliviero 2001].*

Pour des doses d'implantation ~ 2.10^{16} He/cm^2, au cours du recuit, des dislocations de type interstitiel apparaissent et s'étendent sur plusieurs microns, aussi bien vers la surface de

l'échantillon que vers l'intérieur du substrat (Figure II.5). Elles peuvent être induites par les contraintes liées aux bulles en surpression, ou viennent de la coalescence des petites boucles de dislocation dues à l'implantation (e.g. [Oliviero 2001]).

Pour des doses d'implantation ≥ 5.10^{16} He/cm^2, juste après la bande de cavités, des défauts {311} de type « rod-like», apparaissent (Figure II.6). Ils sont allongés le long des directions <110> et leur densité augmente avec la dose d'implantation (Figure II.11). Ces défauts consistent en une agglomération de Si interstitiels créés au cours de l'implantation provenant d'un déséquilibre de leur concentration dans cette région [Takeda et al. 1994].



(a) *(b)*

Figure II.11 : *Défauts {311} observés le long de la bande, créés par une implantation de (a) 5.10^{16} He/cm^2 (b) 10^{17} He/cm^2 à une énergie de 1,6 MeV et un recuit à 800°C de 30 minutes [Godey 1999].*

II.1.1.3 <u>En résumé</u>

Pour des implantations d'hélium ≥ 1MeV,

- A température ambiante, pour une énergie d'implantation de l'ordre du MeV avec des doses d'hélium de 2.10^{16} à 1.10^{17} He/cm^2, il y a toujours formation de bulles de 2-3 nm en plus de boucles de dislocation. Ces défauts sont tous situés environ à la profondeur du pic de défauts et d'arrêt des atomes d'hélium donné par les simulations TRIM.

- Après un recuit à haute température (≥ 800°C),

(i) Les défauts étendus générés sont de différents types : des cavités de tailles 10-20 nm, des boucles de dislocation incluant des boucles de Frank, des dislocations pour des doses ~ 2.10^{16} He^+/cm^2, des défauts de type {311} pour des doses >2.10^{16} He^+/cm^2 et après un recuit à 800°C.

(ii) A une énergie donnée, plus la dose augmente plus la bande de cavités est continue lors d'un recuit isotherme. La distribution en taille des cavités dans la bande est aussi de plus en plus homogène. Enfin, la taille des cavités croît et leur densité diminue quand la température de recuit augmente.

(iii) Pour cette gamme d'énergie, les boucles de dislocation et autres défauts étendus ne sont pas uniquement contenus dans la couche de cavités mais s'étendent au-delà de celle-ci. Elles évoluent en fonction de la température de recuit et se présentent aussi bien vers la surface de l'échantillon que vers l'intérieur du substrat.

II.1.2 Implantation d'ions hélium dont l'énergie est de quelques dizaines à quelques centaines de keV (≤ 300 keV)

II.1.2.1 Résultats après implantation

De nombreuses études ont été réalisées pour des énergies d'implantation inférieures ou égales à 300keV (par exemple [Myers et al. 1989], [Myers et al. 1994], [Raineri et al. 1995 et 1996],[Cerofolini et al. 2000], [Tonini et al. 1998], [Fichtner et al. 1999], [David et al. 2001], [Wilson et al. 1981], [Veen et al. 1977], [Gorkum et al. 1981]). Les implantations ont été effectuées aux températures de 77 à 700K pour des doses entre 10^{16} et 2.10^{17} He/cm^2. A ces énergies on a observé dans toutes les expériences, la formation d'une couche de nanobulles (2-5 nm) dans une bande qui se situe dans la zone de recouvrement des pics d'arrêt de He et de concentration des lacunes créées (voir exemples Figures II.12, II.13). Des défauts sont aussi visibles dans cette bande (Figure II.13).
La largeur de la bande de bulles ne dépend pas de l'énergie d'implantation pour une dose donnée. Cependant, elle varie légèrement (de ~ 100 nm à ~ 300 nm) en fonction de la dose d'implantation (de 10^{16} à 10^{17} He/cm^2).

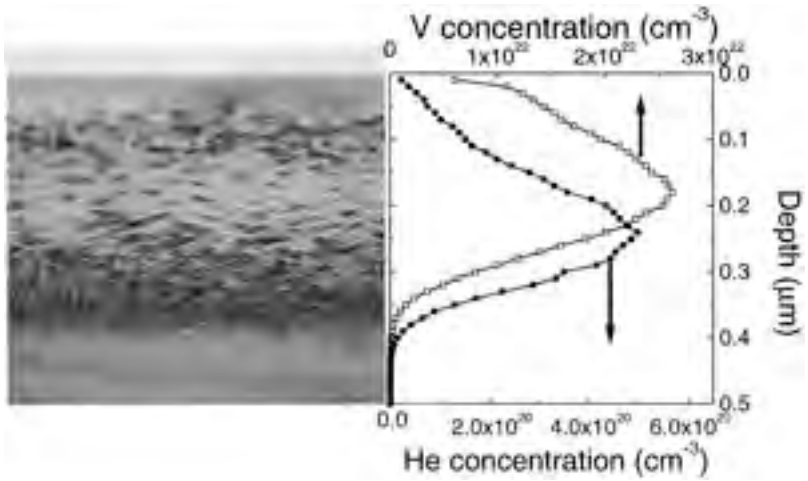


Figure II.12 : *Echantillon TEM implanté avec des ions hélium de 20 keV à une dose de 2.10^{17} He/cm^2. Champ clair en coupe transverse qui montre des bulles de 2-3 nm [Raineri et al. 1996] ainsi que des contrastes de dislocations. Les profils de distribution de lacunes et He sont obtenus par simulation SRIM.*

Figure II.13 : *Coupe transverse d'un échantillon implanté à T ambiante avec des ions hélium de 50 keV à une dose de 5. 10^{16} He/cm^2, image en champ clair [David et al. 2001]. Ce champ clair de la zone endommagée montre, en plus de la présence de nombreuses boucles de dislocation (contraste noir), des bulles de 2-3 nm, imagées en champ clair sous focalisé (contraste blanc).*

II.1.2.2 Résultats après recuit isochrone (≥ 700°C)

Pour des énergies d'implantation de quelques dizaines de keV à 300 keV, il a été montré qu'il reste une quantité très faible d'hélium dans la bande de bulles pour des recuits ≥ 800°C. Des évaluations faites par [Raineri et al. 1995] à partir de calculs développés par [Griffioen et al.1987] semble montrer que le temps nécessaire pour que l'hélium désorbe totalement est très court (≤ 8 minutes pour le recuit à 800°C).

Les nanobulles situées autour du pic de He disparaissent complètement au cours de ces recuits classiques.

II.1.2.2.1 Evolution de la bande de cavités située au voisinage du pic d'arrêt de He en fonction de la température de recuit

Après un recuit à haute température isochrone entre à 700 et 1000°C, il a été observé à la fois la croissance des bulles/cavités et une évolution importante des boucles et dislocations (voir par exemple dans Figures II.14, 15). La croissance des cavités qui se fait à l'intérieur de la bande due à l'implantation dépend de la dose d'implantation. Elle devient importante lorsque la dose est élevée (typiquement de quelques dizaines de nm).

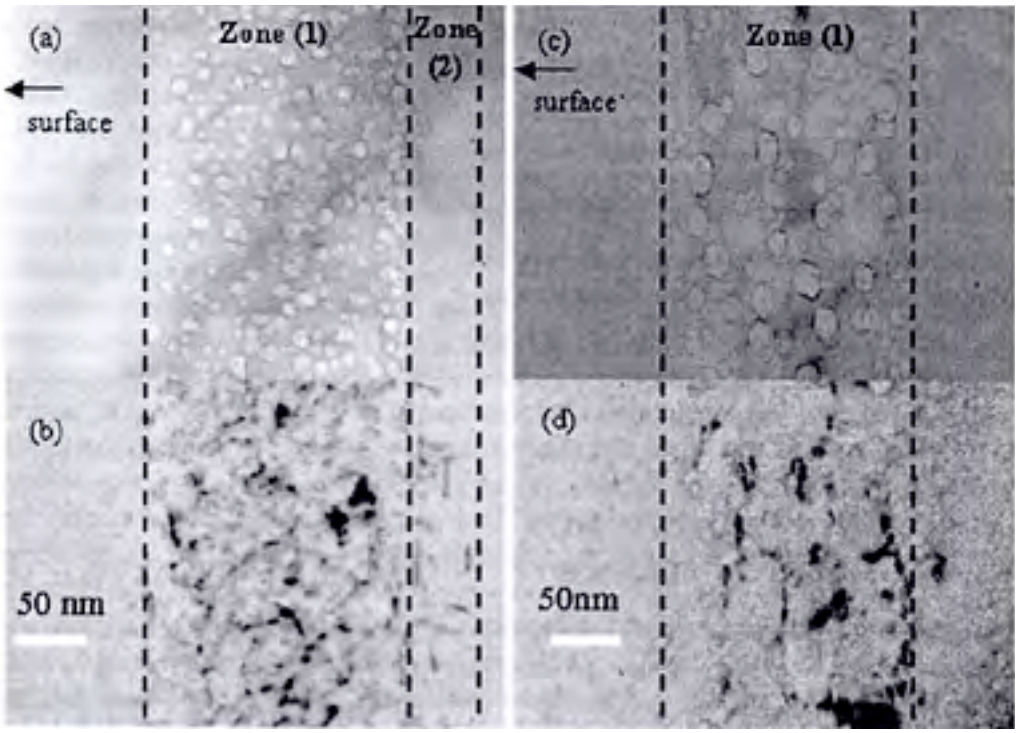


Figure II.14 : *Coupe transverse d'échantillons implantés avec des ions hélium de 40 keV à une dose de 5.10^{16} He/cm^2 après un post-recuit d'une heure à 700°C (a,b) et à 800°C (c,d). Les images en champ clair cinématique dans des conditions de contraste défavorable à la visibilité des dislocations (a,c) présentent une région de cavités (contraste blanc en sous focalisation); les images (b,d) sont observées en faisceau faible pour la mise en évidence des dislocations. La bande correspondant aux cavités montre la présence de boucles de dislocation (contraste noir) aux 2 températures de recuit alors que des défauts de type rod-like {311} ne sont observées qu'à 700°C (b) à l'extérieur de la bande (en profondeur) [Cayrel et al. 2004].*

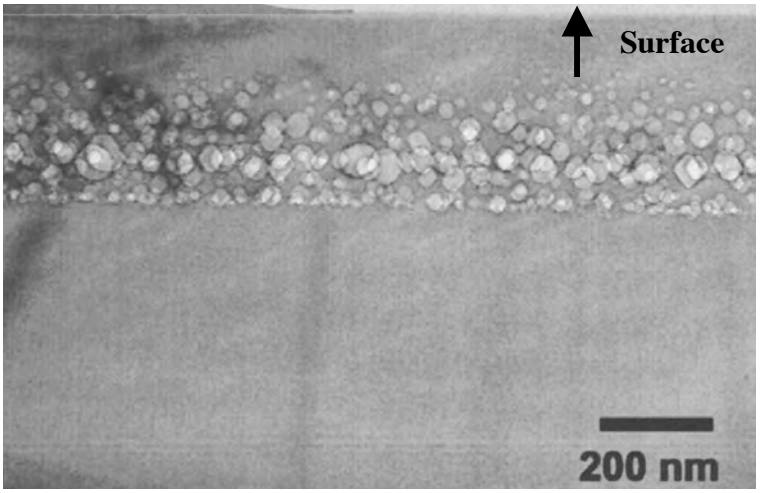


Figure II.15 : *Echantillon en coupe de transverse implanté avec des ions hélium de 40 keV à une dose de 3.10^{16} He/cm^2 après un recuit de 1h à 1000°C [Raineri et al. 1999]. Ce champ clair pris en conditions de contraste favorable à la visibilité des dislocations, montre l'absence de boucles et dislocations.*

En outre, l'évolution de la densité, la taille et la largeur de bande de ces cavités est fonction de la température de recuit. Lorsqu'on augmente la température de recuit, la densité et la largeur de bande de cavités décroît tandis que le diamètre moyen croît (voir exemple Figure II.16).

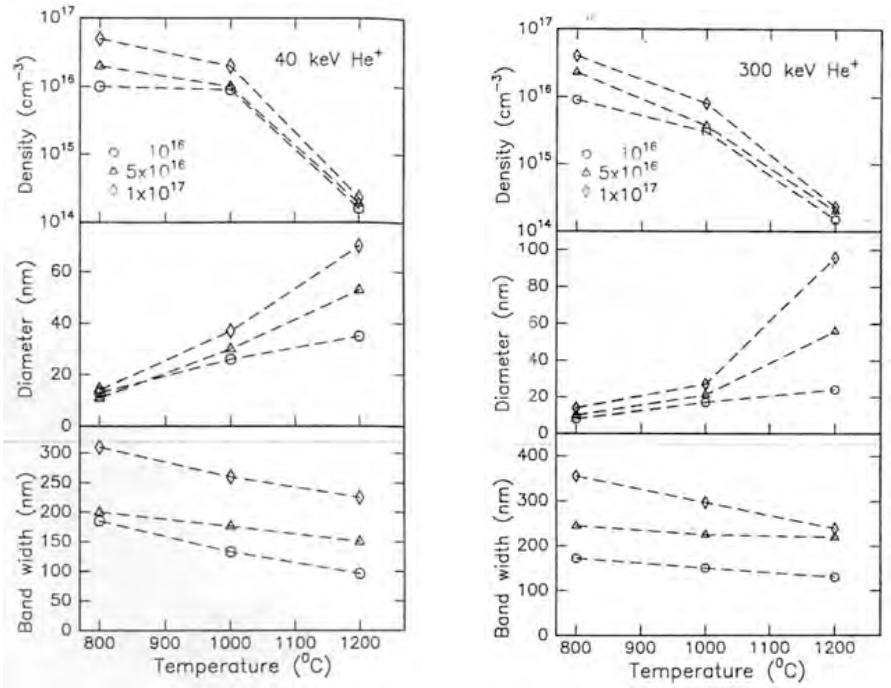


Figure II.16 : *Evolution de la densité, taille et largeur de bande des cavités en fonction de la température de recuit (recuit isochrone d'une heure ≥ 800°C) pour les trois doses 10^{16}, 5.10^{16}, et 10^{17} He/cm² à une énergie d'implantation de; (a) 40 keV (b) 300 keV [Raineri et al. 1995].*

II.1.2.2.2 Evolution des boucles de dislocation en fonction du recuit

Les défauts de type interstitiel (boucles et dislocation) ont été observés et analysés en fonction de la température de post recuit isochrone (entre 700 et 1000°C) dans le cas d'implantations à des doses > 10^{16} He^+/cm^2. Après recuit, des boucles de dislocation sont visibles à l'intérieur de la bande de cavités et la plupart relient les cavités les unes aux autres (Figure II.14). D'autres dislocations qui s'étendent aussi vers la surface libre de l'échantillon ont été également observées pour des températures de recuit de 700 à 800°C (non illustré ici). Ces dernières disparaissent après un recuit de 1000°C.
Des défauts de type rod-like {311} qui se situent juste en arrière de cette bande apparaissent à 650°C. Leur population diminue et ils disparaissent finalement à 800°C (voir Figure II.14) alors que des boucles de dislocations apparaissent à 700°C et disparaissent à 850°C (par exemple noter sur la Figure II.14, la diminution du nombre de boucles de dislocations). A des températures de recuit jusqu'à 1000 °C (par exemple Figure II.15) seules des cavités sont observées.
Les différents auteurs considèrent que la formation des cavités a participé à la dissolution des boucles et dislocations (même des défauts de type {311}) [Raineri et al. 1996], [Roqueta et al. 1999]. Les cavités en fait, jouent le rôle de puits pour les interstitiels contenus dans ces défauts étendus. Les interstitiels vont migrer alors vers les interfaces des cavités en entrainant une diminution et disparition progressive de ces défauts.

Une confirmation du rôle important des cavités dans le piégeage des interstitiels a été faite après un recuit à 1000°C d'un échantillon implanté avec de l'hélium de 100 keV à une dose de 10^{16} He/cm^2 (Figure II.17). Dans ce cas, la densité des cavités est faible et des défauts de type interstitiel (boucles et dislocations) sont toujours présents dans la zone de cavités et s'étendent de part et d'autre de celles-ci.

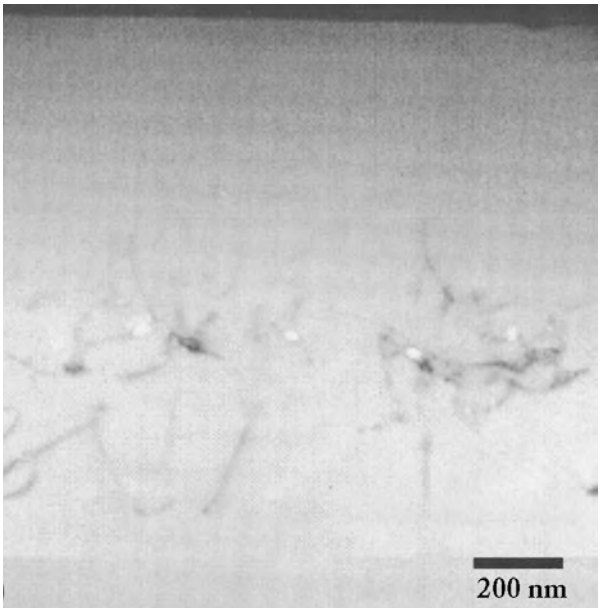


Figure II.17 : *Champ clair d'un échantillon en coupe de transverse implanté avec des ions hélium de 100 keV à une dose de 10^{16} He/cm^2 et ayant subit un recuit de 1h à 1000°C [Raineri et al. 1999].*

II.1.2.2.3 Recuit rapide à 800°C

Plus récemment, après un recuit rapide à 800°C, à côté de la formation des cavités de quelques dizaines de nanomètres dans une bande se situant au voisinage du pic d'arrêt de He, il a également été observé la formation de nanocavités de taille inférieure à 4 nm [Mirabella et al. 2006]. En effet, des échantillons avaient été implantés avec des ions hélium de 20 à 80 keV à une dose de 2 à 3.10^{16} He/cm^2 (voir § II.1.2.1). Après un post-recuit rapide à 800°C (<10'), un ensemble de nanocavités de 2-3 nm a été observé entre la surface libre et la bande de cavités (de quelques dizaines de nanomètres) au voisinage de R_p (profondeur du pic de He) déjà décrite au §1.2.2.1. Ces nanocavités de 2-3 nm sont plus denses autour de la profondeur de $R_p/2$ (Figure II.18).

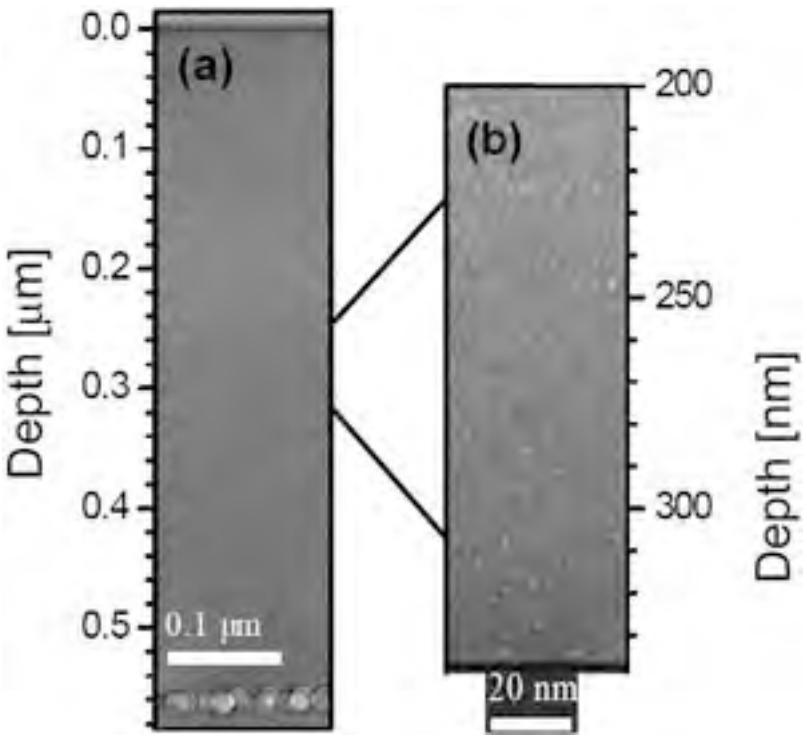


Figure II.18 : *Morphologie de cavités obtenues par implantation d'ions hélium de 80 keV à une dose de 3.10^{16} He/cm^2 et un recuit rapide (de 10 minutes) à 800°C, : (a) vue générale des cavités de la surface jusqu'à R_P de He (b) Zoom sur les nanocavités de 2-3 nm en sous focalisation (contraste blanc) dans la région 200-350 nm [Bruno 2006].*

Ces auteurs n'ont pas donné d'explication du mécanisme de formation de ces nanocavités visibles pour des recuits rapides principalement à $R_p/2$. Cependant, différents auteurs (e.g ; [Koegler et al. 1997], [Koveshnikov et al. 1998], [Peeva et al. 2001, 2003]), ont mis en évidence la formation de petits amas lacunaires à $R_P/2$ indirectement par la ségrégation d'atomes métalliques formant des nanoprécipités visibles en microcopie électronique et qui ont aussi été détectés par sonde ionique (Secondary Ion Mass Spectrometry). La formation de ces nanoprécipités métalliques a été supposée due à la ségrégation des lacunes et des atomes d'hélium en interstitiel dans la zone des ions implantés. Cette théorie a été développée à partir des chocs balistiques dans un modèle de chocs binaires [Heinig et al. 1999].
Ce mécanisme pourrait expliquer la formation des nanocavités observées par [Mirabella et al. 2006] et [Bruno 2006] lors du recuit RTA.

II.1.2.3 <u>En résumé</u>

- A partir de la température de l'azote liquide jusqu'à 400°C dans une gamme d'énergie d'implantation inférieure ou égale à 300 keV pour des doses de 10^{16} à 10^{17} He/cm^2, il se forme toujours une bande de bulles de 2-3 nm entourée d'une zone très endommagée (boucles, dislocations) juste après implantation.
- Après un recuit standard (~ 1h) à haute température (700-1000 °C),

  (i) Pour des doses > 10^{16} He/cm^2, les défauts étendus générés sont de différents types : des cavités de tailles différentes (de quelques nanomètres à quelques dizaines nanomètres), des boucles de dislocations, des défauts {311}, et des dislocations.

(ii) A une énergie donnée, plus la dose augmente plus la densité de cavités augmente lors d'un recuit isotherme de l'ordre de l'heure. Quand la température de recuit augmente, la densité et la largeur de bande de cavités décroît tandis que le diamètre moyen croît

(iii) Pour un recuit rapide à 800°C (<10'), il apparaît également une zone de nanocavités 2-3 nm vers la surface de l'échantillon. Le mécanisme de leur formation n'avait cependant pas été expliqué.

II.2 Piégeage d'atomes métalliques par les cavités

Les cavités en tant que puits vis à vis des impuretés métalliques ont été utilisées pour améliorer les propriétés électriques du silicium dans les composés pour la microélectronique. Notre but étant de se servir des interfaces des nanocavités, créées par implantation ionique, former un ensemble homogène de nanoprécipités métalliques. Nous rappellerons ici brièvement les principaux résultats connus dans le domaine du piégeage par des cavités dans Si.

Les impuretés métalliques peuvent se piéger sur la surface interne des cavités en utilisant les liaisons pendantes présentes à l'interface cavité/Si. La chimisorption d'impuretés métalliques sur les parois internes des cavités a été montrée dans le cas du cuivre, de l'or, du nickel ou bien encore du platine par différentes équipes [Myers et al.1994], [Myers et al.1995], [Myers et al.2000], [Petersen et al.1997], [Kinomura et al.2002]. Ces impuretés métalliques se piégeaient sur la surface interne des cavités, sur, au maximum, une monocouche (Cu, Au, Ni,…). Myers et al. en 1995 ont étudié la probabilité pour les impuretés métalliques de pouvoir former une liaison chimique avec les liaisons pendantes des cavités. Ils ont déterminé les énergies libres de liaison, ΔG (voir chapitre I § I.4.3), des différents métaux avec les parois de ces cavités pour estimer le taux de tapissage des parois internes des cavités par ces atomes métalliques. Le mécanisme de chimisorption n'intervient que pour des concentrations faibles de soluté métallique (inférieures à la limite de solubilité du métal dans le silicium).
Quand on augmente la concentration des impuretés métalliques, au cours de leur diffusion vers l'interface cavité/Si, la concentration des atomes métalliques devient suffisamment importante au voisinage de l'interface pour entrainer une précipitation de ces atomes sous forme de siliciure 3D dans la matrice. Les interfaces cavités/Si jouent alors un rôle de catalyseur dans la formation de ces précipités. Ces phénomènes de précipitation réduisent, jusqu'à même éliminer, le processus de chimisorption.

Quand la vitesse de diffusion du métal ainsi que sa solubilité est importante pour éviter la précipitation du siliciure sur la face externe des cavités, il peut alors y avoir un remplissage 3D plus ou moins complet de la cavité par le métal pur, après le tapissage interne des parois par chimisorption.

Ces études de piégeage ont été menées par diffusion des atomes métalliques, notamment (i) à partir d'une couche déposée à la surface de l'échantillon (ii) à partir d'atomes directement implantés dans l'échantillon.

II.2.1 Dépôt d'atomes métalliques à la surface d'un échantillon de silicium contenant des cavités

Des études de l'efficacité de piégeage des cavités pour des atomes métalliques ont été menées en faisant diffuser par recuit la couche métallique déposée à la surface d'échantillons. La diffusion des atomes métalliques a été effectuée sous un recuit de 2 heures à 950°C (Figure II.19$_a$) ou 1050°C (Figure II.19$_{b,c}$).

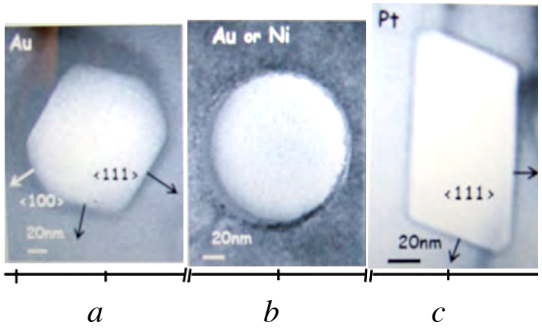
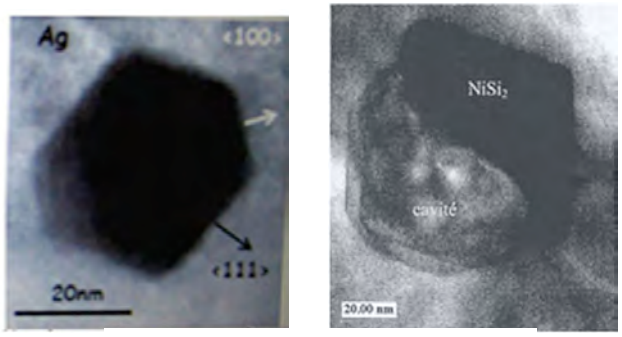


Figure II.19 : *Exemples de l'évolution, au cours du piégeage d'atomes métalliques par mécanisme de chimisorption, d'or, nickel ou platine, d'une cavité d'une vingtaine de nm, initialement facettée (a,c). Notons, dans le cas de Ni ou Au, qu'un taux de recouvrement, même faible (4%), induit un changement radical de morphologie des cavités qui deviennent sphériques (b). Dans le cas du platine, (c) le taux de recouvrement de Pt est de l'ordre de 70% (analyse par SIMS) quand la précipitation du métal pur intervient à l'intérieur de la cavité. Les expériences ont été effectuées sous un recuit de 2 heures à 950°C (a) ou à 1050°C (b,c) [Bouayadi 2003].*

Les images observées en MET dans la Figure II.19 montrent de façon claire l'influence du degré de recouvrement et du type de métal chimie-sorbé sur les formes d'équilibre des cavités dans le silicium.

Dans le cas du piégeage de l'argent, il a été observé un précipité d'Ag pur de contraste sombre de forme facettée remplissant partiellement ou même complètement la cavité (Figure II.20$_a$), alors qu'il y a bien-sûr la formation classique de précipités de siliciures à l'extérieur de la couche de cavités. Il a été également montré qu'en prolongeant le temps de recuit, les précipités de siliciures formés au voisinage de la couche de cavités disparaissent au profit des précipités d'argent pur dans les cavités. (Bouayadi 2003). De même la formation de siliciures au voisinage de cette couche est pratiquement stoppée. Ces auteurs ont interprété ce phénomène comme une maturation d'Ostwald au voisinage des cavités, due à une énergie de liaison Ag–cavité plus basse que celle Ag–siliciure.

Pour le piégeage d'atomes de nickel, il a seulement été observé la formation de précipités de siliciures à l'interface des cavités et de la matrice, lorsque le temps de recuit a augmenté (Figure II.20$_b$). Après un temps de recuit (donc de diffusion), les atomes Ni présents dans la couche de cavités qui, au début ont décoré les parois internes des cavités par chimisorption, ont dépassés en concentration la limite de solubilité et ont précipité sous forme de siliciures à partir de la paroi externe cavité/Si. Dans ce cas l'énergie de liaison Ni-cavité a été supposé plus élevée que Ni-siliciure.



a *b*

Fig. II.20 : *Exemple du piégeage d'atomes métalliques par formation de précipités d'atomes métalliques purs dans une cavité pour Ag (a) ; des précipités de siliciures $NiSi_2$ à l'interface cavité/Si (b). Les expériences ont été effectuées sous un recuit supplémentaire (deuxième recuit) de 2 heures à 1050°C, par rapport au recuit effectué Figure II.19 [Bouayadi 2003].*

II.2.2 Dépôt d'atomes métalliques par implantation ionique

Une autre technique, employée pour mieux comprendre les paramètres expérimentaux intervenants dans le remplissage des cavités, a été d'implanter des atomes métalliques dans le silicium (i) soit dans lequel des cavités avaient été créées au préalable (ii) ou en formant postérieurement des cavités dans l'échantillon.

Différents travaux sur le piégeage d'impuretés métalliques par des cavités, créées par implantation d'ions He ou H de l'ordre de quelques dizaines keV, ont été effectués (voir par exemple [Myers et al.1993], [Myers et al.1994], [Follstaed et al. 1994], [Mohadjeri et al. 1995], [Wong-Leung et al. 1995], [Petersen et al.1997]). Ces travaux se sont uniquement penchés sur la détermination de l'efficacité de piège des bulles pour les métaux de transition.

Afin de déterminer le rôle et l'efficacité de pièges des cavités au cours de la diffusion des atomes métalliques, plusieurs expériences avec différents paramètres expérimentaux ont été réalisées. Par exemple, avec une énergie et une dose d'implantation donnée, les températures et le temps de recuit se sont montrés des paramètres essentiels. Le choix de la température de recuit dépend principalement des propriétés précises de chaque ion implanté (par exemple coefficients de diffusion et solubilité) [Weber 1988].

Le Tableau II.2 récapitule les observations des métaux piégés par implantation ionique à faible concentration dans des échantillons contenant des cavités. Les paramètres de piégeage d'atomes métalliques sont déterminés via le mécanisme de chimisorption (ΔG_{sil} et ΔG_{cav} étant respectivement les énergies libres de liaison des atomes de métal avec les siliciures et avec les parois des cavités, celles qui sont définies dans le § I.4.3 du chapitre I).

Métal	Température (°C)	Quantité des solutés piégés		Solutés piégés sur les surfaces{111} en fraction de monocouche	ΔG_{sil} (eV)	ΔG_{cav} (eV)
		(10^{12} cm^{-2})	Fraction de monocouche			
Cu	600	4800	1	~ 1	1,5 – 1,7	2,2 ± 0,2
Au	850	3200	1	~ 1	~ 2,5	≥ 2,0
Ni	550	150	0,057	1/19	1,7	≥ 1,5
Co	900	7	0,0026	1/7	2,8	~ 1,7
Fe	1000	12	0,0062	~1/2	~ 2,9	~ 1,6

Tableau II.2 : *Récapitulatif des résultats trouvés pour les différents solutés de métaux dans le silicium. Résultats obtenus par des mesures de SIMS et RBS ([Myers et al.1995], [Follstaed et al. 1996]).*

- Dans le cas de Ni, un wafer de silicium de 250 μm ont été implantés au préalable avec des hélium de 30 keV à une dose de 10^{17} He/cm^2 et recuits 5h à 700°C de manière à obtenir une couche de cavités. Des siliciures ont été ensuite formés par implantation à 150 keV à une dose de 1.10^{17} atomes.cm^{2} à la face arrière suivi d'un recuit [Follstaed et al. 1995], [Myers et al.1995]. Après un post-recuit de 89 heures à 550°C, les atomes Ni diffusent à travers la matrice et décorent les parois des cavités. La saturation d'atomes nickel a été calculée à partir de clichés de microscopie électronique d'une zone de l'échantillon où sont situées la bande de cavités. Elle correspond à un recouvrement par une monocouche des surfaces intérieures des cavités (estimée à $1,5.10^{14}$ atomes.cm^{-2}).
Des analyses par RBS (Rutherford Back scattering) et SIMS (secondary ion mass spectroscopy) qui donnent les profils de la concentration d'atomes en fonction de la profondeur ont mis en évidence que 100% d'atomes nickel sont piégés par la bande de cavités. Cependant, il a été aussi montré que le taux de piégeage des cavités diminue considérablement si on forme une zone amorphe par l'implantation de Ni à température ambiante [Mohadjeri et al. 1995].
Par exemple, pour des échantillons contenant des cavités par implantation d'hydrogène de 100 keV à une dose de 3.10^{16} H/cm^2, dans le cas d'implantation de nickel de 70 keV à une dose de 10^{15} atomes/cm^2 du même côté que la couche de cavités :
(i) à T ambiante, il y a seulement 5 % d'atomes Ni présents dans la bande de cavité après 800°C/1h et 20 % atomes Ni après 1000°C/1h.
(ii) à 250°C, la presque totalité des atomes de nickel sont présents dans la bande de cavités après ≥ un recuit d'une heure à 800°C. A ces températures de recuit quelques précipités de $NiSi_2$ ont été mis en évidence dans la bande de cavités.

Cette différence dans l'efficacité du piégeage par les cavités est due à la variation des coefficients de diffusion et essentiellement de solubilité des atomes de Ni dans le silicium amorphe par rapport au silicium cristallin. Il est connu que $NiSi_2$ se forme facilement alors que la diffusion est plus faible dans le silicium amorphe ([Fortuna et 1995], [Mohadjeri et al. 1995]) donc dès le début du recuit avant que le cristal ne recristallise la germination des précipités de siliciures est favorisée au détriment de la diffusion vers les cavités.

- Dans le cas de Cu, les expériences d'implantation du cuivre pour l'étude de leur piégeage dans des échantillons contenant des cavités ont été effectuées de la même façon que celles du nickel (i.e. côté opposé à la bande de cavités formées) [Myers et al.1993], [Myers et al.1994], [Follstaed et al. 1995], [Myers et al.1995]. Cette implantation, à des doses variant de 5.10^{15} à 10^{17} atomes.cm^{-2}, a permis de former une couche enterrée de Cu_3Si. Un recuit est ensuite réalisé entre 600 et 700°C pendant 1 à 25 heures pour diffuser, à partir de cette couche, les atomes de Cu vers les cavités. Ces auteurs ont alors observé le piégeage des atomes de cuivre sur les surfaces internes des cavités. La saturation d'atomes de cuivre correspondante à un recouvrement par une monocouche est estimée de 5.10^{15} atomes.cm^{-2}. En plus, les analyses en RBS et SIMS ont montrées que la presque totalité des atomes de cuivre sont piégés par la bande de cavités.
D'autres études ont été menées en effectuant l'implantation des ions Cu de 70 keV à des doses ≤ 3.10^{15} Cu. cm^{-2} et du même côté que celui de cavités pré-formées. Ces cavités ont été crées par implantation de H suivie d'un recuit entre 600 et 750°C. Dans ce cas, Wong-Leung et al. ont observé dans quelques cavités, la formation d'un siliciure stable, pauvre en silicium (Cu_3Si) après un recuit ≤750°C. Wong-Leung et al. ont interprété cette différence par l'absence de formation de Cu_3Si due à la faible dose implantée. A plus haute température de recuit il a aussi été observé la formation de précipités de Cu pur à l'intérieur de quelques rares cavités.

- Dans le cas de l'or, une implantation ionique de ce métal à 95 keV à une dose de 10^{15} atomes.cm^{-2} a été effectuée sur le même côté que la bande de cavités présentes (par implantation d'hydrogène de 97 keV à une dose de 3.10^{16} H.cm^{-2} et un recuit au-dessus de 600°C). Cette implantation d'or est faite à la température ambiante pour former une couche amorphe dans le silicium. Après un recuit d'une heure à 850°C, le résultat montre que la presque totalité des atomes d'or sont présents dans la bande de cavités et certains précipités d'or pur ont remplis des cavités [Wong-Leung et al. 1995].

- Dans le cas du platine et de l'argent, une bande de cavités est d'abord formée par implantation d'hydrogène de 70 keV, à une dose de 3.10^{16} H/cm^{2} et un post-recuit à 850°C. Les échantillons sont ensuite post-implantés, du même côté que la bande de cavités, à la température ambiante, avec des ions Pt ou Ag de 70 keV et à une dose comprise entre 10^{13} et 10^{15} atomes.cm^{-2}. Les couches implantées sont alors amorphisée. Pour recristalliser ces couches amorphes, un post-recuit d'une heure à 850°C a été réalisé. Ce recuit a permis de diffuser les atomes métalliques vers les cavités. Les résultats ont montré que pour des implantations à des doses inférieures à 10^{14} atomes.cm^{-2} pour Pt et à 3.10^{14} atomes.cm^{-2} pour Ag, 100% de ces atomes métalliques sont présents dans la bande de cavités. Par contre, si la dose d'implantation est supérieure à la solubilité (10^{14} atomes.cm^{-2} pour Pt et à 3.10^{14} atomes.cm^{-2} pour Ag), la diminution de la quantité des atomes piégés dans la bande de cavités était importante due à :
- une germination des siliciures (Pt-Si) dès le début du recuit avant que le cristal ne recristallise. Ces précipités de siliciures sont donc favorisés au détriment de la diffusion vers les cavités.
ou
- parallèlement, une germination des précipités ($AgSi_2$) en épitaxie parfaite à la surface externe des cavités et la rediffusion des atomes d'argent vers les cavités, à partir de ces précipités. Alors, une partie seulement des atomes d'argent se retrouve précipitée à l'état pur dans les cavités, des disiliciures étant toujours présents à la fin du recuit.

- Dans le cas du cobalt, celui-ci a été pré-implanté à 100 keV à une dose de 5.10^{16} Co^+/cm^2 dans du silicium à 350°C pour former des siliciures dans Si [Myers et al.1994], [Myers et al.1995], [Follstaed et al. 1996]. Juste après implantation, les précipités de disiliciures de type B sont toujours majoritaires [Mantl 1992]. Un premier recuit de 1h à 600°C a été effectué. D'après les expériences menées par [Palard 1997], ce recuit devrait produire un réarrangement du cobalt qui rediffuse par murissement d'Ostwald à partir du type B au profit de la croissance du type A thermodynamiquement plus stable (voir le § I.4.2 du chapitre I). Ensuite, un deuxième recuit de 2h à 900°C a été effectué. Rappelons qu'à ces températures (près de la température de fusion), une déstabilisation générale de l'échantillon se produit, notamment les dislocations deviennent mobiles [Peng et al. 1995]. Il y aura alors re-dissolution des atomes de Cobalt dans la matrice et formation de précipités A thermodynamiquement stables au moment du retour à la température ambiante comme il a été observé par [Hull et al. 1990] après un recuit de 1000°C. Dans le but de créer des cavités, une post-implantation, côté opposé à celui de l'implantation métallique, a été menée à la température ambiante, avec de l'hélium de 150 keV, à une dose de $1.10^{17}cm^{-2}$. L'échantillon a enfin subi un dernier recuit de 2h à 900°C pour former des cavités sans l'hélium et favoriser la diffusion des atomes de cobalt à partir des disiliciures.

Les résultats provenant d'une étude par SIMS donne la valeur de $6{,}6.10^{12}$ atomes/cm^{-2} pour l'intégralité des atomes de cobalt dans la bande de cavités (correspondant à la concentration d'atomes de cobalt dans la bande). Alors, le taux de remplissage des cavités est mesuré de 0,0026 << 1 monocouche [Myers et al.1995], ce qui signifie que l'énergie libre de liaison des atomes de cobalt avec les parois des cavités est inférieure à celle avec les siliciures. Ainsi, les atomes de cobalt préfèrent rester dans les siliciures formés hors de la bande de cavités au lieu de diffuser vers les cavités.
Le résultat dans le cas du piégeage pour les atomes cobalt est semblable à celui obtenu dans le cas du fer. La procédure expérimentale et les paramètres expérimentaux pour l'implantation des ions Fe^+ sont les mêmes que ceux pour Co (même dose, même énergie d'implantation). Mais, l'implantation est alors à l'ambiante ce qui provoque l'amorphisation de Si et le recuit se fait pendant 1h à 520°C pour recristalliser Si et former des siliciures $FeSi_2$ dans la matrice. Ensuite, l'échantillon a été post-recuit à 1000°C pendant 2h pour (i) déstabiliser les dislocations et (ii) favoriser la croissance des précipités de phase stable [Myers et al.1996]. L'échantillon est post-implanté aux ions hélium du même côté que les ions métalliques et à même énergie et dose que dans le cas de Co. Mais le dernier recuit a été effectué pour cet échantillon à la température de 1000°C pendant 2h afin qu'il y ait une diffusion des atomes de fer à partir des siliciures stables vers les cavités. L'intégralité des atomes de fer dans la bande de cavités est de $1{,}2.10^{13}$ atomes/cm^{-2} (déterminée par SIMS), correspondant au remplissage de 0,0062 monocouche.

- Piégeage de Cu par des nanocavités de 2-3 nm

Récemment, il a été observé le remplissage, par des atomes de cuivre, des nanocavités de 2-3 nm créées dans la zone entre la bande de cavités d'une dizaine de nm et la surface libre (voir § II.1.2.2.3 ci-dessus) ([Peeva et al. 2001], [Bruno et al. 2006]).
Dans ce cas, l'ion cuivre a été implanté à la face arrière des échantillons qui contiennent déjà des cavités à la face avant. L'énergie d'implantation était de 20 à 300 keV et la dose de 10^{12} à 2.10^{15} atomes/cm^2. Enfin, un recuit a été effectué à 700-800°C. Lors de ce recuit, des atomes de cuivre diffusent dans l'échantillon (de l'épaisseur ~ 600 μm) et sont piégés par les nanocavités de 2-3 nm et les cavités d'une dizaine de nanomètres (au voisinage de R_P). La largeur de la zone de piégeage de Cu par ces nanocavités est entre la surface libre et la bande de cavités. La concentration au pic, du cuivre piégé par les cavités dans la bande, est un ordre de grandeur plus grand que celui au niveau du piégeage des nanocavités de 2-3 nm.

Au niveau des nanocavités, le cuivre a été non seulement détecté par mesures SIMS, mais aussi un remplissage de nanocavités a été mis en évidence par MET (contraste noir). Cependant, il n'y a pas eu d'analyses qui permettraient d'identifier les phases de ces nanoprécipités à l'intérieur des cavités. Ceci, en raison notamment de la petite taille des nanocavités.

Les cavités ne sont pas les seuls défauts présents dans la couche. Les dislocations sont aussi des sites de piégeage pour les atomes métalliques. Il a été mis évidence pour le cuivre et le fer, dans des échantillons où une bande de cavités a été formée par implantation d'hélium suivi d'un recuit. En effet, ces échantillons à la fois une zone de défauts de type interstitiel (dislocation, rod like,…) et une bande de cavités contenant elle-même des dislocations reliant les cavités dans la bande sous contrainte.

Les atomes de fer sont piégés par les dislocations alors que le cuivre reste préférentiellement piégé sur les cavités. ([Stritzker et al. 2001], [Sumino 199], [Wilde et al. 2000], [Roqueta 2000]). C'est aussi le cas de Ni, Au et Pt qui, à travers des analyses SIMS, montrent une affinité particulière pour les dislocations [Bouayadi 2003].
Il est à souligner que les atomes d'argent sont aussi piégés par les dislocations reliant les cavités dans la bande contrainte et forment ainsi des petits précipités d'argent sur les dislocations, parallèlement au remplissage des cavités elles-mêmes. Après un recuit supplémentaire (même température et même temps de recuit que pour le premier), il a été noté que les précipités d'Ag purs formés sur les dislocations interstitielles dans la bande de cavités ont également disparus au profit de ceux qui se trouvent à l'intérieur des cavités (voir la Figure II.20$_a$). Ce phénomène a été supposé dû à un mécanisme de mûrissement d'Ostwald.
En plus, il est important de noter que les cavités sont plus stables que les dislocations dues à l'implantation de He suivie d'un recuit. Lors du piégeage de Ag, quand le recuit à 1050°C est suivi d'un second recuit identique, les dislocations disparaissent, le matériau se restaure et la zone de défauts se transforme en une chaîne de grosses cavités, alternativement vides et remplies de grands précipités d'argent.
Par contre, le phénomène de formation des précipités (de métaux purs ou de siliciures) sur les dislocations de la bande de cavités n'est pas observé pour d'autres atomes métalliques tels que Ni, Au et Pt bien qu'il ait été montré que ces métaux sont détectés par SIMS et RBS dans la zone des dislocations.

II.2.3 En résumé

On voit donc que, selon l'atome métallique étudié, les mécanismes de piégeage peuvent être différents : (i) chimisorption sur la surface interne des cavités pour des concentrations diluées d'atomes (donc métalliques inférieures à leur solubilité) (ii) formation préférentielle de siliciure à l'interface cavités/Si (iii) précipitation des atomes métalliques pour former des précipités de métal pur dans les cavités.

Pour le mécanisme de chimisorption, dans le cas de piégeage par la technique de dépôt d'une couche à la surface, le taux de remplissage dépend à la fois de la température et du temps de recuit pour permettre la diffusion des atomes métalliques dans les cavités. Pour le piégeage d'atomes métalliques introduits par implantation ionique, la température d'implantation est un paramètre supplémentaire important. Tous ces paramètres expérimentaux sont ajustés selon les propriétés de chaque atome piégé : diffusion, solubilité notamment.

Le processus de la formation des précipités purs (Ag, Au) ou des siliciures (Cu_3Si) à l'intérieur des cavités ou à l'interface cavités/Si ($NiSi_2$) dépend également des conditions expérimentales citées

dans le mécanisme de chimisorption et des propriétés de chaque type d'atome métallique piégé. Cependant, ce processus a besoin d'une concentration d'atomes métalliques supérieure à leur limite de solubilité dans le silicium pour pouvoir former des précipités.
`

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé brièvement la formation, par implantation ionique, des cavités et défauts étendus de type interstitiel notamment à l'intérieur de la bande de cavités. A la fin de ce chapitre, nous avons décrit les mécanismes principaux de piégeage d'atomes métalliques dans cette bande à la fois sur les dislocations et les cavités.

II.3.1 cavités versus nanocavités

Concernant la formation des cavités et défauts étendus obtenus par implantation d'ions hélium, les études ont montré qu'il se forme toujours des nanobulles de 2-3 nm au voisinage de R_P (correspondant au pic de défauts) en plus de boucles de dislocation (à une concentration ≥ $3{,}5.10^{20}$ He/cm^3) dans le silicium.
Après recuit ≥ 700°C :

(i) pour des implantations à des énergies ≤ 300 keV, l'hélium s'échappe complètement du silicium lors de recuits thermiques supérieurs à 700°C. En revanche, pour des énergies d'implantation plus élevées de l'ordre du MeV, une quantité importante d'hélium (~30 %) reste piégée dans les bulles en dépit d'un recuit à haute température (1000°C).
(ii) il y a formation d'une bande de cavités dont la taille est de quelques dizaines nm, accompagnées de défauts étendus (boucles de dislocations, dislocations, rod-like, boucles de Frank) dont la nature et l'extension dépendent des conditions expérimentales.
(iii) à une énergie donnée, plus la dose augmente plus la bande de cavités est continue lors d'un recuit isotherme. La distribution en taille des cavités dans la bande est aussi de plus en plus homogène. En outre, la taille des cavités croît et leur densité diminue quand la température de recuit augmente.
(iv) des nanocavités de 2-4 nm n'ont été observées qu'après un recuit rapide (<10') d'échantillons implantés à des énergies de quelques dizaines de keV. Elles se situent de la surface libre jusqu'à la bande de cavités (au voisinage de R_P).

Nous retenons donc de ces études que, bien que des nanobulles soient créées dès l'implantation, avec une homogénéité d'autant plus grande que l'énergie est élevée, un recuit est nécessaire pour obtenir des cavités exemptes d'hélium. Dans ce cas, des cavités d'une taille d'une dizaine de nm minimum sont formées au pic d'arrêt des ions. Une seule étude à basse énergie (quelques dizaines de keV) et recuit rapide montre l'existence d'un ensemble de nanocavités de quelques nm à l'extérieur de la bande des cavités. Il sera alors intéressant de vérifier si des nanocavités (2-3 nm) sont également présentes après un recuit rapide d'échantillons implantés à haute énergie (i.e. de l'ordre du MeV). Cette étude n'a en effet pas encore été menée.
En considérant les études de la formation des nanocavités (dans le §II.1.2.2.3 ci-dessus), on constate que les nanocavités existent dans le silicium pour des conditions expérimentales limitées (comme le temps et la température de recuit). Nous rappelons qu'à haute température de recuit (≥800°C), elles n'ont été observées que pour un temps de recuit très rapide.

Le résultat de la formation de ces nanocavités sera utilisé pour la création ultérieure de nanoprécipités à partir de leurs surfaces libres. Cet ensemble de nanocavités devra être sur une zone la plus étendue possible et avoir une densité la plus homogène possible. L'idéal étant de pouvoir s'abstraire de la bande de cavités de 10 à 20 nm.

II.3.2 force de piégeage des métaux par des cavités

(i) Les études ont également montré que les cavités dans la bande sont des pièges efficaces pour les atomes métalliques. La chimisorption est un mécanisme qui a décrit l'interaction entre le métal (impureté) et la surface interne d'une cavité pour des concentrations diluées d'impuretés. A des concentrations plus élevées, sous certaines conditions, des précipités 3D se forment soit à l'intérieur des cavités ou à l'interface cavités/Si- côté Si. Le piégeage d'atomes métalliques par les cavités est un processus qui dépend de nombreux paramètres expérimentaux : les paramètres liés à l'implantation d'hélium, la technique de piégeage, la température et le temps de recuit permettant de faire diffuser les impuretés vers les cavités. Tous ces paramètres dépendent essentiellement des propriétés thermodynamiques des métaux que l'on souhaite piéger.

(ii) Le piégeage du cuivre par des nanocavités de 2-3 nm dans la zone étendue a aussi été démontré. Les nanoprécipités formés à l'intérieur de certaines nanocavités sont supposées être du cuivre pur. Toutefois, aucune analyse n'a confirmé la nature et la structure de ces nanoprécipités.

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Plan du chapitre :

Page

III.1 Implantation ionique — *75*

III.1.1 L'implanteur IRMA — *76*

III.1.2 L'accélérateur d'ions ARAMIS — *76*

III.1.3 Conditions expérimentales des implantations effectuées — *77*

III.2 Traitements thermiques — *80*

III.2.1 Recuits classiques — *80*

III.2.2 Recuits rapides — *80*

III.3 Techniques de préparation des échantillons pour la microscopie électronique — *81*

III.4 Technique d'observation en Microscopie Electronique par Transmission (MET) — *83*

III.4.1 Observations en mode diffraction — *83*

III.4.2 Mode image — *84*

III.4.2.1 Champ clair — *86*

III.4.2.2 En champ sombre — *86*

III.4.2.3 Images haute résolution — *88*

Dans ce chapitre nous allons développer les différentes techniques utilisées au cours de ce travail. La Figure III.1, qui synthétise les différentes étapes dans cette étude expérimentale, met en évidence plusieurs techniques : l'implantation, les techniques de recuit et les observations par microscopie électronique à transmission. Cette derrière technique exige des échantillons minces (≤100 nm), aussi des techniques d'amincissement d'échantillon ont été mises en œuvre au cours de ce travail.

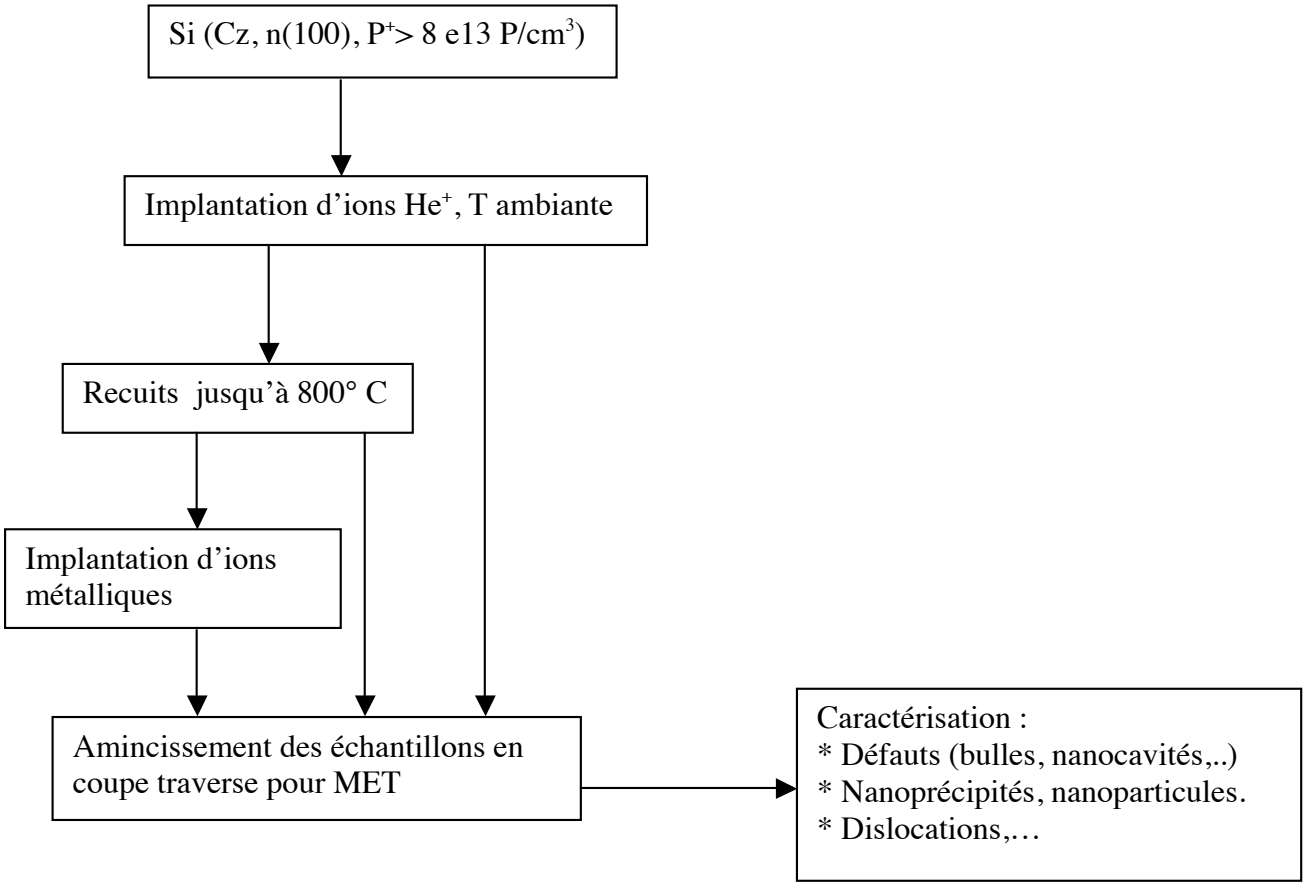


Figure III.1 : *Etapes expérimentales.*

III.1 Implantation ionique

Les implantations ont été effectuées à l'aide de l'implanteur de moyenne énergie, IRMA (Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique) et l'accélérateur (tandem) de quelques MeV, ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, Microanalyse et Implantation dans les Solides) du laboratoire.

III.1.1 L'implanteur IRMA

Il est équipé d'une source d'ions Bernas – Nier [Figure III.2], et permet de séparer pratiquement tous les éléments du tableau périodique. Selon leurs propriétés physico-chimiques, les éléments à implanter sont introduits dans la source soit sous forme de gaz (pour des éléments gazeux), soit sous forme d'une poudre d'un composé chimique contenant l'élément à implanter qui est sublimée par chauffage. Les vapeurs sont alors ionisées par des électrons émis par chauffage d'une cathode en tungstène. La source étant sous tension (de 5 à 40 kV). Les ions sortant de la source subissent une première accélération puis sont triés en masse par un aimant.

Les ions sélectionnés subissent ensuite une deuxième accélération sous une tension comprise entre 0 et 150 kV. Ainsi, selon l'état de charge de l'ion, l'énergie finale de l'ion variera entre 5 et 570 keV. Le faisceau est ensuite focalisé à l'aide d'un triplet quadripolaire électrostatique. Afin de réaliser une implantation homogène, le faisceau est balayé en X et Y sur la surface de l'échantillon grâce à un système de plaques électrostatiques.

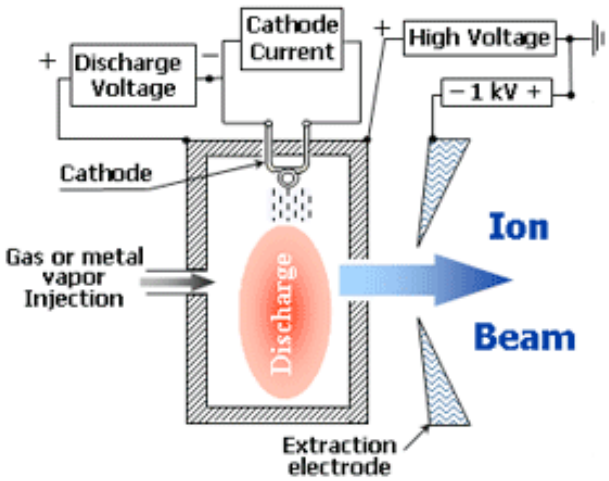


Figure III.2 : *La source d'ions Bernas – Nier.*

III.1.2 L'accélérateur d'ions ARAMIS

ARAMIS (Figure III.3) est un accélérateur utilisé pour des irradiations et des implantations de plus haute énergie (de quelques centaines de keV à quelques MeV). Il possède deux types de sources d'ions dont la production peut se faire suivant deux modes :

Le mode Tandem :

On obtient une source d'ions négatifs par pulvérisation sous bombardement d'ions césium d'une cathode contenant l'élément à accélérer. Les ions négatifs obtenus sont extraits de la source et subissent une première accélération sous une tension de 20 à 50kV. Ils sont ensuite triés en masse par un aimant afin de sélectionner une seule masse et post-accélérés par une tension variable de 0 à 100kV. Après la traversée du tube accélérateur basse énergie, dans le terminal (la partie centrale de

l'accélérateur), les ions sont épluchés de leur charge négative, i.e. ils perdent plusieurs électrons, lors de collision avec des molécules d'azote. Ils sont alors chargés positivement et peuvent être accélérés une nouvelle fois sous une tension maximale de 2 MV dans le tube haute énergie vers la sortie de l'accélérateur. Le faisceau est à nouveau focalisé par un triplet quadripolaire puis centré et balayé à l'aide de plaques électrostatiques permettant de réaliser une implantation homogène.

Le mode Van de Graaf :

Le faisceau est produit dans le terminal de l'accélérateur par une source d'ions positifs de type Penning qui permet d'obtenir des faisceaux de He, H, N… difficiles à ioniser négativement. Cette source située dans la partie centrale de la haute tension de l'accélérateur fournit des ions positifs par ionisation d'un gaz. Le faisceau d'ions est alors directement injecté dans le tube accélérateur de haute énergie.

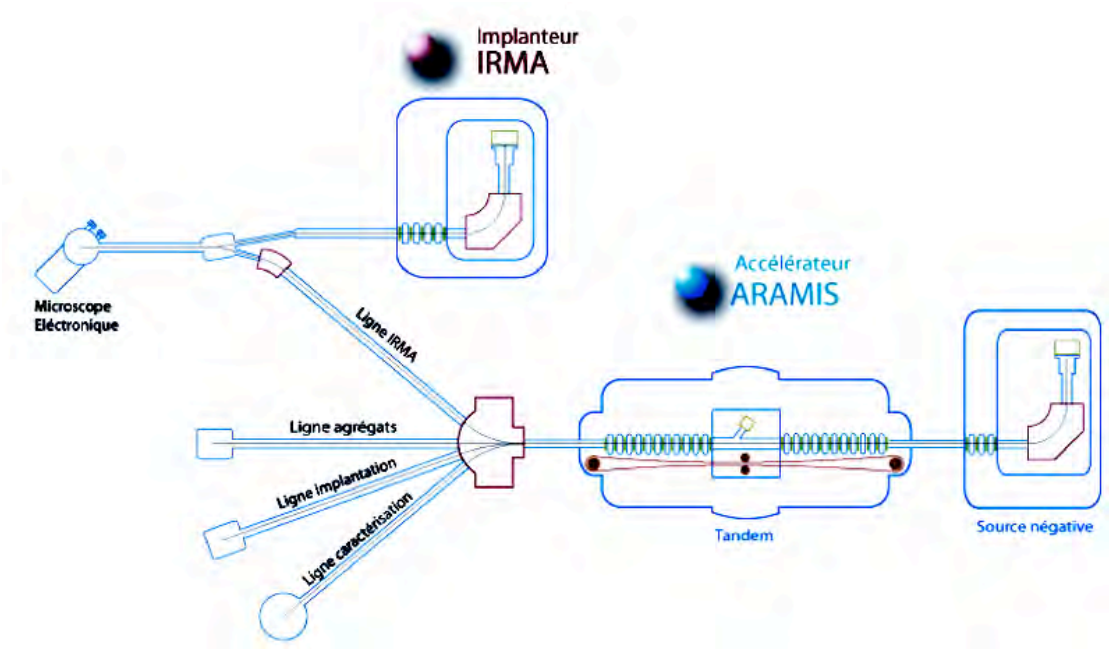


Figure III.3 : *Schéma de l'implanteur IRMA, de l'accélérateur ARAMIS.*

III.1.3 Conditions expérimentales des implantations effectuées

Les implantations ont été utilisées d'abord pour obtenir un ensemble de nanocavités de taille assez étroit (<4nm). Après optimisation pour l'obtention de l'ensemble des nanocavités, notre but était, grâce à la présence de surfaces libres des nanocavités, d'obtenir par implantation des nanoprécipités métalliques qui pourraient avoir des propriétés magnétiques intéressantes.

Les échantillons utilisés dans cette étude sont en silicium de type n(100). Le substrat de silicium est obtenu par la méthode de tirage Czochralski (Cz), d'une épaisseur de 500 μm, est dopé au phosphore avec une concentration de P^+ supérieure à 8.10^{13} P /cm^3. Les concentrations des

impuretés dans silicium sont typiquement 5.10^{17} à 2.10^{18} atomes/cm^3 pour l'Oxygène et $0,5.10^{16}$ à 5.10^{16} atomes/cm^3 pour le Carbonne [Leroy 1986].

Comme nous avons vu au Chapitre II, des nanobulles (2-3 nm) peuvent se former dès l'implantation d'ions hélium à la température ambiante pour des énergies allant de 30 keV à 1,5 MeV. Au cours de la désorption de He par recuit à 800°C, en dehors des cavités de quelques dizaines de nm qui se forment au pic de la distribution, des études sur la présence de nanocavités à la périphérie n'ont été menées qu'à moyenne énergie (quelques dizaines de keV). Des nanocavités se sont alors avérées stables par recuit rapide < 10' pour des températures de recuit de 800°C (voir par exemple [Bruno 2006]).
Nous avons donc, dans un premier temps, mené des études plus approfondies sur la formation de nanobulles pour des énergies d'implantation d'hélium de 30 keV à 1,5 MeV et leur évolution vers des cavités par désorption d'hélium au cours d'un post-recuit à 800°C. Les implantations d'hélium ont été effectuées avec l'accélérateur ARAMIS (pour des énergies ≥ 500 keV) ou l'implanteur IRMA à basse énergie.
Ensuite, pour mener à bien notre étude de formation des nanostructures assistées par les nanocavités, nous avons choisi d'implanter des ions Ni ou Co qui permettent d'obtenir des systèmes relativement simples. Nous avons donc post-implanté ces ions dans la zone des nanocavités.

Pour chaque implantation les valeurs des paramètres expérimentaux tels que énergie, flux, dose et température d'implantation ont été déterminés en tenant compte des études antérieures dans le silicium (voir chapitre II):

(i) La température de l'échantillon doit être telle que les implantations ne provoquent pas l'amorphisation du silicium. Les implantations d'hélium ont été menées à température ambiante. Pour les ions métalliques plus lourds, les températures d'implantation ont été de 300 et 650°C.

(ii) L'énergie des ions est déterminée de manière à ce que le pic des atomes implantés se situe à une profondeur donnée. La courbe de distribution en profondeur des atomes implantés peut être obtenue théoriquement à l'aide du programme de simulation TRIM (de type Monte–Carlo). Ce programme considère l'évolution à 0 K de chaque ion incident subissant des collisions binaires au cours de son parcours dans une cible amorphe.
Les implantations d'hélium ont été faites de manière à ce que le pic de la distribution d'arrêt des ions soit à environ de 5 μm, 2 μm et 400 nm. Ce qui correspond, d'après TRIM respectivement à des énergies de 1,5 MeV, 500 keV et 50 keV (Tableau III.1).
L'optimisation des nanocavités après recuit, pour une implantation d'ions hélium de 50 keV, nous a conduits à choisir l'énergie des ions Co et Ni à 370 keV de manière à ce qu'ils s'arrêtent à des profondeurs < 400 nm. A cette énergie, la position du pic de la distribution en profondeur des ions est égale à 220 nm (voir Figure III.4 et Tableau III.1).

Elément implanté	E (keV)	R_P (nm)	ΔR_P (nm)
He	1500	5300	800 ± 50
He	500	2000	600± 50
He	50	450	220 ± 10
He	30	280	200± 50
Ni, Co	370	320	220 ± 10

Tableau III. 1 : *Parcours projetés R_p et écarts quadratiques moyens ΔR_P simulés par TRIM pour les conditions expérimentales utilisées dans ce travail.*

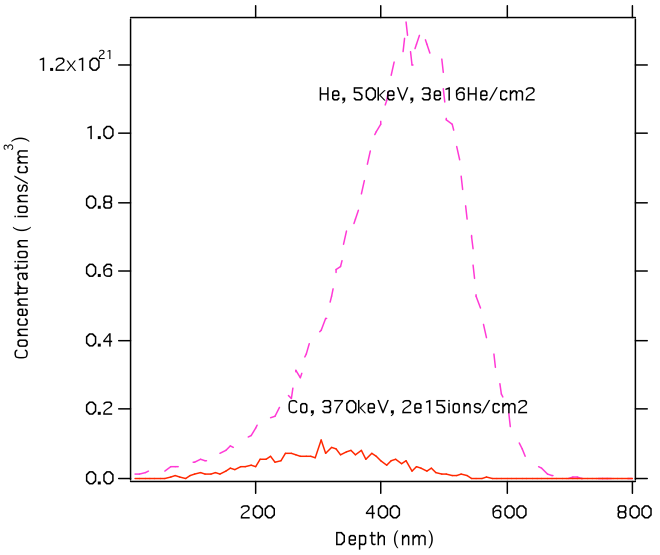


Figure III.4 : *Profils TRIM obtenus pour les ions He à 50 keV et Co ou Ni à 370 keV.*

(iii) Les flux d'ions ont été choisis de manière à ne pas élever sensiblement la température de la cible quand les implantations sont faites à l'ambiante sans refroidissement. Les flux d'hélium utilisés durant ces implantations ont été choisis entre 1 et 3.10^{12} He/cm^{-2}.s^{-1}. Les doses d'implantation obtenues étaient de 2 à 4.10^{16} He/cm^2. Pour les ions métalliques, toutes les implantations se font à chaud (voir ci-dessus) à température contrôlée Le flux utilisé est en général de l'ordre de 4.10^{12} ions.cm^{-2}.s^{-1} pour une dose de 2.10^{15} ions/cm^2. Pour Ni une implantation à 300 °C avec un flux de 3.10^{11} ions.cm^{-2}. s^{-1} a aussi été effectuée.

Nous avons évalué l'échauffement dû au faisceau d'ions pendant une implantation à la température ambiante, en utilisant les calculs de M. Shack [Schack 1984], et M. Palard [Palard 1997].

L'équation de conduction s'écrit : $\Delta T + q/(\sigma\, x_0) = 0$,

Où ΔT est la valeur de l'élévation de température de l'échantillon, σ la conductivité thermique à la température ambiante (1,38 W.cm-^{2}.K^{-1} pour Si), x_0 est l'épaisseur de l'échantillon et q est la densité d'énergie surfacique.

En résolvant cette équation [Schack 1984] on obtient comme solution :

$\Delta T = \Delta T_i + \Delta T_r = S.q_i/(\sigma\, x_0) + x_0^2.\, Q_r/(\sigma.x_0)$,

où ΔT_i, ΔT_r et q_i,q_r sont respectivement les échauffements et la densité surfacique d'énergie déposée par un faisceau d'ions et la densité d'énergie rayonnée par l'échantillon, S est la surface de l'échantillon.

Sous vide, l'échauffement dû au rayonnement est $\Delta T_r = x_0^2.\, Q_r/(\sigma.x_0) << 1$.

L'échauffement entrainé par le faisceau d'ion s'écrit :

$\Delta T_i = S.q_i/(\sigma\, x_0) = C.\, S_{balayée}.V_i.J_i$,

Où $C = 1/(\sigma\, x_0)$ est un coefficient constant ; $S = S_{balayée}$ est la surface balayée par le faisceau d'ions ; $q_i = V_i.J_i$ avec V_i est l'énergie du faisceau d'ions ; J_i est la densité de courant du faisceau.

Donc ΔT_i croît proportionnellement avec l'une des trois valeurs : $S_{balayée}$, V_i, J_i.

Dans le cas de He^+ E_i = 500 keV, flux $J_i = 10^{12}$ He/cm²/s, on a donc q_i = 0.1 W/cm². Pour une épaisseur de l'échantillon de $x_0 = 5.10^{-2}$cm, et une surface balayée de 8 cm², l'écart de température ΔT_i, dû à la densité d'énergie des ions He^+, est ~ 5°C.
Si $J_i = 3.10^{12}$ He/cm²/s et les autres conditions expérimentales étant identiques, on a q_i = 0,4 W/cm² et ΔT_i ~ 25°C. Donc, pour une implantation à l'ambiante (20°C) et sans refroidissement, l'échantillon atteindra ~ 45°C au maximum.

III.2 Traitements thermiques

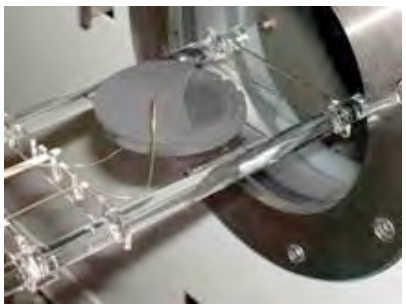
Pour l'obtention d'un ensemble de nanocavités optimisé, en tenant compte de la littérature, nous avons tenté différents recuits. Nous avons utilisé deux techniques de recuit : classiques (lents) ou recuits rapides.

III.2.1 Recuits classiques

Pour les fours classiques, la pente de montée et de descente en température est faible due à l'inertie thermique importante du four, typiquement quelques degrés par minute. L'énergie thermique est surtout apportée par convection et les temps de recuit vont de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures.
Le recuit est effectué sous azote ou argon hydrogéné. Les fours utilisés sont (i) un four AET trois zones tubulaires au laboratoire de Photonique et de Nanostructures à Marcoussis (LPN). Ce four a une température maximale d'utilisation de 1250°C. (III) un four en quartz du laboratoire. Il s'agit d'un four entouré d'une résistance chauffante dont la température maximale est de 900°C.

III.2.2 Recuits rapides

Le recuit rapide (RTA) a une transmission de l'énergie thermique par rayonnement et non par convection. En général, ces recuits durent moins de 100s et certains, appelés flash, durent moins de cinq secondes. Le chauffage a été obtenu grâce à la puissance des lampes halogènes (four de recuit rapide AET au laboratoire LPN, Figure III.5$_a$) ou des lampes à quartz (four de recuit rapide ADDAX au laboratoire IEF, Orsay, Figure III.5$_b$).
Ces recuits sont effectués sous vide ou sous atmosphère réductrice (argon hydrogéné). La température maximale d'utilisation est de 1000°C. Ils sont pilotés par ordinateur et bénéficient d'un suivi des paramètres de recuit (température de consigne, température mesurée, intensités délivrées aux lampes).


(a)

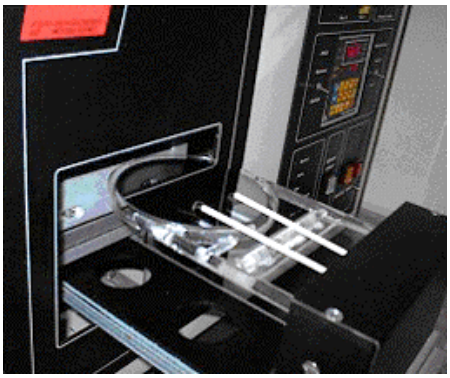

(b)

Figure III.5 : *Four AET. L'échantillon à traiter est déposé sur un récepteur et protégé par un couvercle, des pièces, en graphite, absorbent le rayonnement des lampes (a). Four d'un système ADDAX (b).*

Nous avons effectué des recuits à 800°C avec une rampe de chauffage qui permet de passer d'environ 100°C à 800°C pendant 30 s. On a un palier de température de recuit à 800°C, qui dépend du temps demandé. Quant à la descente en température, elle dépend de l'inertie du système. Typiquement, après une régulation à 800°C, le temps nécessaire pour descendre en dessous de 100°C est de 2 minutes (voir Figure III.6).

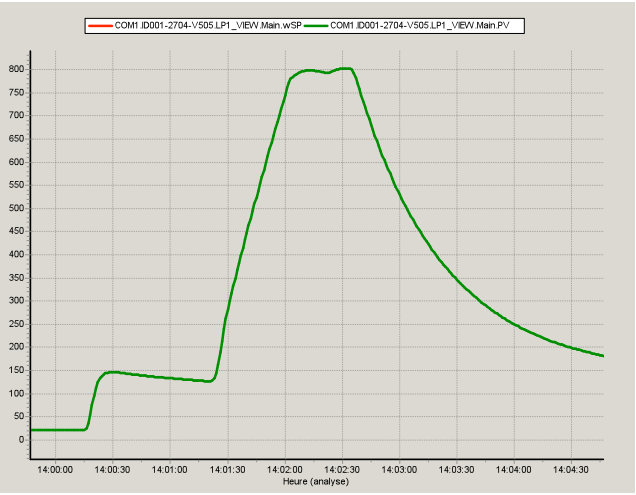


Figure III.6 : *Profil typique d'un recuit rapide de 30 secondes (palier à 800°C).*

III.3 Techniques de préparation des échantillons pour la microscopie électronique

Les échantillons implantés hélium ont une épaisseur de 500 μm, aussi, pour les observer et analyser par microscopie électronique en transmission, nous avons préparé des coupes transverses qui ont été amincies mécaniquement par « tripode » jusqu'à obtenir des épaisseurs suffisamment faibles (~100 nm) pour être transparentes aux électrons de 150 kV.
Ces échantillons sont préparés en section transverse ont permis d'étudier la morphologie et la distribution des défauts, des précipités en fonction de la profondeur.

Nous allons décrire les étapes principales du polissage.

A partir d'un échantillon de silicium de plan de base {100} d'environ 1x4 cm et d'une épaisseur d'environ 50 μm (tel qu'implanté ou ayant été post-recuit), on découpe à l'aide d'une scie diamantée selon une axe défini (soit <110> ou <210>) [Figure III.7] des bandes d'environ 1 mm de large et 3 mm de longueur. On colle ensuite face à face les surfaces implantées de 2 de ces bandes [Figure III.8].

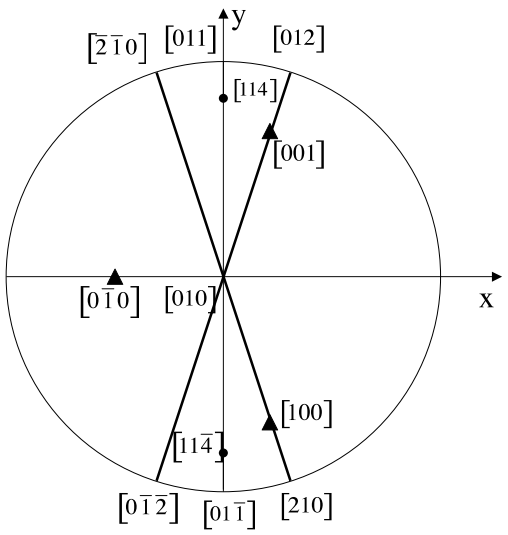


Figure III.7 : *Projection stéréographique des axes <210> et <110> sur un plan de base {010} de silicium.*

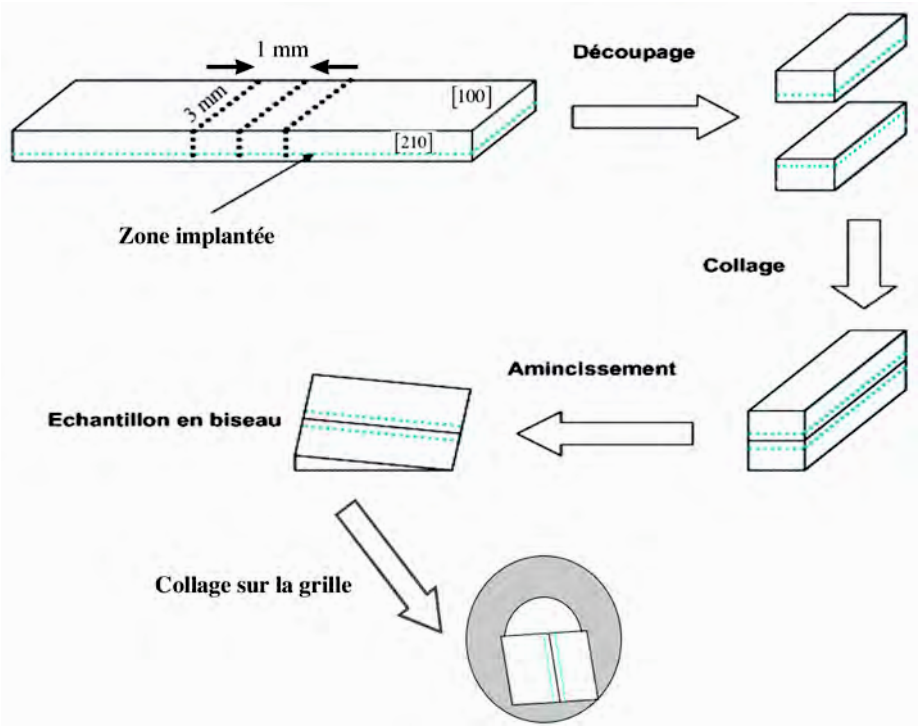


Figure III.8 : *Principe de préparation des échantillons pour une observation en vue transverse.*

L'échantillon va être collé sur le support en verre de la tripode qui présente un angle d'environ 5° par rapport à l'horizontale de manière à obtenir un biseau après polissage mécanique avec des papiers diamantés aux grains de 15 à 0.5μm jusqu'à atteindre une épaisseur qui permette d'obtenir des franges de Fresnel sous microscope optique.

La finition du polissage se fait par l'utilisation d'une suspension colloïdale de silicone sur velours afin d'obtenir un poli optique.

Après décollage de l'échantillon à l'aide d'acétone, on colle la lame mince en coupe transverse sur un « diaphragme » présentant un trou de 1 à 1,5 mm en son centre. [Figure III.8] Il faut remarquer que la nature de la grille (Mo ou Cu) est choisie en fonction des traitements que l'on veut faire subir à la lame mince dans le microscope électronique.

III.4 Technique d'observation en Microscopie Electronique par Transmission (MET)

Dans ce travail nous avons étudié les caractéristiques des échantillons par microscopie électronique à transmission. Les observations ont été effectuées sur des microscopes FEI (CM30 au LSI de l'école Polytechnique à Palaiseau et Tecnai G^2 F20 du laboratoire). Comme le seuil de création de défauts par un faisceau d'électrons est de 170 keV dans le silicium, nous avons travaillé avec une tension accélératrice des électrons de 150 kV afin d'éviter la création de défauts dus à l'interaction des électrons avec le silicium.

Pendant cette étude nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission pour :

- Déterminer l'épaisseur des échantillons.
- Identifier les différents types de défauts (boucles de dislocations, bulles,..) ainsi que les structures des précipités créés pendant l'implantation ou au cours de recuits ultérieurs.
- Etudier la cinétique de germination- croissance des cavités et nanoprécipités.

Un MET actuel permet de travailler avec un faisceau d'électrons incidents soit parallèle soit convergent. Dans ces études nous avons employé la technique classique en faisceau parallèle.
Les observations par MET se font alors soit en mode image soit en mode diffraction. En effet, si nous considérons un faisceau parallèle d'électrons accélérés sous une tension d'environ une centaine de kilovolts et focalisés par des lentilles magnétiques. Lorsqu'il traverse un échantillon mince, une partie des électrons va interagir avec les atomes de la cible et l'autre partie sera transmise directement. L'interaction électron-atomes cible se fait sous forme d'ondes planes perturbées par les atomes de la matrice. A la sortie de l'échantillon, la combinaison de ces ondes permet de définir, comme en optique classique, le plan focal de l'objet et son plan image ([Hirsch et al. 1977]). Nous ne redonnerons pas ici les éléments de théorie aussi bien cinématique que dynamiques (décrites dans Hirsh et al. 1977, qui permettent l'obtention soit du diagramme de diffraction (dans le plan focal objet) soit des contrastes dans le plan image.

La combinaison judicieuse de lentilles permet de sélectionner l'un ou l'autre de ces 2 plans et de l'agrandir sur un écran.

III.4.1 Observations en mode diffraction

Les conditions expérimentales de diffraction en faisceau parallèle correspondent à la diffraction conventionnelle en aire sélectionnée et vont conduire à la formation d'un diagramme de diffraction électronique dans le plan focal de la lentille. Ce diagramme correspond à la transformée de fourrier du réseau et est donc l'image de l'espace réciproque de la zone de l'échantillon observée. Il est clair que les types de diagrammes de diffraction seront différents selon la nature de l'échantillon. Dans le

cas d'un échantillon monocristallin, le diagramme de diffraction est un ensemble de points ordonnés correspondant aux différents plans du réseau cristallin pouvant diffractés dans les conditions d'observation (axe de zone du cristal). Rappelons la relation classique – $D.d= n\lambda$ - liant la distance entre une tache diffractée et la tache transmise (D) avec la distance (d) des plans diffractants. Dans le cas d'un échantillon polycristallin, chaque petit cristal a une orientation différente par rapport au faisceau d'électrons incident. Donc chaque cristal entraînera un diagramme du réseau réciproque différent et la résultante sera un diagramme de diffraction montrant des anneaux formés d'une multitude de points. La distance de ces anneaux correspond bien sûr à l'image réciproque de la distance entre les plans caractéristiques du matériau étudié. Le cas extrême d'un échantillon amorphe devrait conduire à un halo diffus dans tout le plan focal. Cependant, il reste un ordre à très courte distance dans ces matrices (en particulier la distance minimum entre atomes). Aussi le diagramme de diffraction observé dans ce cas est un ou 2 anneaux diffus.

III.4.2 Mode image

Les images de microscopie électronique résultent soit d'un contraste d'amplitude (mode à un faisceau), soit d'un contraste de phase (haute résolution). Les images formées à partir du contraste d'amplitude sont utilisées majoritairement ici pour étudier des nanostructures de dimension supérieure à 2 nm. Elles permettent des études de morphologie : (tailles, formes).

Nous nous intéresserons dans cette étude au contraste d'amplitude qui résulte dans le cas de la variation à la sortie de l'échantillon de l'amplitude (ou intensité) du faisceau d'électrons. Dans la grande majorité des cas, le contraste d'amplitude est « un contraste de diffraction » pour lequel la différence d'amplitude est liée à l'intensité du(es) faisceau(x) diffracté(s) par rapport à celle du faisceau transmis.

Lorsque le faisceau d'électrons incidents traverse un cristal, le contraste de l'image dépend de la variation de l'intensité diffractée. Il peut être modifié par les différents facteurs tels que l'épaisseur ou l'orientation de l'échantillon et la présence des défauts.

Lors d'une inclinaison donnée de l'échantillon par rapport au faisceau incident d'électrons, les zones de l'échantillon qui se trouvent en position de Bragg vont diffracter les électrons. La sélection du faisceau transmis dans le plan focal grâce à un diaphragme de contraste (ou dit diaphragme objectif) on pourra sélectionner soient les électrons transmis soient des électrons diffractés selon une direction définie pour l'observation dans le plan image

On peut observer des différences de contraste dues à des défauts étendus (amas), des précipités en conditions de diffraction cinématique (plusieurs familles de plans diffractent) ou à deux ondes (c'est à dire qu'une seule famille de plans est en position de Bragg). L'image des structures (amas de défauts…) obtenue dépend de l'écart à l'angle de Bragg (s). Elle est dite dynamique si s=0 [Hirsch et al.1977, chapitre 7, 8, 9] et le contraste sera alors maximum. (Voir Figure III.9)

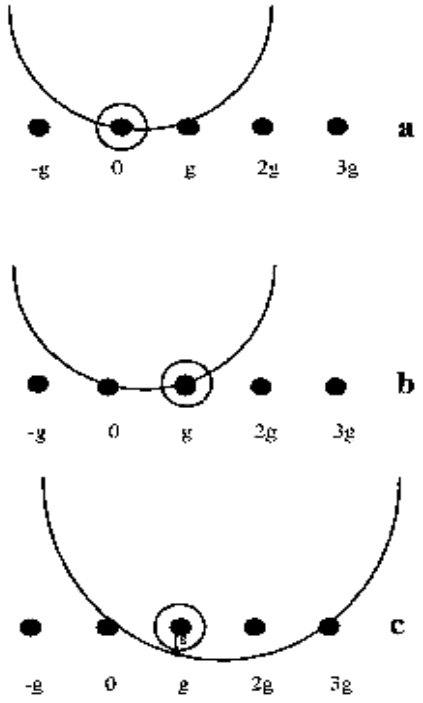


Figure III.9 : *Conditions de diffraction utilisées pour la formation de l'image en MET (a) Champ clair, 2 ondes (b) Champ sombre, 2 ondes (c) Champ sombre faisceau faible (g, 3g).*

Quand l'échantillon est en condition de contraste à 2 ondes dynamiques), cela permet d'évaluer l'épaisseur de la zone observée. En effet l'intensité transmise ou diffractée montre une périodicité qui dépend des plans diffractants (Figure III.10).

Bref Rappel : Si on se positionne tel qu'il n'y ait, en dehors du faisceau transmit, pratiquement qu'un seul faisceau diffracté par une famille de plans à travers la lentille objectif, on est alors dans les conditions « deux ondes » qui sont celles souvent utilisées pour caractériser les défauts cristallins. En condition de champ sombre « deux ondes » dynamique ($s = 0$, i.e. quand il n'y a pas d'écart à l'angle de Bragg), l'intensité du faisceau diffracté varie en fonction de la distance d'extinction ς_g. sera donné par l'interaction entre le faisceau diffracté et transmis, cette intensité a la forme :

$$I_g = \frac{1}{1+(s\xi_g)^2}\sin^2\left[\pi . z\frac{\sqrt{1+(s\xi_g)^2}}{\xi_g}\right] \qquad \text{(III.1)}$$

$$I_0 = 1 - I_g \qquad \text{(III.2)}$$

Où z est l'épaisseur de la zone analysée.
S est l'écart à la position exacte de Bragg.

La valeur de la distance d'extinction est donnée par l'équation :

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos\theta}{\lambda F_g} \qquad \text{(III.3)}$$

Où V_C est le volume atomique de la maille élément du cristal.
θ est l'angle d'incidence ou l'angle de Bragg.
F_g est le facteur de structure pour la réflexion **g** considérée.

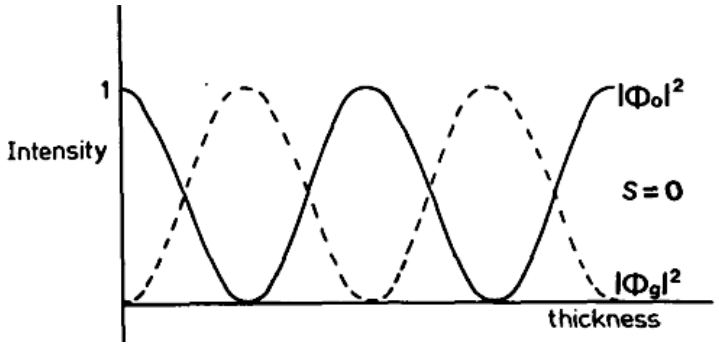


Figure III.10 : *La variation de l'intensité calculée de l'équation (III.1) d'un faisceau direct (montré par la ligne pleine) et d'un faisceau diffracté (montré par la ligne pointillée) à la surface d'un cristal par rapport à l'augmentation de l'épaisseur.*

III.4.2.1 Champ clair

C'est l'image de l'échantillon reconstruite quand uniquement les électrons transmis sont utilisés. Bien sûr, dans un trou aucun électron n'est diffracté aussi il apparaît blanc sur l'écran.
Un champ clair en condition cinématique permet d'identifier des cavités en modifiant la hauteur de focalisation sur l'échantillon. En effet, les cavités assez larges (≥ 2 nm) apparaissent en sous - focalisation, blanches avec une frange de Fresnel noire à l'interface tandis que le contraste s'inverse dans la condition de sur – focalisation [Loretto et al. 1975]. Pour des nanocavités elles apparaissent complètement blanches en sous focalisation et noires en surfocalisation.
Le champ clair (comme le champ sombre) en 2 ondes dynamique comme il a été dit ci dessus permet d'évaluer, grâce aux franges d'égale épaisseur) l'épaisseur de l'échantillon dans la zone observée.

III.4.2.2 En champ sombre

Quand les électrons diffractés seuls contribuent à la formation de l'image, un trou apparaîtra noir.

En complément des études possibles (notamment en condition dynamique) similaires à celles qui peuvent être obtenues avec le champ clair dans les mêmes conditions de contraste (voir ci-dessus). Le champ sombre ouvre de nombreuses voies d'étude.

(i) dans le cas d'une condition de 2 ondes, le champ sombre à partir de la tache diffractée principale évite le problème d'une interférence due à des spots plus faibles et permet des études sans ambiguïté par exemple sur la nature des boucles de dislocation.
(ii) Quand la matrice contient différentes phases (tels que précipités ou polycristaux) ces phases donneront lieu à des taches de diffraction supplémentaires dans le plan focal (plan de diffraction). Si on est en présence de précipités épitaxiés avec la matrice on est alors en présence de 2 diagrammes de diffraction superposés [voir par exemple Figure III.11$_a$]. Le champ sombre observé dépend donc du cristal qui a donné lieu à la tache diffractée.
Selon la tache utilisée on pourra donc éclairer des phases dont on pourra déterminer la structure, la relation d'épitaxie avec la matrice…

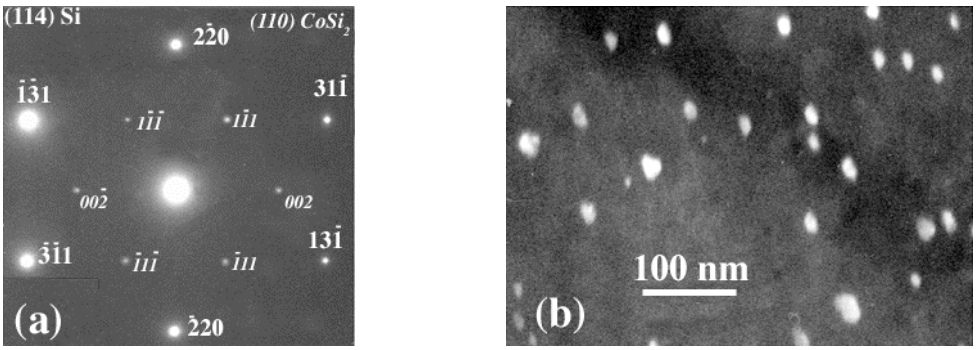


Figure III.11 : *Echantillon de silicium contenant des précipités de disiliciures de Cobalt créées par implantation de Co dans Si à 650°C. Observation selon l'axe de zone <114> de Si // axe de zone <110> de $CoSi_2$. (a) diagramme de diffraction montrant les 2 diagrammes de diffraction superposés. (b) champ sombre avec une tâche 111 du réseau réciproque de $CoSi_2$ qui met en évidence les précipités de $CoSi_2$.*

(iii) Mode en faisceau faible. Ce mode est obtenu en condition de contraste correspondant à une seule famille de plans diffractant mais un utilisant un écart à l'angle de Bragg (s) d'un e ou plusieurs fois la valeur du vecteur g diffractant (Voir Figure III.9$_c$]. Selon la valeur de s (-g, 2g, 3g…) le faisceau diffracté g va être plus ou moins faible. Ce mode permet de mettre en évidence des détails notamment dans les zones les plus contraintes dans un défaut étendu (au cœur des dislocations ou des joints de grains…) [voir par exemple Figure III.12].

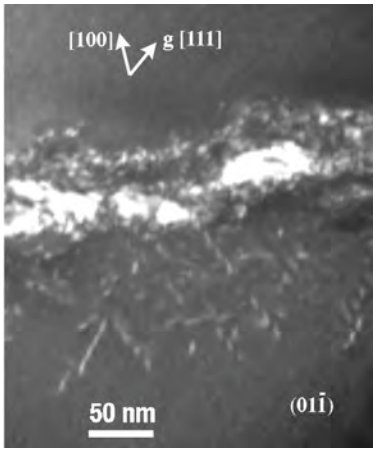


Figure III.12 : *Des défauts de type interstitiel et des dislocations dans Si sont créés par implantation He 50 keV, 3.10^{16}, recuit 800°C, 4 minutes. Elles sont observées en axe de zone <110>, **g** = <111>.*

III.4.2.3 Images haute résolution

Ce mode est également appé le mode image en multifaisceaux car on sélectionne le faisceau transmis et plusieurs faisceaux diffractés symétriquement distribués. Il a été utilisé pour identifier certains types de défauts comme les cavités, les dislocations ou des précipités de petites tailles. Les images résultent d'un contraste de phase. L'observation s'effectue suivant un axe de zone <110> afin d'observer deux rangées de plans {111} distants de 3,14 Å (Figure III. 13).

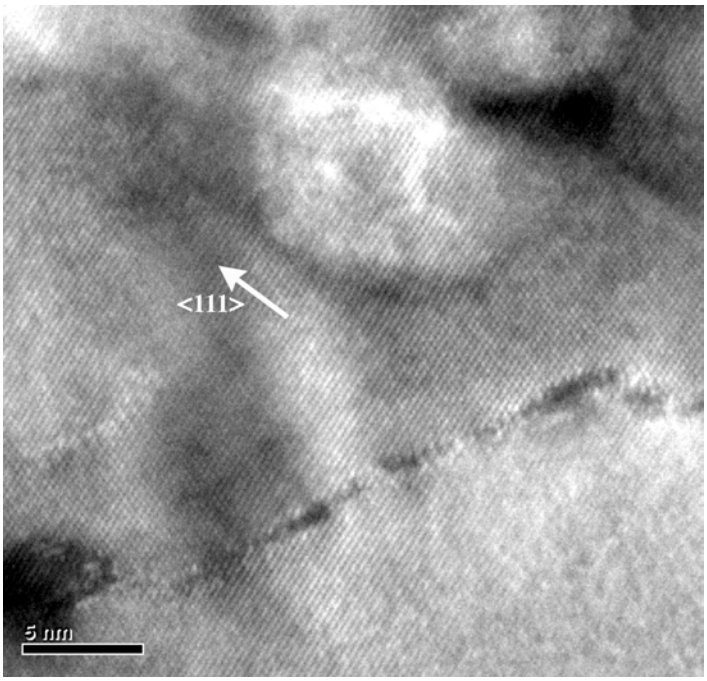


Figure III. 13 : *Image en haute résolution d'une cavité et une dislocation dans Si.*

IV – (NANO)BULLES/CAVITÉS DANS LE SILICIUM

PARTIE 1 :

INFLUENCE DE L'ENERGIE D'IMPLANTATION

Plan du chapitre : ***Page***

IV.1 Introduction ***91***

IV.2 Bulles/cavités obtenues par implantation d'hélium à différentes énergies ***92***

IV.2.1. Implantation à 1,5 MeV ***93***
IV.2.1.1 Après implantation de 5.10^{16} He/cm^2 *93*
IV.2.1.2 Recuit d'une heure à 800°C *96*

IV.2.2 Implantation à 500 keV ***99***
IV.2.2.1 Après implantation de 4.10^{16} He/cm^2 *99*
IV.2.2.2 Recuit d'une heure à 800°C *100*

IV.2.3. Implantation à 50 keV ***104***
IV.2.3.1 Après implantation de 3.10^{16} He/cm^2 *104*
IV.2.3.2 Recuit d'une heure à 800°C *105*

IV.2.4 Implantation à 30 keV ***108***
IV.2.4.1 Après implantation de 2.10^{16} He/cm^2 *108*
IV.2.4.2 Recuit d'une heure à 700°C *110*
IV.2.4.3 Recuit d'une heure à 800°C *111*

IV.3 Synthèse et discussion ***112***

IV.1 Introduction

Pour pouvoir étudier le rôle des surfaces libres de tailles nanométriques sur la germination-croissance, par implantation, de précipités métalliques, notre premier objectif a été d'optimiser la formation de nanocavités (2-3 nm) dans la matrice.
Par implantation d'hydrogène, on n'observe que des « platelets » (déterminés comme des chapelets de petits disques [Grisolia et al. 2000]) à la profondeur R_p d'arrêt des atomes d'hydrogène. Après recuit, des cavités de 3 à 20 nm sont observées dans une bande autour de R_p (voir par exemple [Wong-Leung et al. 1994, 1999], [Grisolia 2000]). Cependant, les études menées à ce jour, n'ont pas montré la possibilité d'obtenir un ensemble de nanocavités de taille homogène (c'est à dire ne variant que de quelques nm).
Par contre, par implantation d'hélium, en même temps que des boucles de dislocations sont créées, des nanobulles sont formées autour de R_p (voir chapitre II § II.1). Il a été aussi observé, dans quelques cas, la formation de nanobulles vers $R_p/2$ (§ II.1.2.2.3). Après un recuit > 700°C, il a été montré que les atomes d'hélium commençaient à désorber de l'échantillon de silicium et que des cavités de grande taille (> 10 mm) apparaissaient toujours (voir en particulier § II.1.2.2.3).
Dans ce chapitre, nous nous proposons non seulement d'étudier systématiquement l'ensemble des nanobulles formées dans l'échantillon par implantation d'hélium (c'est à dire leur distribution complète en fonction de leur position dans l'échantillon), mais aussi de suivre, après recuit, la synthèse des cavités dans leur ensemble.
Pour cela, nous nous sommes intéressés à la croissance des cavités et à l'influence des différents paramètres d'implantation et de recuit sur cette croissance. L'objectif est de déterminer les paramètres et les mécanismes prépondérants dans la création et la croissance des cavités. Que se passe-t-il quand la profondeur d'implantation varie ? Quels sont les rôles des surfaces libres dans le piégeage de l'hélium, des lacunes ?

Dans cette étude, nous avons, à température ambiante, implanté des ions He à différentes énergies. Pour chaque énergie, la dose implantée est choisie de telle manière que la concentration d'hélium au pic de la distribution reste constante ~ $1{,}3.10^{21}$ He/cm^3 (de l'ordre de 2,5 % at.). Cette valeur est choisie supérieure à la concentration critique ($3{,}5.10^{20}$ He/cm^3) conduisant à la germination des bulles d'hélium [Raineri et al. 1995] (voir chapitre II, § II.1). Les résultats présentés ici couvrent une plage d'énergie d'implantation, comprise entre 1,5 MeV et 30 keV, qui correspond à une variation de la profondeur d'implantation (R_P) de 5,3 μm à 280 nm. L'ensemble des conditions expérimentales et des caractéristiques attendues déduites des simulations données par le programme TRIM, est résumé dans le Tableau IV.1.

E (keV)	Flux (ions/cm^2/s)	Dose (He/cm^2)	R_P (nm)	ΔR_P (nm)	Concentration maximale (He/cm^3)	dpa au maximum du pic
1500	$3{,}15.10^{12}$	$5.\ 10^{16}$	5300	800 ± 50	$1{,}4.10^{21}$	3,9
500	$3{,}1.10^{12}$	$4.\ 10^{16}$	2000	600 ± 50	$1{,}4.10^{21}$	3,4
50	$2{,}8.10^{12}$	$3.\ 10^{16}$	420	220 ± 10	$1{,}3.10^{21}$	3,1
30	$2{,}8.10^{12}$	$2.\ 10^{16}$	280	200 ± 50	$1{,}2.10^{21}$	2,3

Tableau IV.1 : *Résultats des simulations par TRIM [Ziegler et al. 1985 et 2008] , au pic de la distribution d'arrêt des atomes d'hélium, pour les différentes conditions expérimentales utilisées dans ce travail : Parcours projetés R_p et écarts quadratiques moyens ΔR_P, Concentration d'hélium et nombre de déplacements par atome (dpa).*

Dans un premier temps nous décrirons en détail l'évolution des nanobulles et (nano)cavités créées par implantation et recuit. Les recuits ont été réalisés à 800°C, température pour laquelle il y a exodiffusion des atomes d'hélium. Nos observations se sont principalement portées sur des recuits d'une heure par une méthode conventionnelle (rampe lente de montée et descente en température).
Dans un deuxième temps, à partir de la synthèse des résultats, nous aborderons les phénomènes liés à la croissance des cavités (diffusion, agrégation, rôle des contraintes induites par les cavités et de la désorption de l'hélium).

Pour distinguer les nanostructures juste après implantation, où tous les atomes d'hélium sont présents, et les nanostructures observées après post-recuit à 800°C, où une partie de l'hélium a désorbé, nous désignerons les premières comme des « nanobulles » et les secondes comme « nanocavités » qu'il reste ou non de l'hélium à l'intérieur.

IV.2 Bulles/cavités obtenues par implantation d'hélium à différentes énergies

Nous allons ici, analyser, en fonction de l'énergie des ions hélium, les caractéristiques (densité, taille et position dans l'échantillon) des bulles obtenues juste après l'implantation à température ambiante. Une comparaison sera faite avec les caractéristiques des cavités obtenues après un recuit classique d'une heure à 800°C.

Remarques :

(i) Il est à souligner que le programme TRIM de simulation de l'arrêt des ions n'est pas totalement adapté au cas des ions très légers à haute énergie, comme He et H. Malgré les corrections et améliorations successives faites par les auteurs du programme, les positions des courbes, ne reflètent qu'approximativement les résultats expérimentaux [Konac et al. 1998]. Comme l'ont observé auparavant les expérimentateurs [Delamare 2003].
En fait, ces courbes théoriques reflètent d'une manière satisfaisante l'expérience dans le domaine des moyennes énergies (de ≤ quelques centaines de keV) alors que pour les relativement hautes énergies (≥ 1 MeV) les pics sont décalés en profondeur par rapport à l'expérience et ceci, d'autant plus que l'énergie est élevée [Konac et al. 1998].
(ii) La méthode de préparation des échantillons (coupe transverse par tripode, voir chapitre III § III.3) entraine une variation d'épaisseur entre la position de la surface libre et la zone située à quelques microns de la surface. La mesure de cette épaisseur n'ayant pas été faite pour les hautes énergies, le rapport des concentrations de nanobulles/cavités, entre la zone centrale et la périphérie d'une part et d'un échantillon à l'autre d'autre part, peut être entaché d'une incertitude non négligeable. Nous montrerons cependant que les épaisseurs dans les zones étudiées doivent être assez proches car les résultats sont cohérents avec ceux obtenus à 50 keV où les épaisseurs dans les zones d'étude ont été contrôlées.
(iii) dans ce système les distributions des cavités sont inhomogènes et présentent 2 configurations que nous discuterons systématiquement.

IV.2.1 Implantation à 1,5 MeV

IV.2.1.1 Après implantation de 5.10^{16} He/cm^2

La Figure IV.1 montre la zone perturbée par l'implantation (bande plus foncée) située à ~5 μm, c'est à dire au voisinage, (légèrement en avant comme attendu d'après les études antérieures) des pics de la distribution d'hélium et de lacunes simulées en utilisant le programme TRIM. Le pic correspondant aux lacunes créées par l'implantation est bien sûr à l'avant du pic d'arrêt des atomes d'hélium. A ces énergies le décalage entre ces deux pics est ~ 0,1 μm. Vu la distance éloignée de la surface libre, les mesures à partir de la surface libre devraient se faire à faible grandissement. Ceci ne permet pas une mesure précise de la position des différents éléments composants la bande. Aussi toutes les mesures à l'intérieur de la bande ont été reportées par rapport au centre de celle-ci. Plus précisément par rapport au pic de la distribution de nanobulles.

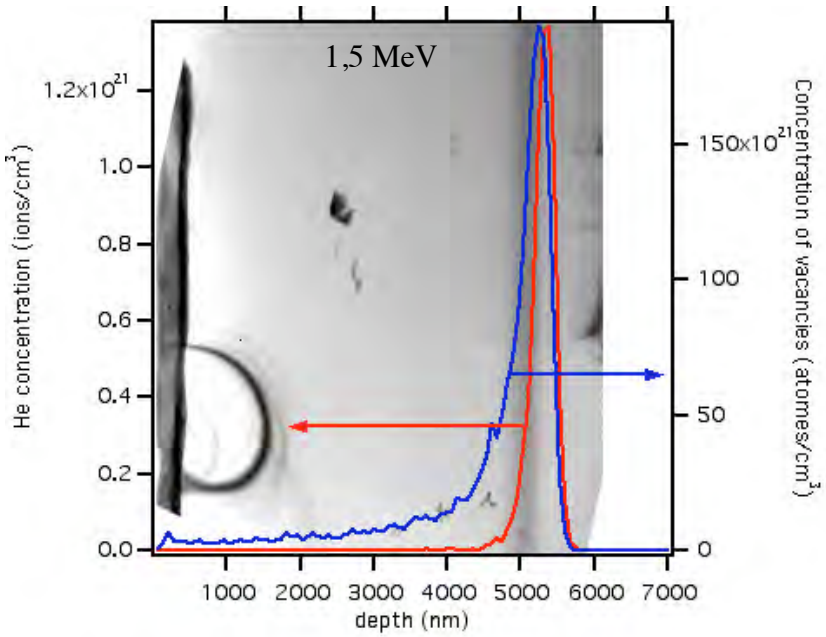


Figure IV.1 : *Coupe transverse à faible grandissement d'un échantillon de Si implanté qui montre la position de la bande endommagée par l'implantation par rapport aux profils de concentration d'He (courbe rouge) et de lacunes (courbe bleue) obtenues par TRIM 2008, pour une implantation d'hélium à 1,5 MeV avec la dose 5.10^{16} He/cm^2.*

L'observation à plus fort grandissement, d'échantillons implantés à la température ambiante nous montre (Figures IV.2 et IV.3) une bande de nanobulles de ~1 μm de largeur dont la taille, de 2 à 3 nm, est homogène et dont la concentration, importante au centre de la bande (~ $1{,}2.10^{12}$ cm^{-2}), diminue progressivement quand on va vers les bords (jusqu'à ~ 10^{11} cm^{-2}) (voir Figure IV.4). Des boucles de dislocation ou amas de défauts contraints, sont visibles à partir du début de la zone centrale (L_c ~ 340 nm) et s'étendent au-delà en profondeur (Figures IV.2 et IV.3).

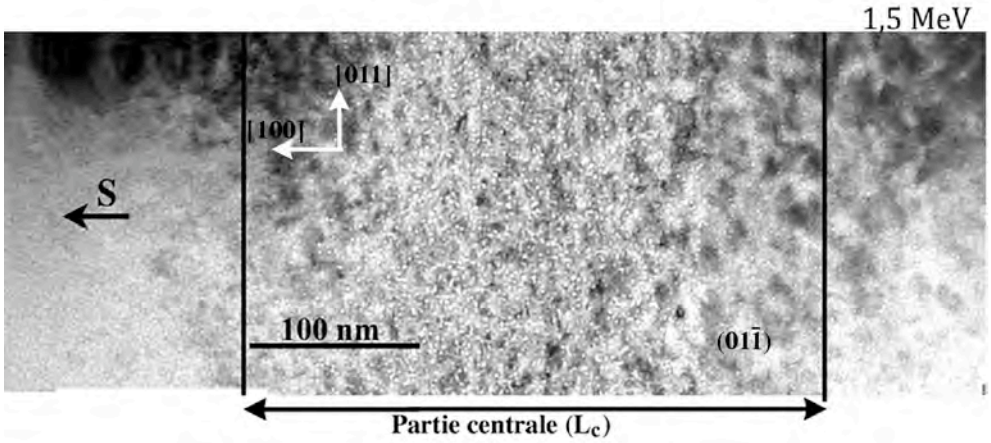


Figure IV.2 : *Zones de nanobulles et de boucles de dislocation observées après implantation à température ambiante de He^+ (E = 1,5 MeV) à une dose de 5. 10^{16} He/cm ^{2}. la direction de la surface libre (S) est fléchée.*

Afin de pouvoir effectuer une étude quantitative sur l'évolution des nanobulles selon la température de recuit, il est nécessaire de reconnaître sans ambigüité les nanobulles (ou les nanocavités). Comme les nanobulles (ou nanocavités) présentent un contraste blanc en sous focalisation et noir en sur focalisation, presque tous les clichés ont été pris systématiquement en condition à la fois de sous et sur-focalisation (voir Figure IV.3).

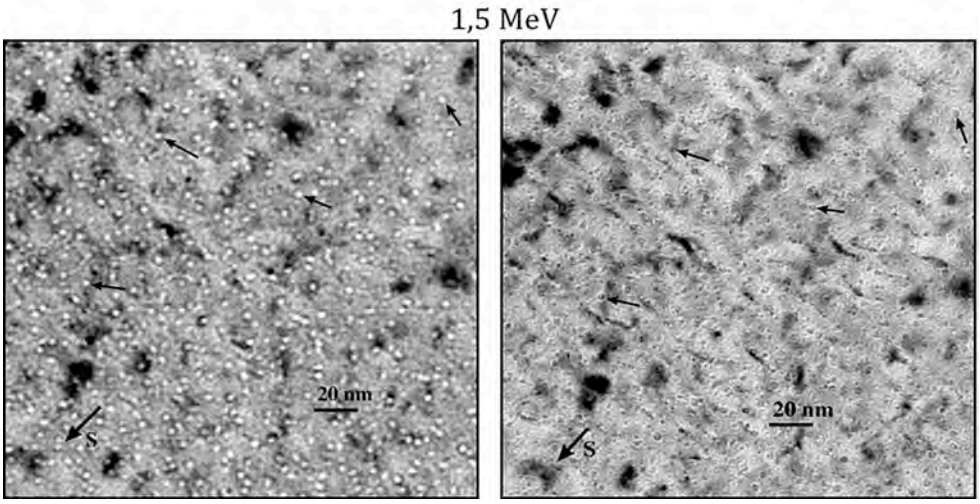


Figure IV.3 : *Echantillon implanté à température ambiante avec des ions hélium (E= 1,5 MeV, dose= 5.10^{16} He/cm^2). Nanobulles observées dans la partie centrale en sous focalisation (champ clair de gauche) et sur focalisation (champ clair de droite). Il faut aussi noter la présence de défauts d'irradiation tels que des boucles de dislocation (contraste noir).*

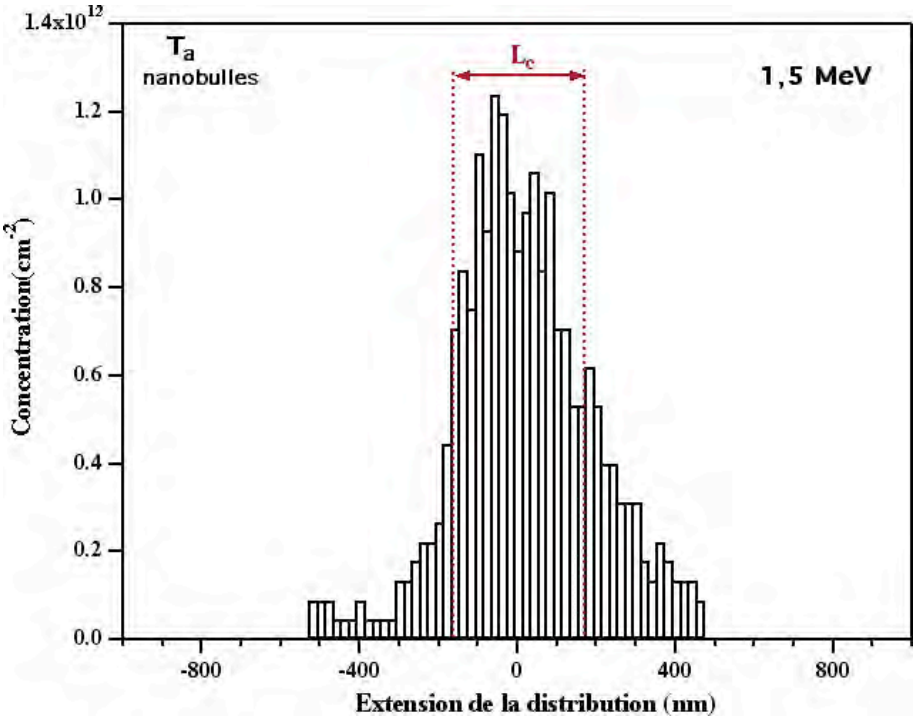


Figure IV.4 : *Distribution en profondeur des nanobulles (2-3 nm) juste après implantation d'hélium à température ambiante (E= 1,5 MeV, D= 5.10^{16} He/cm^2).*

En accord avec les études précédentes, les nanobulles se forment dans la zone d'arrêt des ions et de création des lacunes. Ce qui confirme bien la nécessité de complexes He-lacunes pour la formation des nanobulles (voir chapitres I et II, §I.4.1 et §II.1).

Remarques :
(i) La concentration de nanobulles calculée ici peut être plus basse d'environ ~ 20-25 % par rapport à la réalité. En effet, dans cette zone endommagée, les nanobulles sont difficiles à distinguer parmi les contrastes dus aux autres défauts, comme ceux des boucles de dislocation.
(ii) La microscopie électronique en transmission conventionnelle ne permet d'observer des nanobulles/cavités qu'à partir d'une taille > 1.5 nm (cela correspond à un nombre de lacunes >100 dans les nanobulles). Il est clair qu'à la fois de nombreuses nanobulles < 1.5 nm peuvent être présentes lors de l'implantation et que des lacunes peuvent participer à de nombreux complexes He-lacunes, précurseurs de germes, non détectables en microscopie électronique conventionnelle.

De cette première étude, nous retenons qu'au cours de l'implantation, les nanobulles se forment majoritairement dans une zone riche en atomes d'hélium et en lacunes créées. Ces nanobulles ne s'étendent pas à l'extérieur de la zone de formation des lacunes (~ 4,5 μm). Ce résultat est conforme à la formation de nanobulles à partir de complexes He-lacunes (voir chapitres I et II).
Selon la littérature, à ces énergies, les boucles de dislocation sont supposées de type interstitiel (voir chapitre II, § II.1.1.2.3). Elles ne sont présentes qu'à partir de la zone de création de dommages la plus riche (c'est à dire dans la partie arrière de la zone de dommages). Ceci est logique et en accord avec les études d'autres auteurs (voir chapitre I, § I.2.1 et II) puisque la formation de nanobulles entraine un excès d'interstitiels dans le réseau.

IV.2.1.2 Recuit d'une heure à 800°C

Après un recuit à 800°C pendant 1 heure, on observe :

- La formation et croissance de cavités sur une largeur de 240 nm au centre de la zone L_c (Figure IV.5 et IV.6) (Figure IV.2). Rappelons, qu'après l'implantation, cette zone contenait à la fois des nanobulles et des boucles de dislocation. Nous avons observé plusieurs zones panoramiques qui montre que cette bande est irrégulière (voir par exemple la vue générale Figure IV.5). Statistiquement (80%) de la bande de cavités présente, un aspect assez homogène dans sa largeur (voir à droite de la Figure IV.5 et Figure IV.6). La présence d'une monocouche de cavités de taille entre 20 et 40 nm (à gauche dans la Figure IV.5), ne s'observe qu'à 20%. Le diamètre des cavités, autour de cette monocouche ou dans les zones exemptes de cette monocouche, a une taille qui varie entre 4 et 20 nm.

- Quand la monocouche de grandes cavités est présente :
(i) Comme il avait déjà été largement observé, les plus grandes cavités sont légèrement facettées de manière à minimiser leur énergie de surface (voir par exemple [Felde et al. 1984], [Alatolo et al. 1992], [Wieringen et al. 1956], [Raineri et al. 1995]).
(ii) L'évaluation qualitative des volumes impliqués dans l'ensemble des cavités (monocouche ajoutée aux cavités de tailles intermédiaires ou couches uniquement constituée de cavités de tailles intermédiaires) montre que les volumes libres impliqués sont au moins 6 fois plus importants s'il y a des grandes cavités.

- A l'avant de cette bande, nous observons une zone de nanocavités de taille 2-3 nm sur une largeur de ~ 260 nm (Figure IV.6).

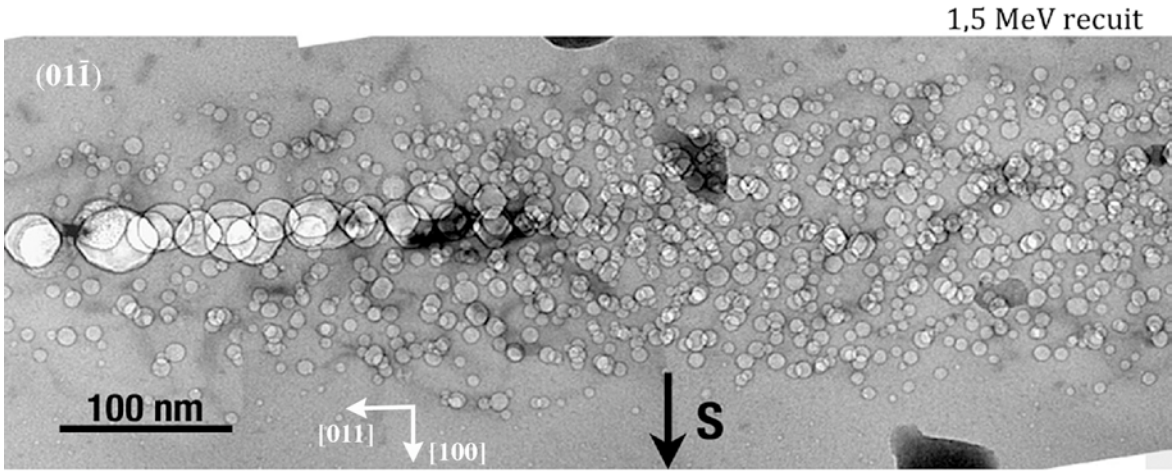


Figure IV.5 : *Bande de cavités observées dans un échantillon implanté (E= 1,5 MeV, D=5.10^{16} He/cm^2) et post-recuit 1h à 800°C. On remarque qu'il y a 2 types de configurations. Une configuration (à droite de la photo), la plus importante (80%) qui est formée d'une bande de cavités de taille intermédiaire (<20 nm). Une autre configuration (à gauche de la photo) est observée dans une moindre mesure (20%) avec des cavités de grande taille (20-40 nm) entourées de cavités de taille intermédiaire. La direction pour atteindre la surface libre (S) est indiquée.*

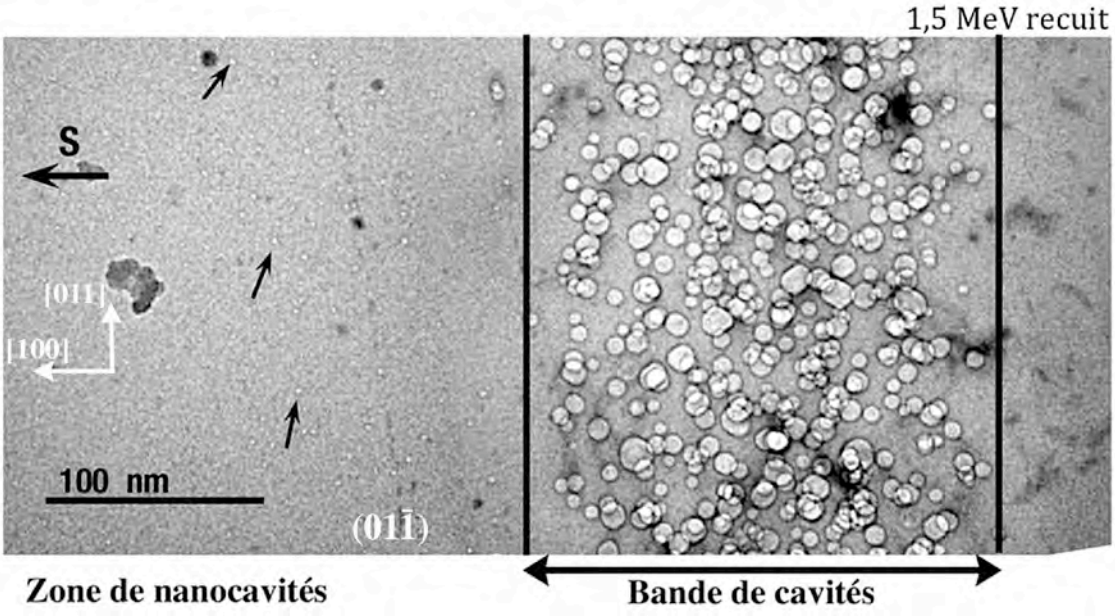


Figure IV.6 : *Vue agrandie d'une zone dans la configuration la plus fréquemment observée, c'est à dire sans une monocouche de grandes cavités (Voir figure IV.5). Les flèches indiquent quelques nanocavités situées dans la zone de faible concentration des nanobulles avant recuit (figure IV.2 et IV.4). La surface libre (S), non visible ici, est toujours parallèle à la direction de la bande de cavités.*

Les mesures de concentration de ces cavités de différentes tailles montrent que la répartition des nanocavités au voisinage de la bande de cavités est similaire quelle que soit la configuration étudiée (Figures IV.7_{ab}). Par contre, la concentration des cavités de taille intermédiaire (avec une prédominance pour des cavités de 10 nm) est environ 7-8 fois plus importante en l'absence de cavités de grande taille (concentration moyenne au pic ~ 1.10^{12} cm^{-2} dans ce dernier cas : Figure IV.7_b).

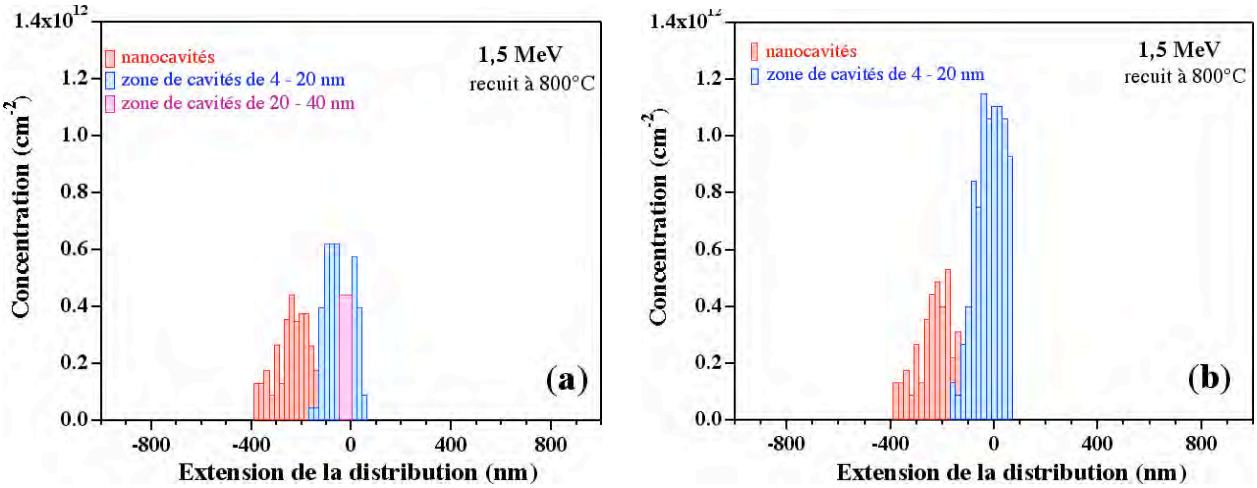


Figure IV.7 : *Echantillon implanté (E= 1,5 MeV, D= 5.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un post-recuit d'une heure à 800°C. Concentration des cavités et nanocavités (2-3nm) : (a) pour une configuration avec des cavités de 20 à 40 nm en monocouche au centre de la bande entourée de cavités de taille 4-20 nm ; (b) pour une configuration de la bande de cavités plus homogène (ne présentant que des cavités de taille 4-20 nm).*

Pour mieux voir l'évolution des nanobulles présentes juste après implantation au cours du recuit isotherme à 800°C, nous avons superposé, sur la Figure IV.8, la courbe de la Figures IV.4 avec la somme des courbes Figure IV.7 en pondérant par la fréquence de chaque configuration. Nous remarquons, que les nanocavités se forment dans la zone de faible concentration de nanobulles.

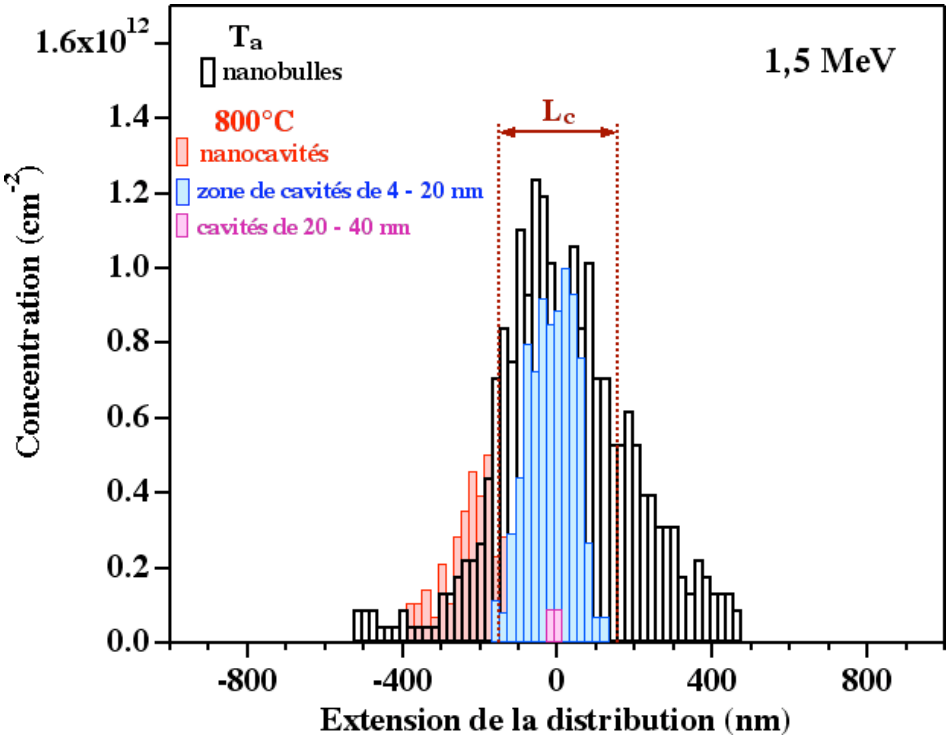


Figure IV. 8 : *Comparaison de profils de concentration des nanobulles (2-3 nm) juste après implantation avec des cavités de taille moyenne de 10 nm et des nanocavités de taille 2-3 nm observées après recuit d'une heure à 800°C.*

La Figure IV.8 met en évidence que :

(i) La zone de cavités d'une dizaine de nm est située dans la zone la plus riche en nanobulles avant recuit. Elle semble se créer aussi au détriment des nanobulles de plus grande profondeur. Nous avons évalué qualitativement les volumes libres des cavités et des nanobulles dans la partie la plus profonde de la bande de nanobulles à partir de l'épaisseur correspondant au début de formation des nanobulles (soit de - 140 à ~ + 400 nm dans la bande). Le rapport volume $_{cavités}$/volume $_{nanobulles}$ est de l'ordre de facteur 25. Ce résultat est cohérent avec les remarques du § précédent au sujet du grand nombre de lacunes positionnées dans des objets non détectables en microscopie électronique conventionnelle.

(ii) La zone de nanocavités, située à l'avant de la couche de cavités, correspond à la densité la plus faible en nanobulles avant recuit. Les nanocavités formées au cours du recuit montrent une taille et une concentration similaires aux nanobulles dans cette région. Il faut aussi noter, qu'au recuit, il n'y a qu'une légère diminution (d'environ 100 nm) de l'extension de la zone de nanocavités vers la surface.

IV.2.2 Implantation à 500 keV

IV.2.2.1 Après implantation de 4.10^{16} He/cm^2

Rappelons que la concentration maximale atteinte au pic d'arrêt des atomes d'hélium à la dose de 4.10^{16} He/cm^2 est de l'ordre de $1{,}4.10^{21}$ He/cm^3, comme dans le cas de l'implantation à 1,5 MeV à une dose de 5.10^{16} He/cm^2.

La Figure IV.9 présente la zone implantée (bande plus foncée) située environ aux pics de la distribution d'hélium et de lacunes (~ 2,0 μm) simulées en utilisant le programme TRIM. Comme noté précédemment, à ces énergies, le décalage entre le pic de lacunes et le pic d'arrêt des atomes d'hélium est ~ 0,1 μm.

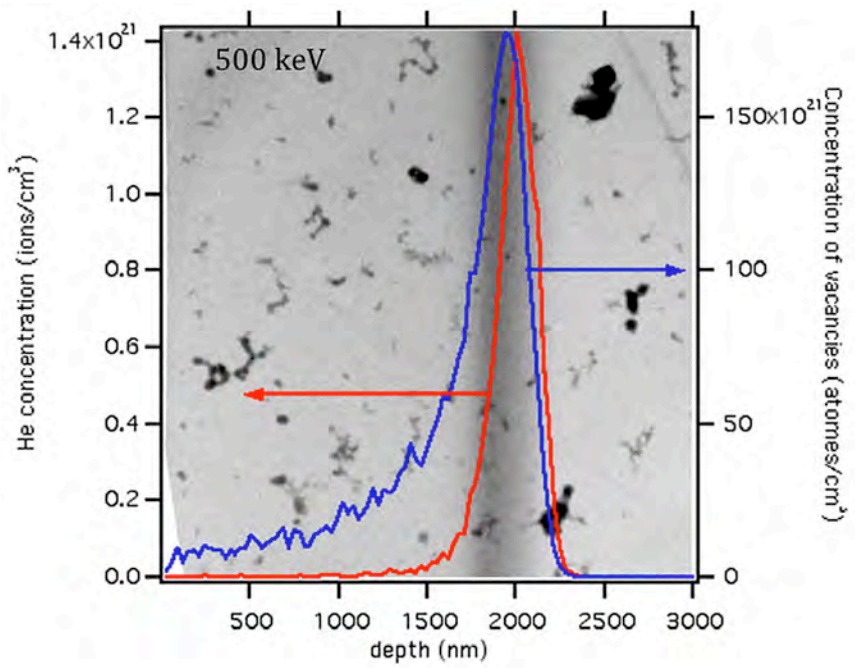


Figure IV.9 : *Coupe transverse à faible grandissement d'un échantillon de Si qui montre la position de la bande endommagée par l'implantation par rapport aux profils de concentration d'He (courbe rouge) et de lacunes (courbe bleue) obtenues par TRIM 2008, pour une implantation d'hélium à 500 keV avec une dose de 4.10^{16} He/cm^2.*

Après implantation à la température ambiante, nous avons observé la présence de nanobulles de taille 2-3 nm dans une zone globale de largeur de ~ 800 nm (Figure IV.10). La bande centrale des défauts (comprenant des bulles et des amas de défauts contraints) ayant une largeur d'environ 240 nm, est située approximativement au voisinage de la valeur théorique R_P, profondeur la plus probable d'arrêt des atomes d'hélium. Ce résultat est conforme aux travaux antérieurs des autres auteurs. La concentration des nanobulles est relativement constante (~ 1± $0{,}3.10^{12}$ cm^{-2}) dans cette zone centrale. La densité de ces nanobulles diminue progressivement (jusqu'à ~ 10^{11} cm^{-2}) quand on s'éloigne du centre de la bande endommagée.

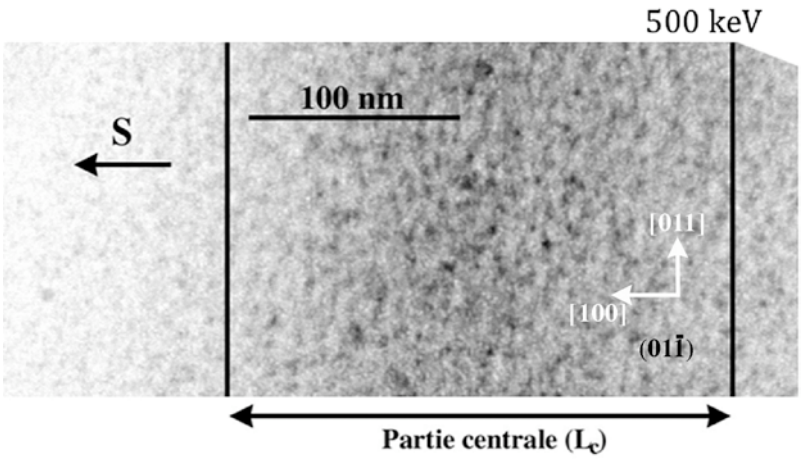


Figure IV.10 : *Champ clair après implantation à température ambiante de He^+ (E = 500 keV) à une dose de 4. 10^{16} He/cm^2 montrant zone « centrale » (L_c). Le milieu de la zone L_c étant le pic de la distribution de nanobulles. La présence simultanée de nanobulles et d'amas de défauts contraints, définissant le début de L_c.*

Comme pour l'implantation à 1,5 MeV, les nanobulles ne se forment que dans la région où des lacunes sont présentes. Et cela d'autant plus que la concentration en lacunes est importante (Figure IV.11). Les mêmes remarques que dans le cas de l'implantation à 1,5 MeV, sont à faire sur la concentration des nanobulles.

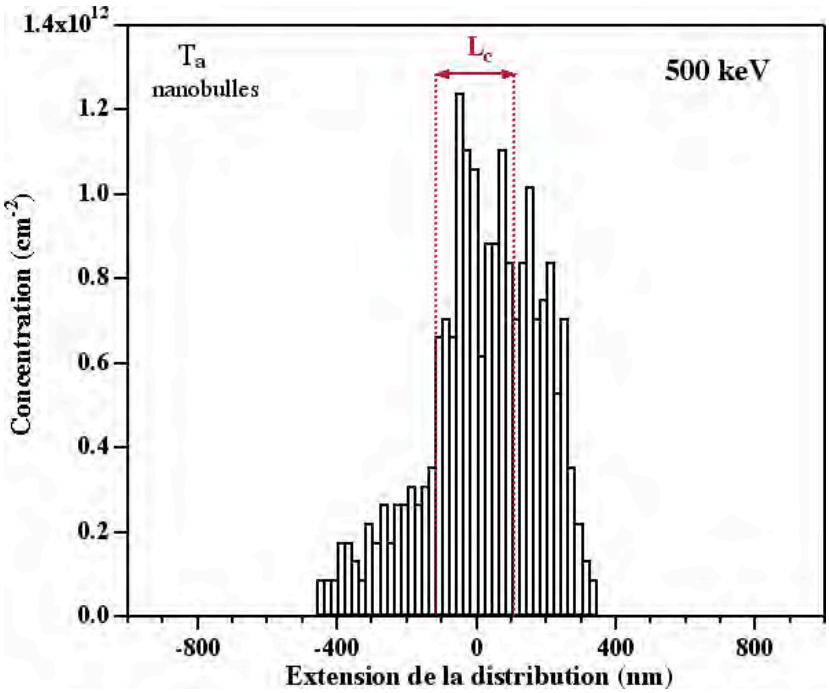


Figure IV.11 : *Concentration des nanobulles (2-3 nm) observées juste après implantation d'hélium à 500 keV avec la dose de 4.10^{16} He/cm^2.*

IV.2.2.2 Recuit d'une heure à 800°C

Le système de nanobulles a évolué vers un système de cavités et nanocavités comprenant plusieurs configurations (Figure IV.12) : - Dans la partie de plus grande densité de nanobulles avant recuit, on observe une bande de cavités non régulière spatialement (20% ne montre que des cavités de taille

intermédiaire alors que 80% présente une quasi monocouche de grandes cavités (10 à 50 nm) entourées de cavités de taille intermédiaire (3 à 10 nm)). – A l'avant de cette bande (vers la surface) on observe une bande de nanocavités (voir par exemple Figure IV.13).

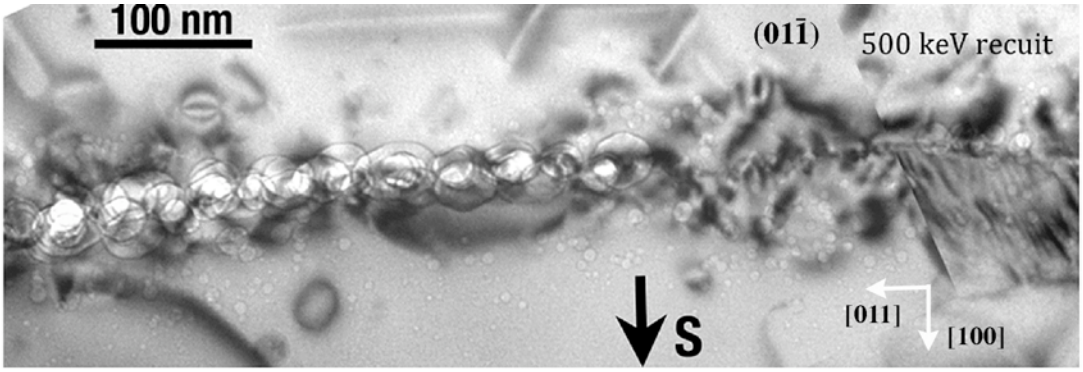


Figure IV.12 : *Evolution des bulles après un recuit d'une heure à 800°C de l'échantillon implanté à température ambiante (E= 500 keV, D= 4.10^{16} He/cm^2) montré en figure IV.10. La majeure partie montre une quasi-monocouche de grandes cavités entourées de cavités de taille intermédiaire. La direction pour atteindre la surface libre (S) est indiquée.*

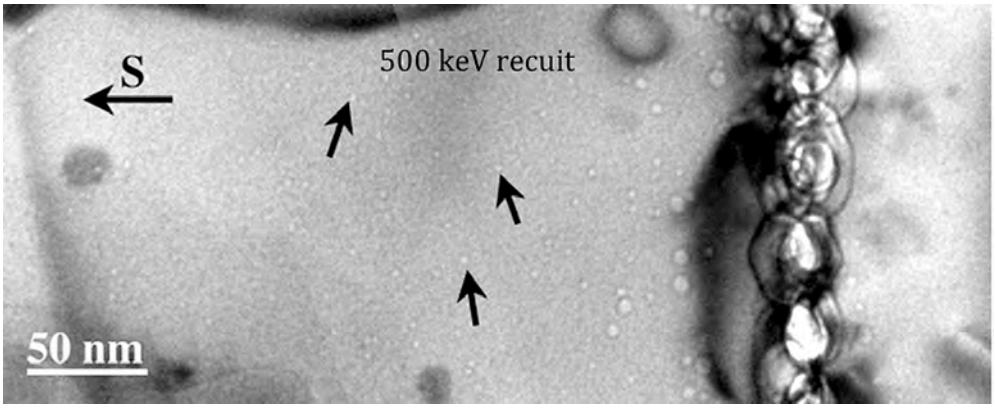


Figure IV.13 : *Configuration la plus fréquente observée après un post-recuit d'une heure à 800°C de l'échantillon implanté à température ambiante (E= 500 keV, D= 4.10^{16} He/cm^2). Les flèches indiquent quelques nanocavités situées dans la zone de faible concentration des nanobulles avant recuit.*

Nous détaillons ci-dessous la configuration la plus généralement rencontrée :

(i) une quasi monocouche de grandes cavités qui peuvent être allongées parallèlement à la surface libre, se situant sur une largeur de 45 nm. Leur taille varie entre 20 et 40 nm pour une valeur moyenne de ~ 25 nm, avec une concentration ~ 3,5.10^{11} cm^{-2}. On remarque que cette zone est contrainte (révélé par des contrastes noirs très intenses) qui sont dus à des dislocations de relaxation.

(ii) une zone de cavités d'une taille entre 4 et 20 nm pour une valeur de 10 nm en moyenne, se trouve sur une largeur de 60 nm avec une concentration ~ 3,5.10^{11} cm^{-2}. On note une dissymétrie dans la répartition de ces cavités de taille intermédiaire : Aucune de ces dernières n'est visible à l'arrière de la monocouche de grandes cavités et, à l'avant, il y a une

zone pratiquement dénudée (~ 30 nm) entre la monocouche et la zone des cavités de taille intermédiaire (voir Figures IV.13 et IV.14$_a$).

(iii) une zone de nanocavités de 2-3 nm, sur environ 260 nm, de concentration maximale de ~ 4.10^{11} cm^{-2} et qui décroît jusqu'à ~ 10^{11} cm^{-2} en allant vers la surface libre.

La configuration ne présentant que des cavités de taille intermédiaire, est peu fréquente et est sous forte contrainte (voir Figures IV.13 et IV.14$_b$). Notons que les volumes libres impliqués dans la couche de cavités est environ dix fois plus important quand il y a des grandes cavités (configuration observée à 80%).

La Figure IV.14$_c$ regroupe les concentrations en cavités des deux configurations avec une pondération tenant compte de la fréquence de chaque configuration.

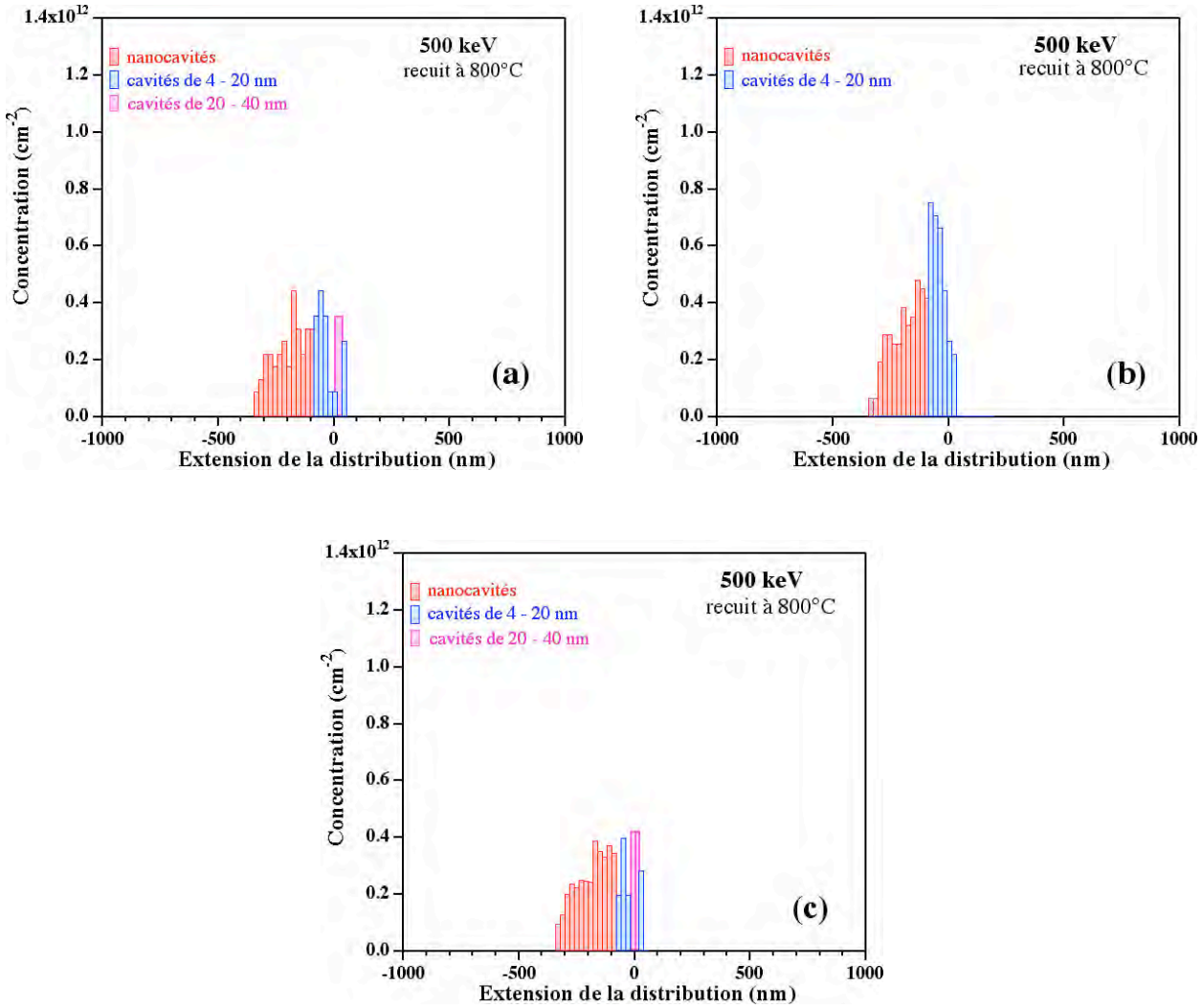


Figure IV.14 : *Distribution des cavités, selon leur taille, formées après un recuit d'une heure à 800°C (E= 500 keV, D= 4.10^{16} He/cm^2). (a) configurations observées à 80% ; (b) configurations peu fréquentes (sous forte contrainte) ; (c) ensemble tenant compte de toutes les configurations observées et pondérées par leur fréquence.*

Pour une comparaison de l'évolution du système, nous avons représenté sur un même graphique, les nanobulles présentes juste après implantation et la concentration des cavités et nanocavités présentes après un recuit isotherme d'une heure à 800°C (Figure IV.15).

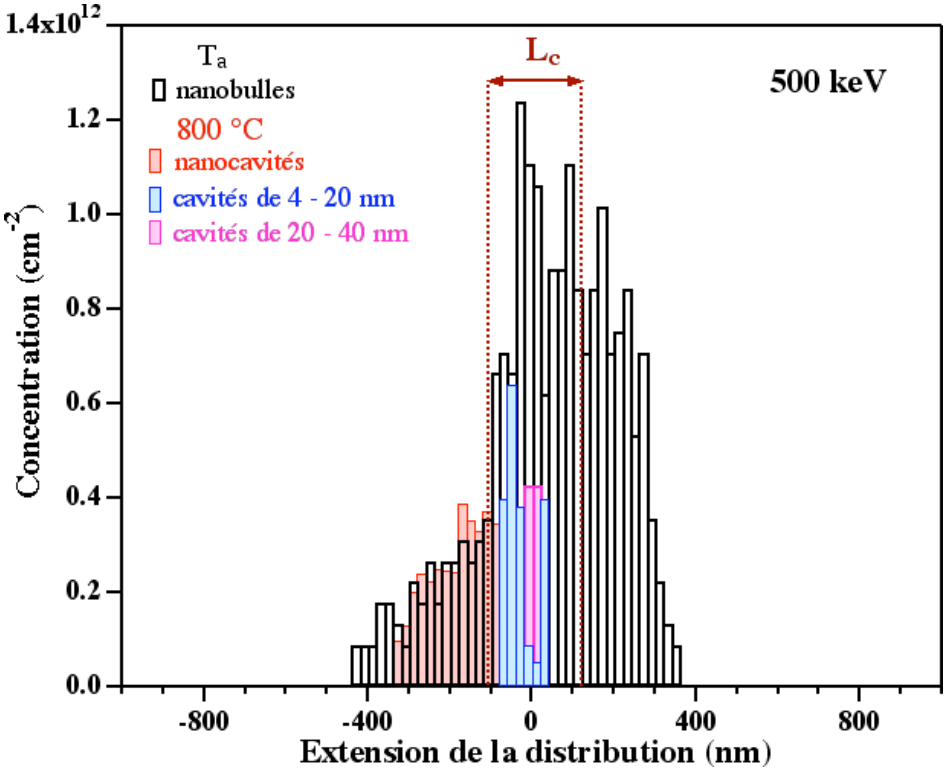


Figure IV.15 : *Comparaison de profils de concentration des nanobulles (2-3 nm) juste après implantation (E= 500 keV, D= 4.10^{16} He/cm^2) avec les cavités (4 à 40 nm) et nanocavités (2-3 nm) observées après recuit d'une heure à 800°C.*

La figure IV.15 montre que :

(i) Les cavités de 4 à 40 nm se trouvent dans une zone de nanobulles denses. On remarque que les cavités de tailles intermédiaires se forment plutôt à l'avant par rapport à la monocouche de grandes cavités. Le volume libre lié aux cavités est d'environ 30 fois supérieur à celui lié aux nanobulles. Comme dans le cas de 1,5 MeV, nous supposons que cela est dû aux complexes lacunes-He non détectables en MET ont participé à la formation des cavités.

(ii) Les nanocavités (2-3 nm) sont situées à l'avant de la couche de cavités sans zone dénudée entre les deux soit mise en évidence. Dans la zone où des nanocavités sont visibles, la courbe de concentration de ces nanocavités est similaire à celle des nanobulles présentes avant recuit. Cependant, l'étendue des nanocavités vers la surface est légèrement diminuée (~100-150 nm) par rapport aux nanobulles présentes juste après l'implantation.

Bien que le regroupement des 2 configurations masque cet effet, il faut aussi se rappeler, qu'entre les cavités de taille intermédiaire et les grandes cavités, il existe une zone quasi dénudée (Figure IV.14$_a$), alors qu'aucune zone dénudée n'est observée entre les nanocavités et les cavités de taille intermédiaire.

IV.2.3 Implantation à 50 keV

IV.2.3.1 Après implantation de 3.10^{16} He/cm^2

Sur la Figure IV. 16, sont représentés les profils d'hélium et de lacunes à une dose de 3.10^{16} He/cm^2, obtenus avec le logiciel TRIM, pour une énergie des ions He de 50 keV. En accord avec les études antérieures, cette figure montre une zone perturbée par l'implantation (bande plus foncée) située ~ 400 - 550 nm. Elle se trouve au pic de la distribution d'hélium (ou R_P de He). Le pic correspondant aux lacunes créées par l'implantation est < 400 nm et se trouve à l'avant de la zone perturbée. A grand grandissement, on observe une bande de nanobulles qui s'étend sur ~ 700 nm à partir de la surface libre. Dans cette bande, une zone contenant à la fois des nanobulles et des amas contraints de défauts (L_c ~ 140 nm) se trouve ~ 430 nm au voisinage de la position R_P de l'hélium (~ 450 nm) (figures IV.16 et IV.17).

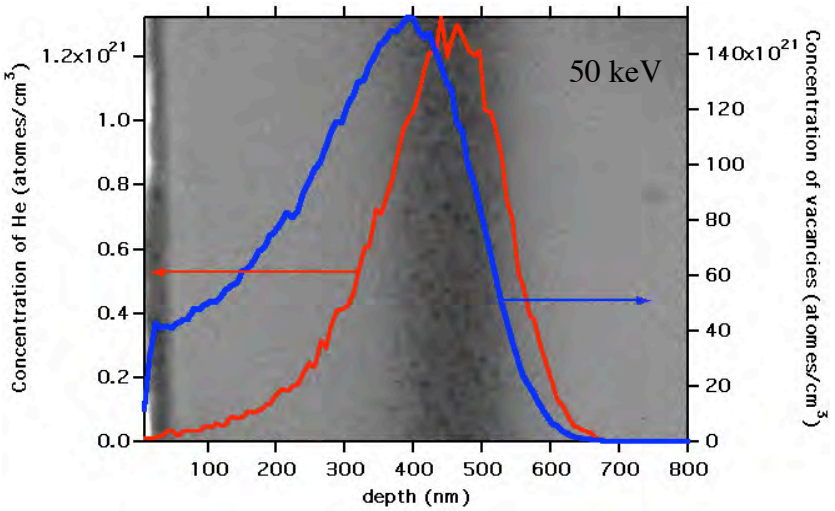


Figure IV.16 : *Profils d'He et de lacunes, calculés avec TRIM, la bande des bulles d'He juste après implantation pour la dose de 3e16 He/cm^2 à 50 keV. Les flèches rouge et bleue sont indiquées pour les concentrations d'He et de lacunes respectivement.*

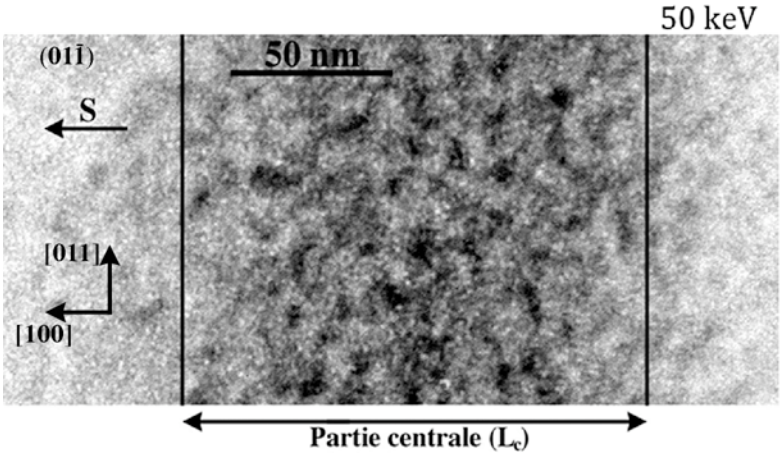


Figure IV.17 : *Implantation à température ambiante de He$^+$ (E = 50 keV) à une dose de 3. 10^{16} He/cm^2. Champ clair montrant la partie « centrale » définie comme pour les énergies plus élevées : centrée sur le pic de distribution de nanobulles, sa demi largeur est définie du côté de la surface libre, à partir de la présence simultanée de nanobulles et d'amas contraints de défauts.*

La concentration des nanobulles est ~ 1,2.10^{12} cm^{-2} au centre de la bande. La distribution montre une décroissance monotone au delà du centre jusqu'à une profondeur de ~700 nm. Par contre, vers la surface libre, la décroissance de la concentration est non régulière. Nous pouvons définir deux autres « maximum » secondaires : le premier aux environs de 300-340 nm et un deuxième pic aux environs de 100 nm. Vers la surface, la concentration des nanobulles est ~ 2.10^{11} cm^{-2} (Figure IV.18).

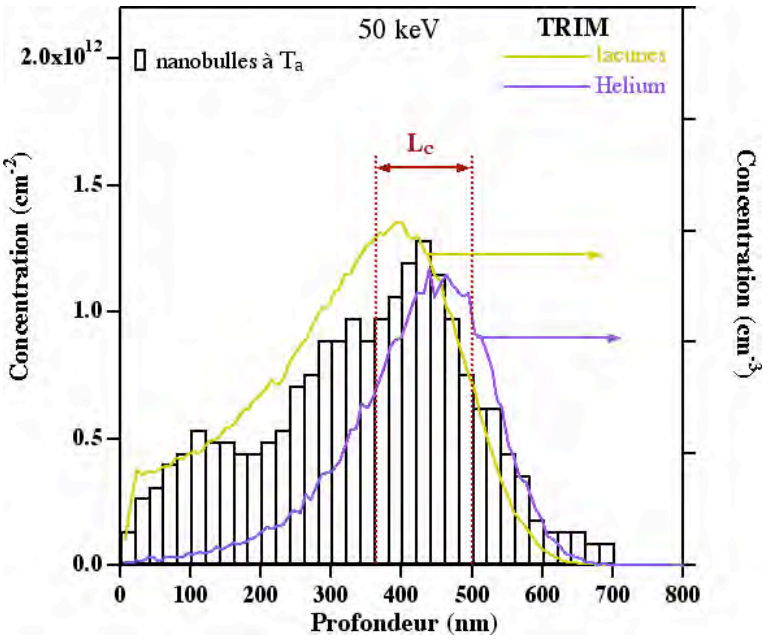


Figure IV.18 : *Densité de nanobulles 2-3 nm juste après implantation. Les profils de concentration d'He et de lacunes obtenues par TRIM 2008, pour une implantation d'hélium à 50 keV avec la dose de 3.10^{16} He/cm^2, sont aussi reportées dans la figure.*

IV.2.3.2 Recuit d'une heure à 800°C

Après un recuit d'une heure à 800°C, on observe deux zones (Figures IV.19, IV.20):

(i) Une bande de cavités (largeur ~ 75 nm), située dans la bande L_c (360-440 nm). Comme à 500 keV, on note que cette bande est contrainte (révélé par des contrastes noirs intenses dans la Figure IV.19) et qu'elle est irrégulière. Elle présente des configurations à 40% avec quelques grandes cavités (15 à 40 nm) et d'autres, à 60%, qui ne sont formées que de cavités de 5 à 20 nm (Figure IV.19). Pour minimiser leur énergie, la plupart des cavités dans cette zone montrent des facettes plus ou moins marquées.

(ii) A côté de la zone de cavités, on a également la formation de nanocavités réparties de la surface jusqu'à la bande de grandes cavités (Figure IV.20). La distribution se situe entre 140 et 380 nm avec un « maximum » autour de ~ 250 nm de la surface (donc au voisinage de $R_p/2$).

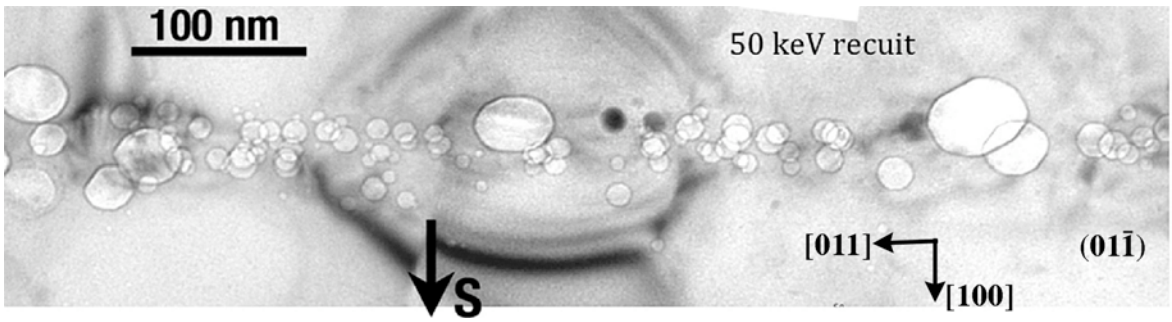


Figure IV.19 : *Echantillon implanté avec He (E= 50 keV, D=3.10^{16} He/cm^2). Bande de cavités observées après recuit à 800°C, 1h. La direction pour atteindre la surface libre est indiquée.*

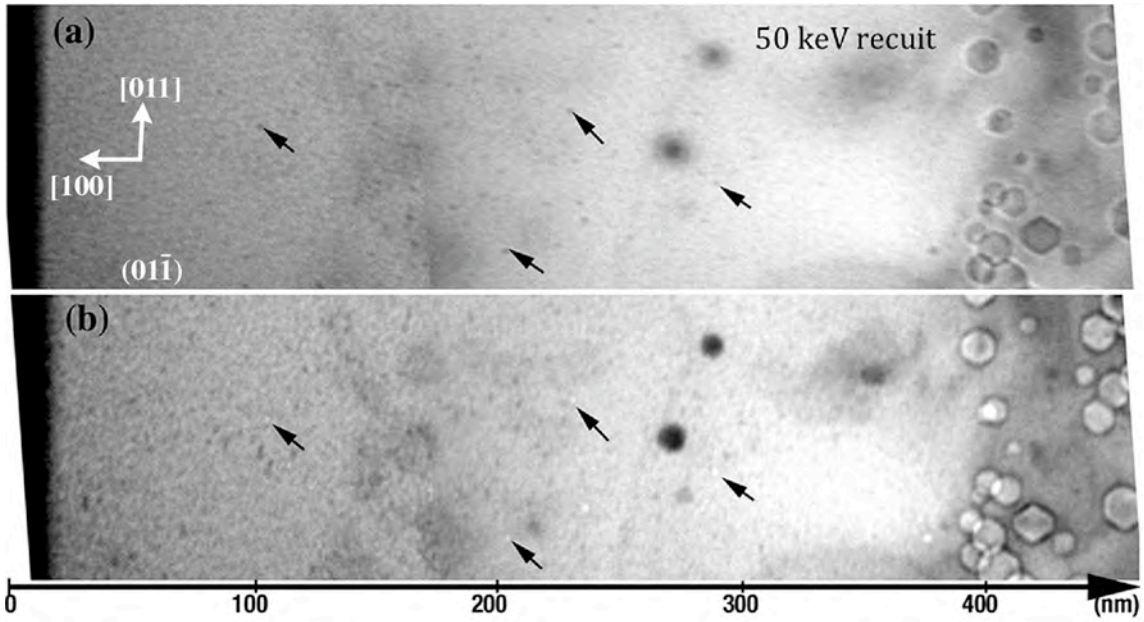


Figure IV.20 : *Evolution des bulles après un recuit d'une heure à 800°C de l'échantillon implanté à température ambiante (E= 50 keV, D=3.10^{16} He/cm^2) ; (a) image en sur focalisation (b) image en sous focalisation. Les flèches indiquent quelques nanocavités situées dans la zone de faible concentration des nanobulles avant recuit (figure IV.16).*

L'étude de la concentration des différentes cavités en présence pour chaque configuration (Figure IV.21) a permis de mettre en évidence qu'une zone dénudée entre les cavités et les nanocavités n'est observable que si les cavités sont assez grandes (15 à 40 nm).

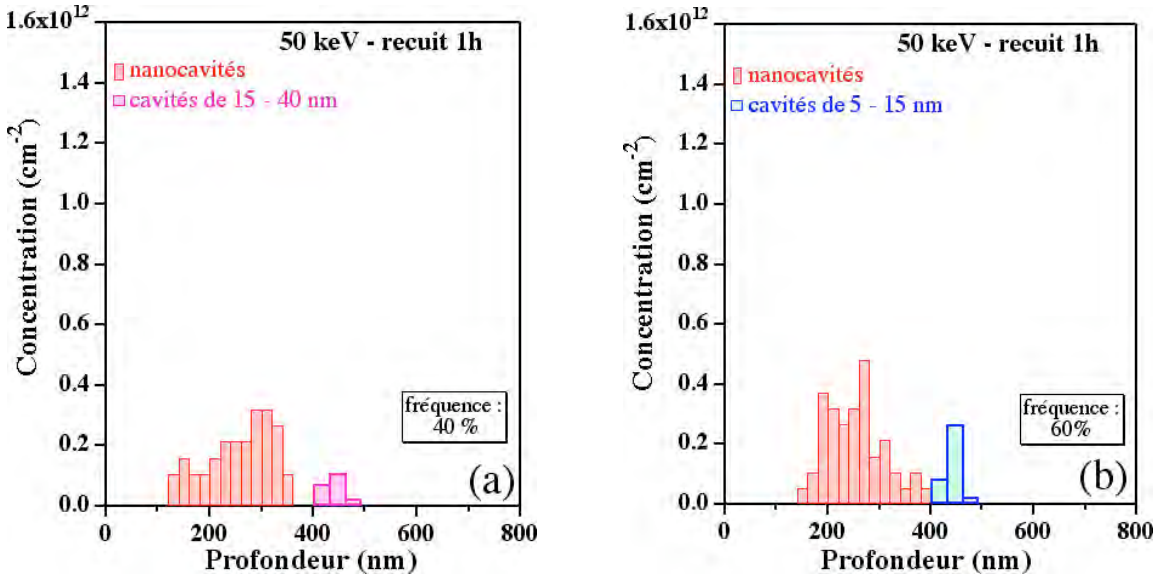


Figure IV.21 : *Distribution des cavités, selon leur taille, formées après un recuit d'une heure à 800°C d'un échantillon implanté à la température ambiante (E= 50 keV, D= 3.10^{16} He/cm^2). Les deux configurations sont observées avec une fréquence presque équivalente. (a) configuration de grandes cavités qui montre une zone dénudée entre les grandes cavités et les nanocavités (40%) ; (b) configuration avec des cavités de taille intermédiaire qui n'indique pas la présence d'une zone dénudée entre elles et les nanocavités (60%).*

Pour comparaison, nous avons reporté là aussi sur un même graphique (Figure IV.22), la concentration des nanobulles avant recuit et la concentration de l'ensemble des cavités observées après le post-recuit d'une heure à 800°C.

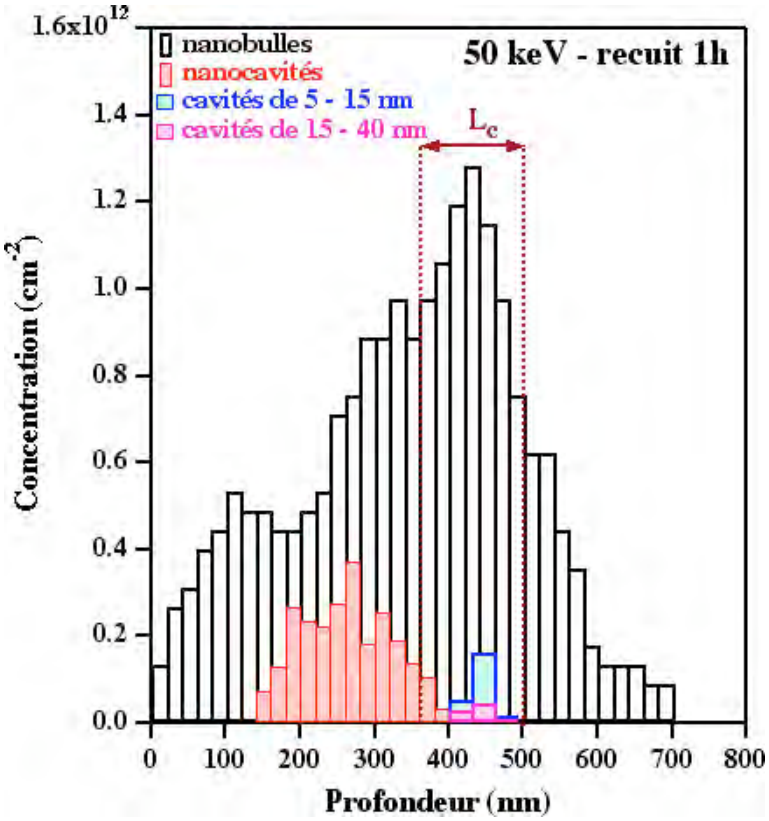


Figure IV.22 : *Comparaison de profils de concentration des nanobulles, juste après implantation, avec les cavités et nanocavités observées après recuit d'une heure à 800°C (E= 50 keV, D= 3.10^{16} He/cm^2).*

La figure IV.22 montre que :

- La bande de cavités (5-40 nm) se situe dans la zone de forte densité de nanobulles avant recuit. Remarquons que dans cette expérience, nous avons pu estimer l'épaisseur de l'échantillon dans la zone de nos études. Nous avons évalué à un facteur ~ 30 l'écart entre les volumes libres liés aux cavités et ceux liés aux nanobulles. Cette valeur est du même ordre de grandeur que pour les implantations à haute énergie où l'épaisseur n'avait pas été mesurée. Comme précédemment, les cavités ont probablement piégé beaucoup de lacunes impliquées dans des complexes lacunes-He non visibles en microscopie électronique conventionnelle.

- A l'avant, la bande de nanocavités pour une concentration nettement plus faible que la concentration de nanobulles dans la même zone. Nous notons, là aussi un retrait en profondeur des nanocavités, par rapport aux nanobulles initiales. Le profil de distribution ne reflète plus les 2 pics secondaires observés sur la distribution des nanobulles. Par contre, il montre clairement une distribution en cloche, montrant ainsi, non seulement l'influence des surfaces libres, mais aussi l'influence de la bande de cavités. Dans le cas des configurations avec des cavités de 15-40 nm, nous observons même une zone dénudée, comme mentionné ci-dessus.

IV.2.4 Implantation à 30 keV

A cette énergie, malgré la formation de nanobulles pendant l'implantation, nous n'observons plus aucune nanocavités après un post-recuit à 800°C. Nous avons donc effectué un recuit à une température intermédiaire (700°C) pour mieux comprendre l'évolution des nanocavités.

IV.2.4.1 Après implantation de 2. 10^{16} He/cm^2

Nous avons réalisé une implantation d'hélium à 30 keV afin de créer des nanobulles encore plus près de la surface. La Figure IV.23 représente la zone de défauts d'implantation (bande plus contrastée) située à ~ 300 nm qui se trouve à la même distance que le pic de la distribution d'hélium (R_p). Le pic correspondant aux lacunes est situé à ~ 240 nm, à l'avant de R_p avec un décalage entre eux de ~ 60 nm.
Comme pour les autres énergies, juste après implantation, nous avons également des nanobulles qui s'étendent de la surface jusqu'à la fin de la distribution de He (~ 500 nm). La bande riche en nanobulles et amas contraints de défauts (désignée par « zone centrale ») possède une largeur de 100 nm. Cette bande est centrée à ~ 280-300 nm, donc au voisinage de R_p (Figures IV. 23 et IV.24), zone la plus riche en nanobulles.
Le profil de concentration des nanobulles est là aussi dissymétrique. La concentration décroît assez rapidement vers les profondeurs (négligeable à partir de 500 nm) alors que vers la surface, elle montre un palier avant sa décroissance et est encore de ~ 3.10^{11} cm^{-2} près de la surface (voir Figure IV. 24).

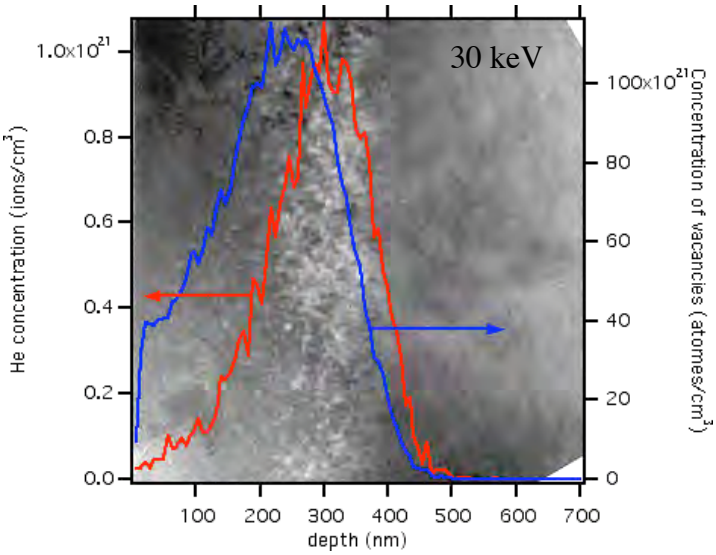


Figure IV.23 : *Coupe transverse à faible grandissement d'un échantillon de Si implanté qui montre la position de la bande endommagée par l'implantation par rapport aux profils de concentration d'He (courbe rouge) et de lacunes (courbe bleue) obtenues par TRIM 2008, pour une implantation d'hélium de 30 keV à une dose de 2.10^{16} He/cm^2.*

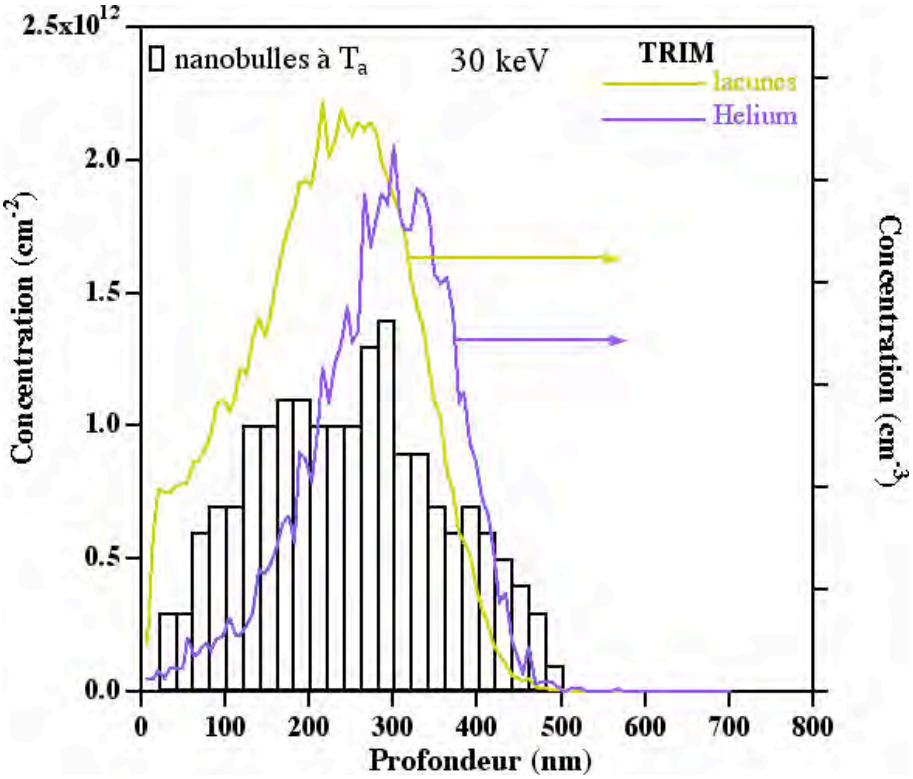


Figure IV.24 : *Densité des nanobulles observées juste après implantation. Les profils de concentration d'He et de lacunes obtenues par TRIM 2008, pour une implantation d'hélium à 30 keV avec la dose 2.10^{16} He/cm^2, sont aussi reportées dans la figure.*

IV.2.4.2 Recuit d'une heure à 700°C

Après un recuit d'une heure à 700°C, nous observons, à la fois la formation de cavités dans la bande centrale et des nanocavités vers la surface (voir Figures IV.25 et IV.26).

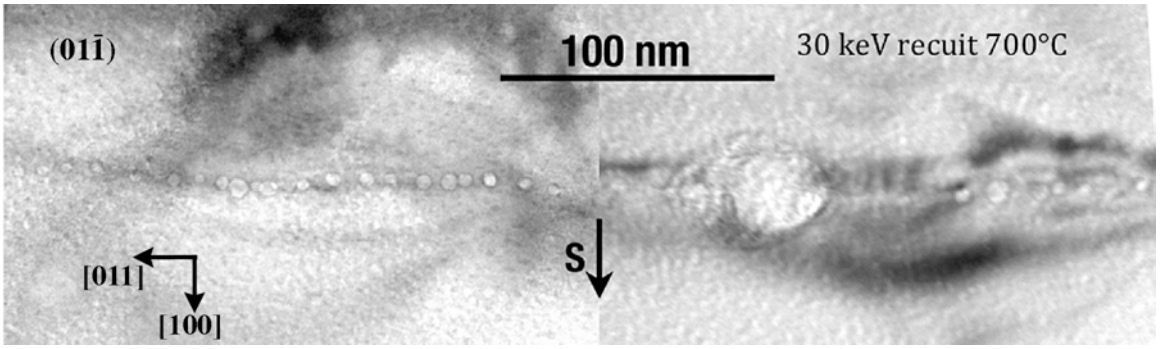


Figure IV.25 : *Montage de champs clairs montrant la bande contrainte de cavités observées dans un échantillon implanté avec des ions hélium (E= 30 keV, D=2.10^{16} He/cm^2) et recuit à 700°C pendant 1h.*

(i) La bande de cavités est contrainte (Figure IV.25). La bande de cavités, située à 280 nm de la surface libre est formée pratiquement sur une monocouche ~ 40 nm. Cette monocouche de cavités, de taille intermédiaire (4 à 10 nm), n'est pas continue (Figure IV.25). Ces cavités que l'on observe sont dans l'ensemble, plutôt facettées et alternent avec des zones dénudées.
(ii) Des nanocavités qui s'étendent de la surface jusqu'à la bande de cavités.

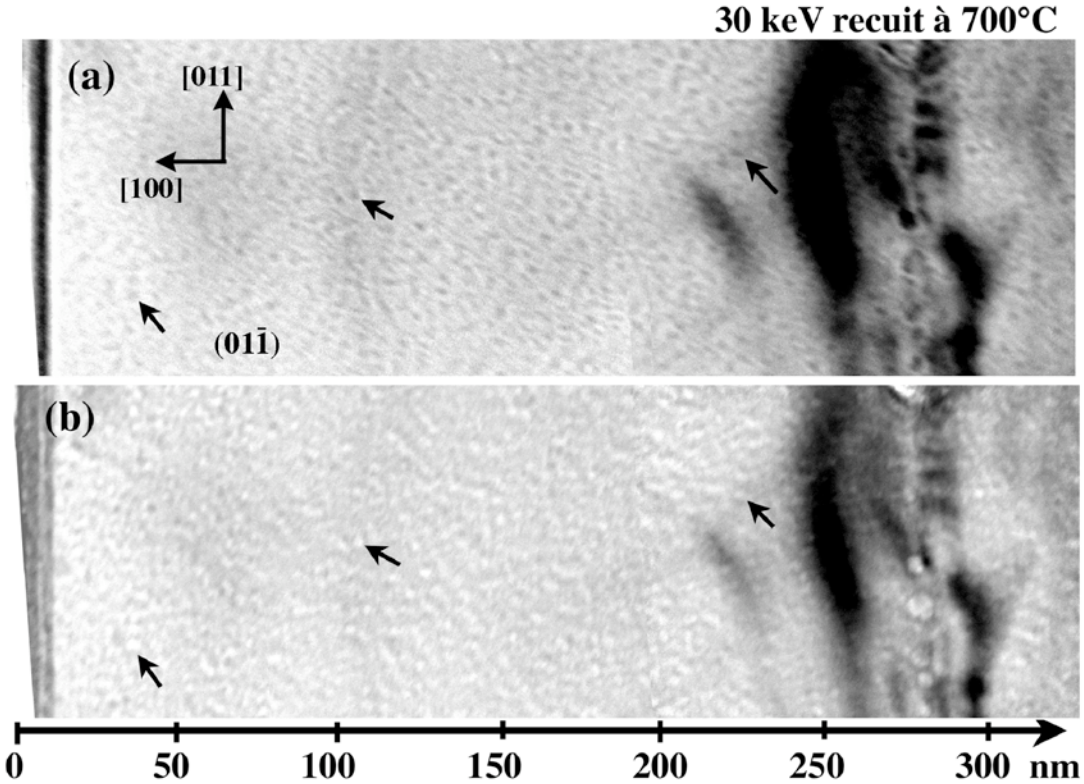


Figure IV.26 : *Echantillon implanté à température ambiante (E= 30 keV, D=2.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un post-recuit d'une heure à 700°C) ; (a) image en sur-focalisation (b) image en sous-focalisation. Les flèches indiquent quelques nanocavités.*

La concentration des cavités et nanocavités en fonction de leur position en profondeur dans l'échantillon a été reportée sur la distribution des nanobulles obtenues avant recuit (Figure IV.27).

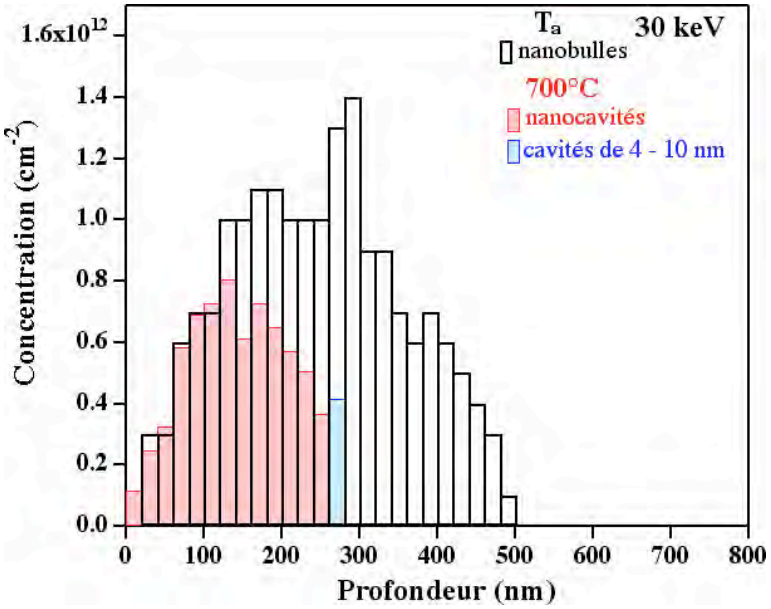


Figure IV.27 : *Comparaison de profils de concentration des nanobulles juste après implantation (E= 30 keV, D=2.10^{16} He/cm^2) avec les cavités et nanocavités observées après un post-recuit d'une heure à 700°C.*

Cette comparaison montre que les cavités se situent au milieu de la partie la plus dense des nanobulles. Les nanocavités sont présentes jusqu'à la surface et montrent une forme en cloche avec une diminution côté cavités alors que vers la surface libre, la concentration des nanocavités est identique à celle des nanobulles.

IV.2..4.3 Recuit d'une heure à 800°C

La Figure IV.28 présente l'évolution de la bande de bulles après un recuit de 800°C.
On constate l'absence totale de nanocavités. Les dislocations de relaxation des contraintes sont bien visibles et s'étendent en général, en profondeur à partir de la couche de cavités (figure IV.29). Les cavités sont formées, comme à 700°C, dans une monocouche d'épaisseur d'environ 40 nm, située à ~ 280 nm de la surface et qui est irrégulière. Les cavités montrent toutes des facettes bien marquées. Des séries de cavités de taille intermédiaire (6-15 nm) alternent avec des cavités de grande taille (20-50 nm). Bien que la concentration des cavités diminue, les volumes libres impliqués restent constants lorsque la température de recuit croît de 700 à 800°C.

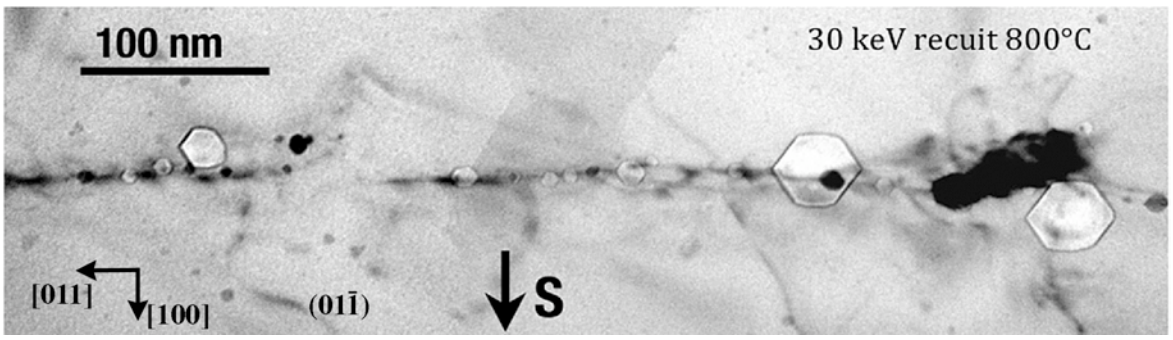


Figure IV.28 : *Vue générale d'une bande de cavités observées dans un échantillon implanté à la température ambiante (E= 30 keV, D=2.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un post- recuit d'une heure à 800°C. La direction pour atteindre la surface libre (S) est indiquée.*

IV.2.5 Synthèse et discussion

Nous avons montré que les nanobulles étaient formées, juste après implantation, non seulement dans une partie centrale de défauts, mais aussi dans une zone élargie pour toutes les implantations effectuées à la dose de 2 à 5.10^{16} He/cm^2 avec une énergie de 30 à 1500 keV.
Après un recuit d'une heure à 800°C, nous avons observé la formation (i) d'une bande de cavités (5 à 40 nm), toujours située dans la « zone centrale » de la bande de nanobulles ; (ii) d'une zone de nanocavités à l'avant des cavités.
Après recuit, alors que la largeur de la bande de cavités augmente avec l'énergie, suivant en cela, l'évolution de la bande de nanobulles, de manière surprenante, la largeur des nanocavités reste constante (Figure IV.29). En fait, l'élargissement de la zone de nanobulles favorise presque uniquement l'élargissement de la zone de taille intermédiaire, avec une légère prédominance vers les faibles profondeurs. Les nanobulles de faible concentration situées vers la surface libre de l'échantillon disparaissent. Ceci entraîne un retrait systématique de l'ordre d'une centaine de nm de la distribution des nanocavités par rapport à celle des nanobulles avant recuit.

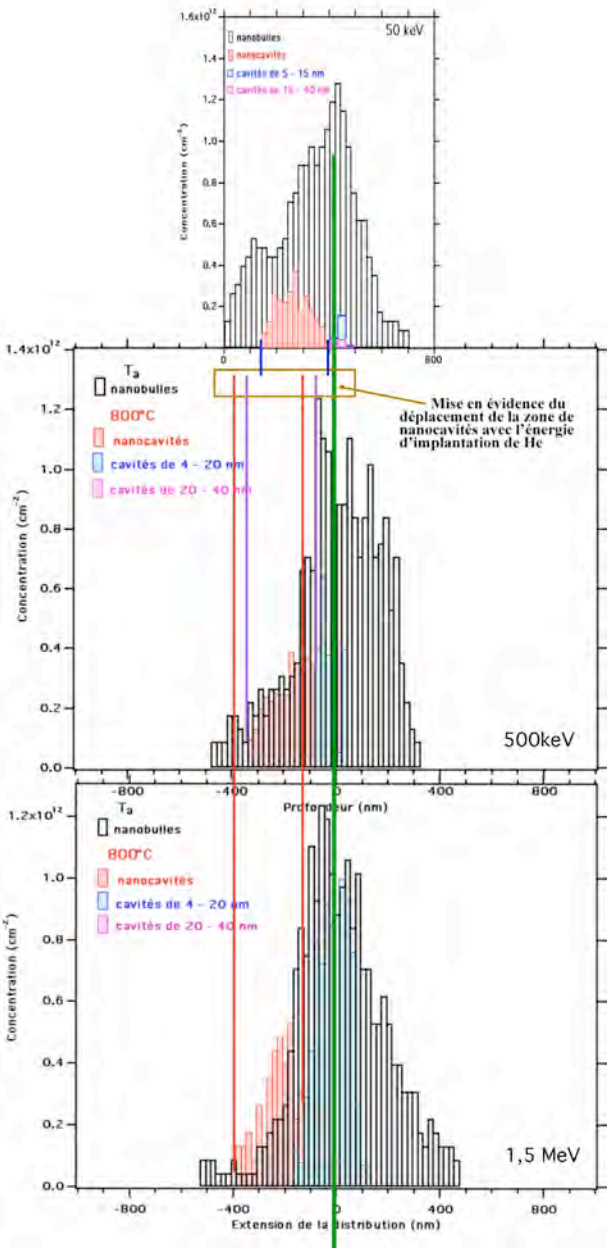


Figure IV.29 : *Rappel des distributions obtenues pour la mise en évidence de la variation de la zone de nanocavités par rapport au centre de la distribution de nanobulles.*

Rappelons aussi les données plus microscopiques obtenues :

- La bande de cavités située dans la zone de nanobulles la plus dense montre une dissymétrie favorisant les faibles épaisseurs. Elle est toujours irrégulière spatialement avec des zones montrant des cavités de grandes tailles (> 15 nm) alternant avec des zones composées uniquement de cavités de tailles intermédiaires (6-15 nm en général).
- Les nanocavités de 2 à 3 nm, à l'avant de la bande de cavités montrent à haute énergie, une concentration, plus élevée que celle des nanobulles mais avec un profil assez semblable. La concentration des nanocavités diminue avec l'énergie. A 500 keV elle est légèrement plus faible que celle des nanobulles avec toujours un profil similaire. A 50 keV la concentration a, fortement diminuée par rapport aux nanobulles, notamment dans la zone « d'interface » nanocavités-cavités, ce qui entraine un profil en cloche, différent de celui des nanobulles.

Plusieurs processus peuvent intervenir pendant le recuit :

- Dans la région de relativement forte concentration en nanobulles, ***un phénomène de migration-coalescence des nanobulles est probable au tout premier stade de recuit***. A ce stade, quelle que soit l'énergie d'implantation, deux phénomènes peuvent se produire : (i) une migration-coalescence des nanobulles voisines du pic, (ii) une migration de nanobulles et/ou complexes de l'arrière de la distribution (correspondant à une concentration plus faible des nanobulles) vers la surface.
  L'absence de cavités à l'arrière du pic de concentration des nanobulles pourrait être interprétée par une migration vers la surface des nanobulles (et/ou complexes) situées en profondeur, qui seraient alors piégées au pic par les premières cavités coalescées. Cependant, nous observons le résultat d'une heure de recuit, stade où d'autres phénomènes de diffusion ont largement le temps de prendre place: (i) désorption et diffusion de He ou relâchement et diffusion des lacunes à partir des nanobulles et/ou complexes (ii) relâchement des interstitiels à partir des amas.

- Le processus de migration coalescence de cavités est un phénomène connu dans le silicium [Griffioen et al.1987]. Il entraine un déséquilibre dans la distribution en taille des nanostructures. Ce déséquilibre est propice au mécanisme de mûrissement d'Ostwald. On aurait alors diffusion de lacunes vers les surfaces libres, et vers la bande de cavités à partir des nanocavités.

- Si le mûrissement d'Ostwald était prépondérant, on devrait observer une zone dénudée entre les zones des cavités de différentes tailles ou à la séparation cavités/nanocavités. Nous avons en effet observé ce phénomène dans les cas particuliers où la différence de taille était assez importante: (i) à 500 keV entre les grandes cavités et les cavités de tailles intermédiaires, (en faible concentration), (ii) à 50 keV entre les grandes cavités et les nanocavités.

- La diminution de la concentration globale des nanocavités lorsque l'on diminue l'énergie d'implantation (c'est à dire que la distribution se rapproche de la surface) montre bien qu'il y a diffusion vers la surface des lacunes contenues dans les nanobulles. La surface jouant le rôle de puits.

- Bien sûr l'hélium lui aussi diffuse, comme l'ont observé auparavant de nombreux auteurs (voir chapitres II, §II.1 ou par exemple [Raineri et al. en 1995 et 2000], [Godey et al. 2000], [Oliviero, 2001], [Delamare 2003]). On peut se poser la question de la relation entre l'exodiffusion d'hélium et la faible concentration de nanocavités par rapport à la concentration initiale de nanobulles. Une indication est donnée par l'évolution des cavités en fonction de l'énergie d'implantation (voir le chapitre VII).

- Dans le cas d'une implantation à 1,5 MeV, aucun indice significatif n'a été mis en évidence pour un phénomène de murissement d'Ostwald. Dans ce cas, il a été démontré antérieurement [Delamare 2003] que l'exodiffusion de He était faible (~25%). Dans ce cas, (i) nous avons pratiquement la même densité de « nanocavités » que de nanobulles, (ii) 80% de la bande de cavité présente une distribution homogène en taille. Ceci laisse penser que les « nanocavités » contiennent toujours de l'hélium, et que le ***mûrissement d'Ostwald pourrait être fortement ralenti par la présence d'atomes d'hélium dans les volumes libres***.

- Nous voulons préciser un dernier point. Comme il a été montré auparavant (voir chapitre II, § II.1.2.2.3), à 50 keV nous observons après recuit des nanocavités à $R_p/2$. Une interprétation plausible a été donnée comme la conséquence de la fluctuation des effets balistiques de l'implantation lors de la formation des complexes He-lacunes (voir chapitre II, §II.1.2.2.3). Dans notre étude, il est assez difficile de tirer ce type de conclusion car avant le recuit $R_p/2$ se trouve entre les 2 pics secondaires observés pour la distribution des nanobulles.

- On pourrait aussi attribuer les irrégularités observées dans les bandes (2 sortes de configurations dans les cavités) aux fluctuation balistiques du processus d'implantation (dû à la fois à la statistique et à l'extension latérale de la zone de dommage créé par un ion, zone qui est de plus en plus étroite quand l'énergie diminue). Nous avons, sans succès, chercher à vérifier la présence de ces fluctuations dans la bande de nanobulles. Cependant, comme nous l'avons vu ci-dessus, la proportion de complexes (non visibles en MET conventionnel), qui participent à la création des cavités est très élevée vis à vis du nombre de nanobulles visibles. C'est peut être la raison de notre échec.

- D'autres mécanismes de relaxation du réseau peuvent intervenir telle qu'une diffusion des interstitiels libérés lors du recuit et se re-piègeant sur des dislocations de relaxation… Ces phénomènes sont bien connus et nous ne nous étendrons pas sur ce point [Raineri et al. 1996 et 2000].

En conclusion : ces résultats nous indiquent que les tous premiers stades du recuit sont principalement contrôlés par des phénomènes de migration-coalescence. Pour les stades ultérieurs de la croissance, certains indices suggèrent que l'on est en présence d'un processus de mûrissement d'Ostwald. De manière à approfondir notre analyse, nous avons diminué le temps de recuit, ce qui fait l'objet du prochain chapitre et nous permettra en outre de discuter du rôle de la désorption d'hélium sur les mécanismes de diffusion et de croissance.

V – (NANO)BULLES/CAVITÉS DANS LE SILICIUM

PARTIE 2 :

INFLUENCE DE LA DURÉE ET DU MODE DE RECUIT SUR LA FORMATION DES (NANO)CAVITÉS

Plan du chapitre : ***Page***

V.1 Introduction ***119***

V.2 Recuit conventionnel de 8'à 800°C ***119***

V.3 Recuits rapides (RTA) à 800°C ***122***

V.4 Synthèse et Discussion ***127***

V.1 Introduction

Si l'on se place dans l'optique d'une synthèse de nanoprécipités adaptée aux « process » de l'industrie de la microélectronique, les résultats du chapitre précédent nous montrent que c'est l'implantation d'hélium de 50 keV, à une dose de 3.10^{16} He/cm^2, qui présente le plus d'intérêt (homogénéité des nanocavités et distribution proche de la surface).

Pour cette énergie d'implantation, nous avons vu qu'il y a dissymétrie dans l'évolution des nanobulles suivant leur distance à la surface (Figure IV.22). La zone en profondeur se dégarnit de ses nanobulles au profit de la formation des cavités, alors qu'en surface leur densité diminue.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'évolution des nanobulles en fonction du temps et du mode de recuit, ce qui va nous permettre d'appréhender les mécanismes impliqués dans les premiers stades de recuit. Nous avons donc comparé la formation des (nano)cavités après des recuits à 800°C conventionnels et rapides (RTA) pour, respectivement des temps de 1h, 8' et 4', 2', 30''.

La synthèse de ces observations nous permettra de confirmer un mécanisme de diffusion de type « mûrissement d'Ostwald ». Nous aborderons par la suite le rôle de l'exodiffusion de He.

V.2 Recuit conventionnel de 8' à 800°C

En dehors des nanocavités, on note ici, comme précédemment une inhomogénéité de la bande de cavités située autour de R_p (Figures V.1 et V.2).

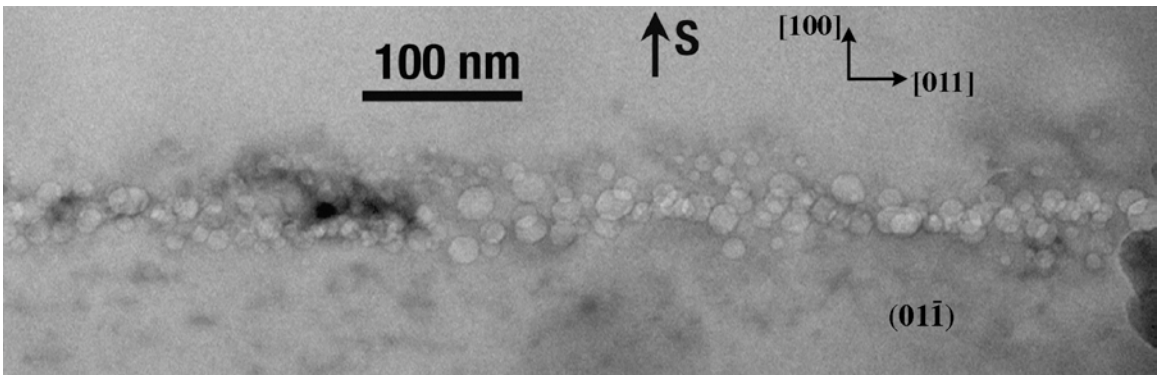


Figure V.1 : *Vue générale de la bande de cavités observée à R_p après une implantation de 3.10^{16} He/cm^2 à 50 keV suivie d'un recuit classique de 8' à 800°C. Rappelons que la direction de la bande de cavités est parallèle à la surface libre (S) dont la direction pour l'atteindre est indiquée.*

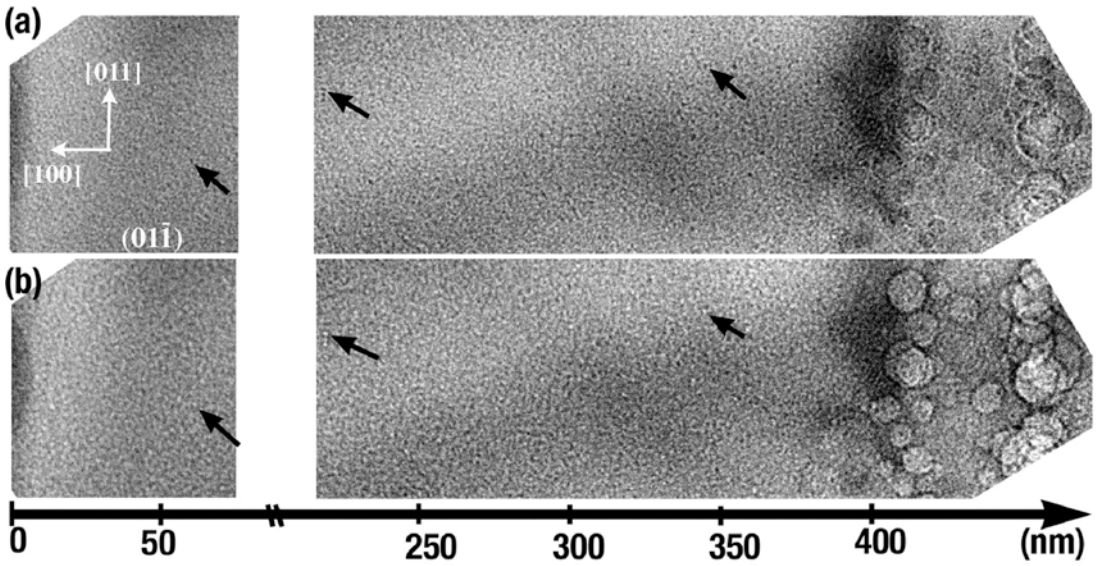


Figure V.2 : *Zone des nanocavités 2-3 nm (de la surface libre à) obtenues après un recuit classique de 8 minutes d'un échantillon implanté (E = 50 keV, D = 3.10^{16} He/cm^2) ; (a) image en sur focalisation (nanocavités en contraste noir) ; (b) image en sous focalisation (nanocavités en contraste blanc).*

Deux types de configurations ont été observées (Figures V.1 et V.3_{ab}) :

(i) Avec une fréquence de 60%, une bande de 40 à 80 nm de large et formée de cavités de 10 à 30 nm.
(ii) A une fréquence de 40%, une bande de 80 à 100 nm de large contenant, outre les cavités de 10 à 30 nm, des cavités de 5 à 10 nm.

L'ensemble de ces configurations montre, comme pour 1 h de recuit que les cavités sont situées autour de R_p, pic de la distribution des nanobulles ((Figure V.3_c). Les nanocavités, qui s'étendent de la surface jusqu'à la bande de cavités, ont une concentration semblable à celle des nanobulles au voisinage de $R_p/2$ (i.e. 140 -240 nm). Cette concentration est un peu plus faible que celle des nanobulles vers la surface. Par contre la concentration des nanocavités est nettement plus faible (2 à 3 fois) en allant vers la bande de cavités. Ceci entraine un profil de concentration en cloche dont le centre se situe au milieu de la distance entre la surface libre et la bande de cavité, soit aux environs de $R_p/2$.

Si nous comparons l'ensemble de ces distributions pour 8' et une heure de recuit classique (Figures V.4_{ab}). On note :

(i) une diminution importante de la concentration des nanocavités notamment au voisinage de la bande de cavités ainsi que vers la surface libre (jusqu'à presque nulle à des profondeurs ≤120 nm).
(ii) une augmentation en taille des cavités. Aussi bien celles présentes uniquement en configuration 2 et désignées comme « cavités de taille intermédiaire » (bleu) que les « grandes cavités » seules présentes en configuration 1 (rose).
(iii) un léger resserrement de la distribution des cavités autour de R_p (450 nm).
(iv) La concentration des cavités décroit aussi fortement. Il faut remarquer que les cavités de taille intermédiaire (bleu) pour 1h de recuit inclut des cavités de taille entre 10 et 15 nm qui ont été incluses dans les cavités de grande taille (rose) pour 8' de recuit. Aussi, pour une meilleure comparaison, les cavités de 10 à 15 nm ont été reportées dans les grandes cavités dans la Figure V.4_c, on obtient bien comme pour 8', une plus grande concentration de cavités de 10 à 40 nm

que de cavités de 5 à 10 nm.

Si on calcule les volumes libres impliqués dans les cavités, on note une augmentation aussi bien pour les grandes tailles que pour les tailles intermédiaires. Pour l'ensemble des cavités, ce volume libre est presque constant (~ 4.10^{14} cm^3/cm^2) entre 8' et 1h de recuit.

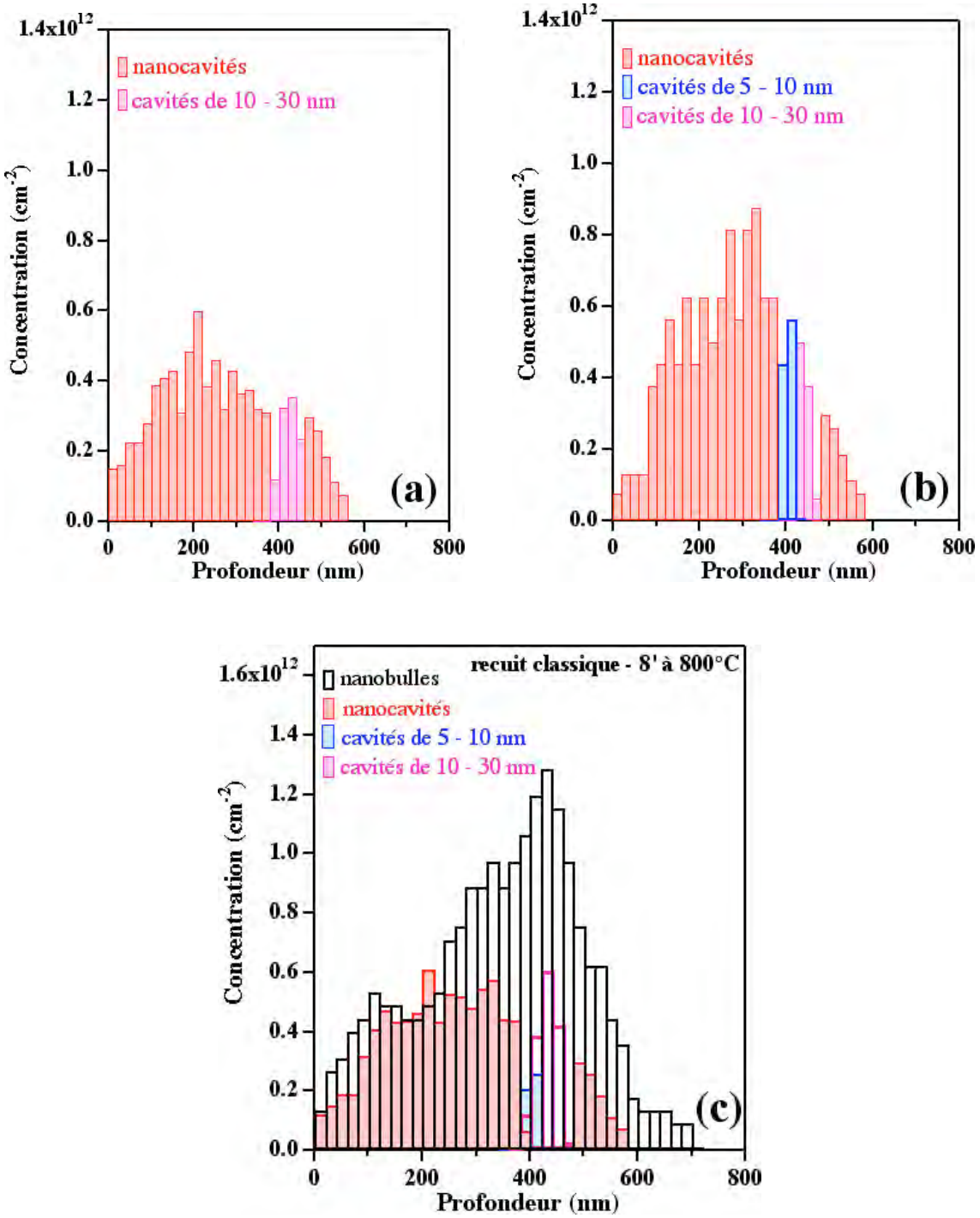


Figure V.3 : *Distribution des cavités, selon leur taille, formées après un recuit de 8' à 800°C d'un échantillon implanté à la température ambiante (E= 50 keV, D= 3.10^{16} He/cm^2). En dehors des nanocavités (a) configuration avec seulement des cavités de 10 à 30 nm (60%) ; (b) configuration montrant, en plus des cavités de 10 à 30 nm, des cavités plus petites (5 à 10 mm) (40%). (c) ensemble des cavités/nanocavités comparées à la distribution de nanobulles avant recuit.*

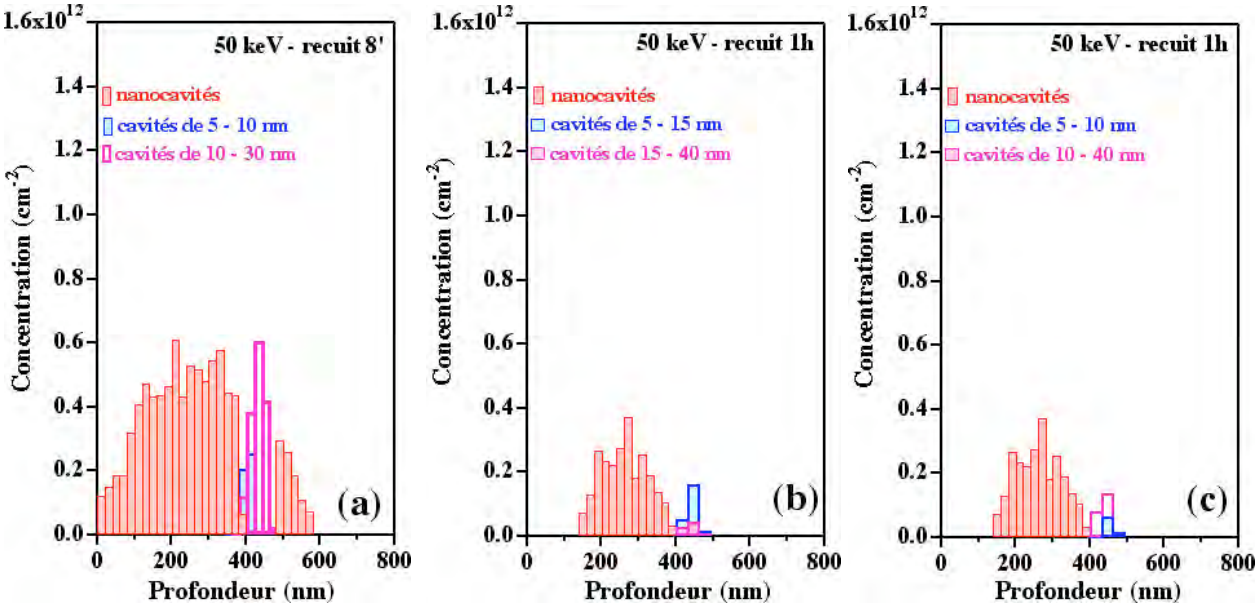


Figure V.4 : *Comparaison des distributions de cavités/nanocavités selon le temps de post-recuit à 800°C d'un échantillon implanté à température ambiante avec de l'hélium de 50 keV (dose de 3.10^{16} He/cm^2) : (a) recuit de 8 minutes ; (b,c) recuit d'une heure.*

Nous pouvons conclure que : (i) la présence des grandes cavités à 8' ne contredit pas un premier stade de migration-coalescence ; (ii) les phénomènes de diffusion de lacunes sont clairement mis en évidence à la fois par l'évolution du profil des nanocavités à l'avant de la bande de cavités et par la diminution de concentration des (nano)cavités.

Nous devons cependant souligner que le recuit classique implique une montée et descente en température relativement lente (de l'ordre de l'heure). Ce procédé a pu accentuer les phénomènes de diffusion, notamment au dessus de 500°C. Aussi nous avons effectué, dans les mêmes conditions d'implantation et de température de recuit, des recuits rapides à des temps courts.

V.3 Recuits rapides (RTA) à 800°C

Pour des temps de post-recuit rapide à 800°C entre 30 secondes et 4 minutes, nous observons une bande de cavités (Figure V.5) située au voisinage de R_P (~ 400-500 nm).

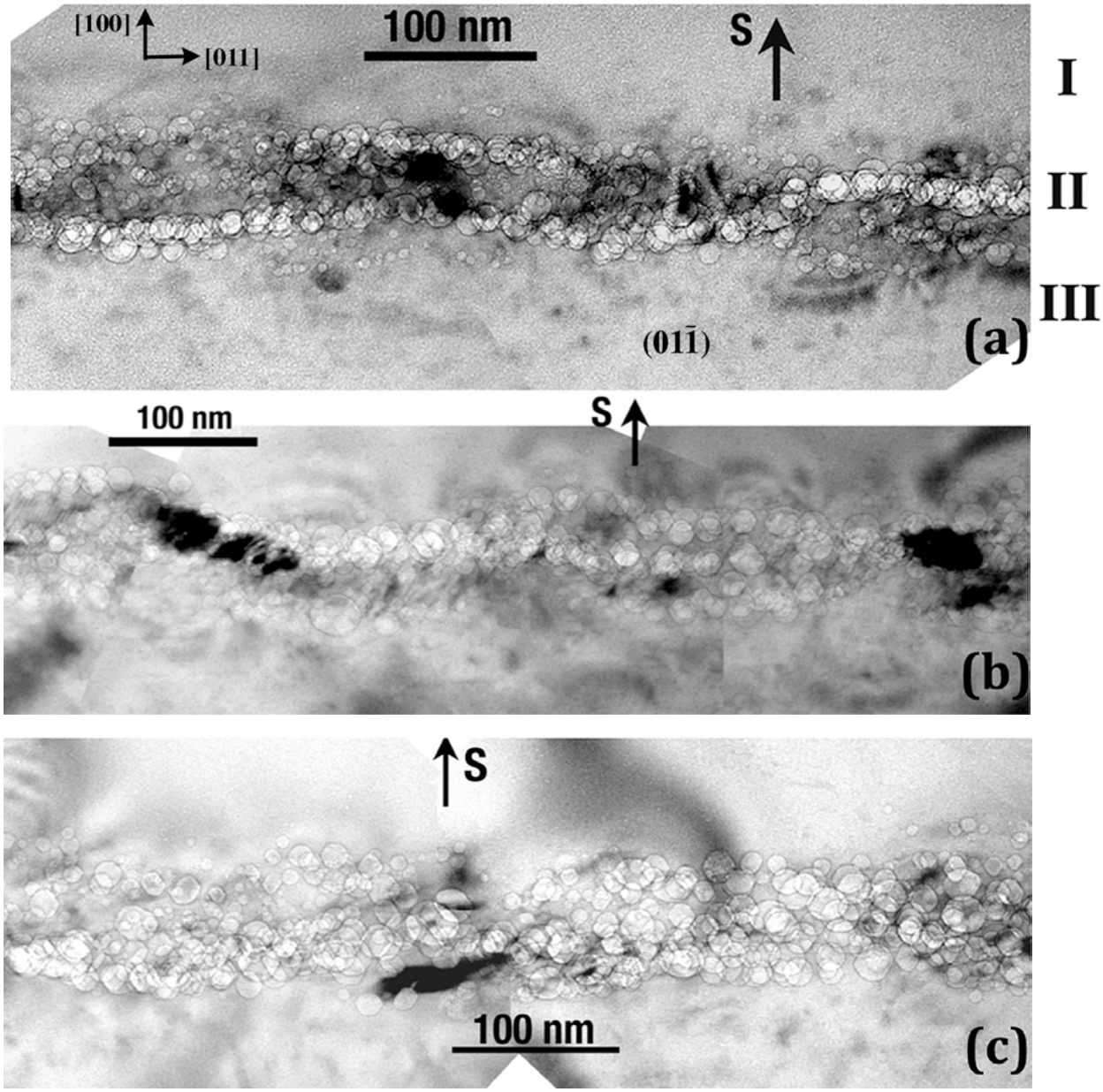


Figure V.5 : *Vue générale de la bande de cavités obtenue dans un échantillon implanté (E=50 keV, D= 3.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un post recuit rapide de : (a) 30 secondes, (b) 2 minutes, (c) 4 minutes.*

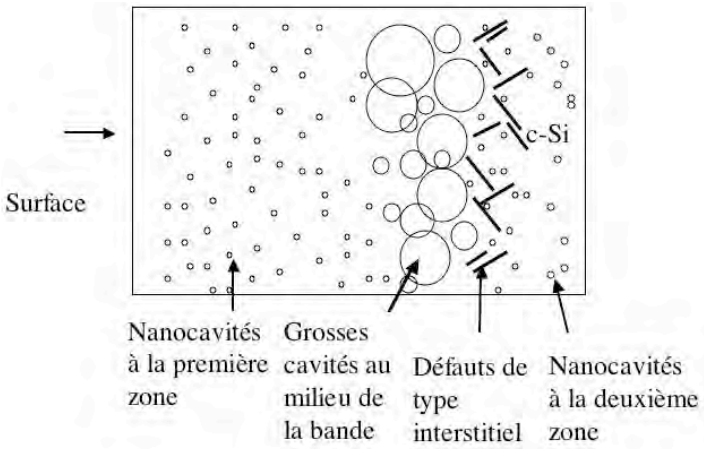


Figure V.6 : *Schéma des différentes localisations des zones de nanocavités, de cavités et des défauts de type interstitiel.*

Nous distinguerons trois zones (voir schéma Figure V.6) : la bande de cavités, la zone à l'avant (< 400 nm) et la zone à l'arrière (> 500 nm).

- En zone II, la bande de cavités présente une morphologie non uniforme (80 à 100 nm : Figure V.5). Outre des « grandes cavités » de taille de 10 à 30 mm, des cavités plus petites (5 à 10 nm) sont observées. Ces dernières sont situées soit au milieu des grandes cavités (la largeur de la bande est alors maximum : configuration 1), soit en partie à l'avant des grandes cavités (la largeur totale de bande peut alors varier de 80 à 100 nm : configuration 2). La fréquence de ces configurations varie avec le temps de recuit (voir ci-dessous l'analyse détaillée).

- Des nanocavités (2-3 nm) de part et d'autre de la bande de cavités sont également observées. Cependant, à l'arrière (zone III), elles ne sont visibles que sur environ 200 nm (~ 500-700 nm : par exemple Figure V. 7) ; alors qu'à l'avant (zone I) elles s'étendent pratiquement jusqu'à la surface libre (de ~ 0 - 400 nm : Figure V. 8).

- A l'arrière de la bande de cavités, (zone III) nous avons également observé des défauts de type interstitiel (Figure V. 9). Ces défauts sont de type rod-like {311}, bien connues dans le silicium (voir par exemple [Raineri et al. 1996], [Beaufort et al. 2000], [Oliviero, 2001]).

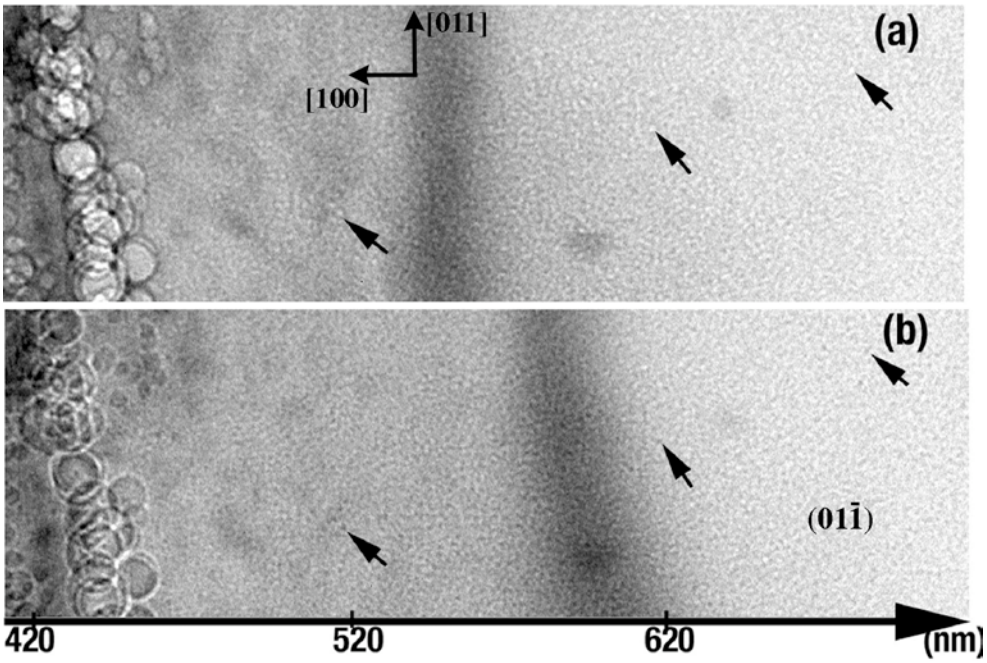


Figure V.7 : *Vue générale de la deuxième zone des nanocavités 2-3 nm (de la bande de cavités jusqu'à 700 nm) obtenues après un recuit rapide de 30 secondes d'un échantillon implanté (E=50 keV, D=3.10^{16} He/cm^2). Champ clair en : (a) sous focalisation (les nanocavités ont en contraste blanc) ; (b) sur focalisation (les nanocavités ont un contraste noir).*

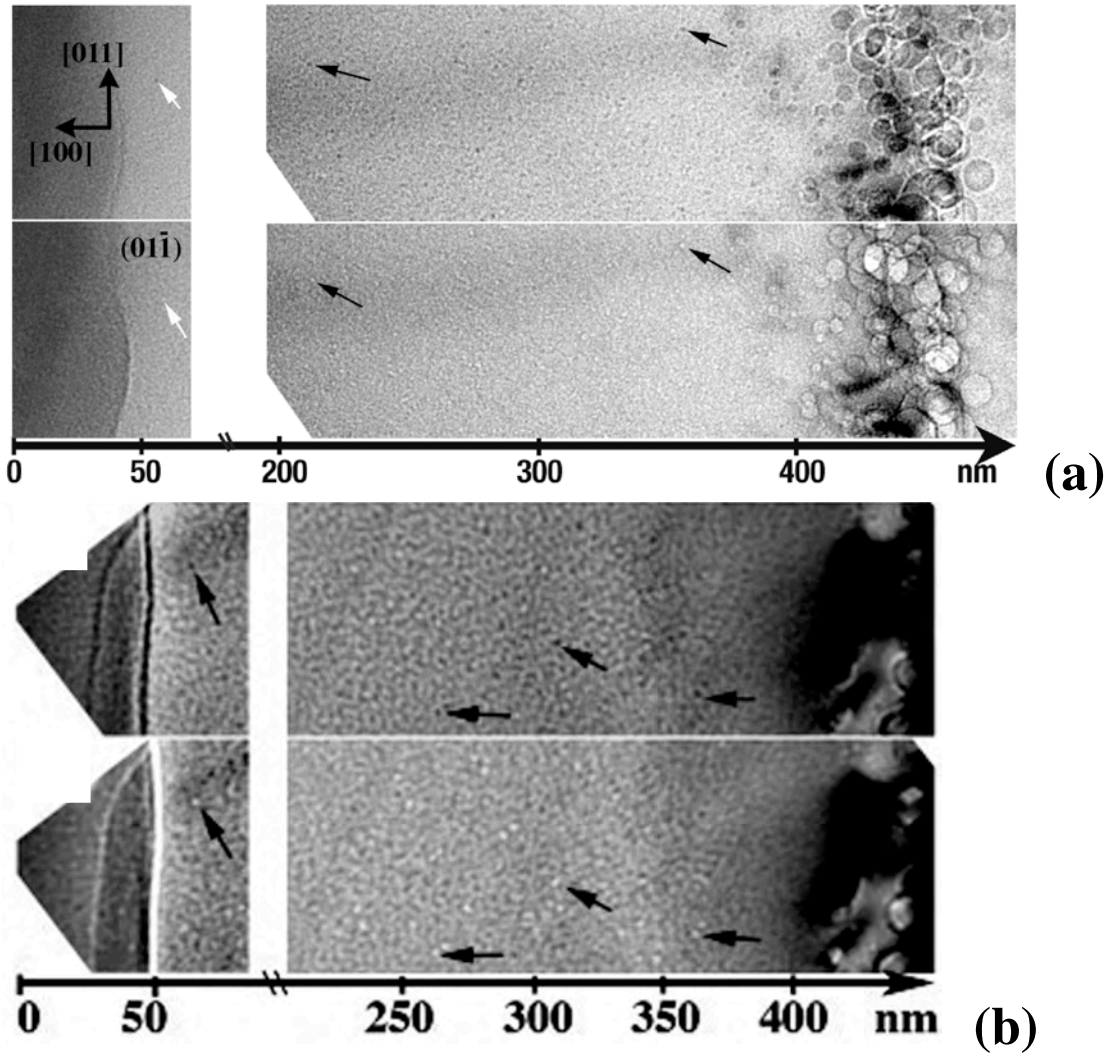


Figure V.8 : *Echantillon implanté (E=50 keV, D=3.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un pos-recuit. Exemple d'une vue générale (champs clairs en sur et sous focalisation) de la première zone des nanocavités 2-3 nm (de la surface libre jusqu'à la bande de cavités) obtenues après un recuit rapide de : (a) 30 secondes, (b) 4 minutes*

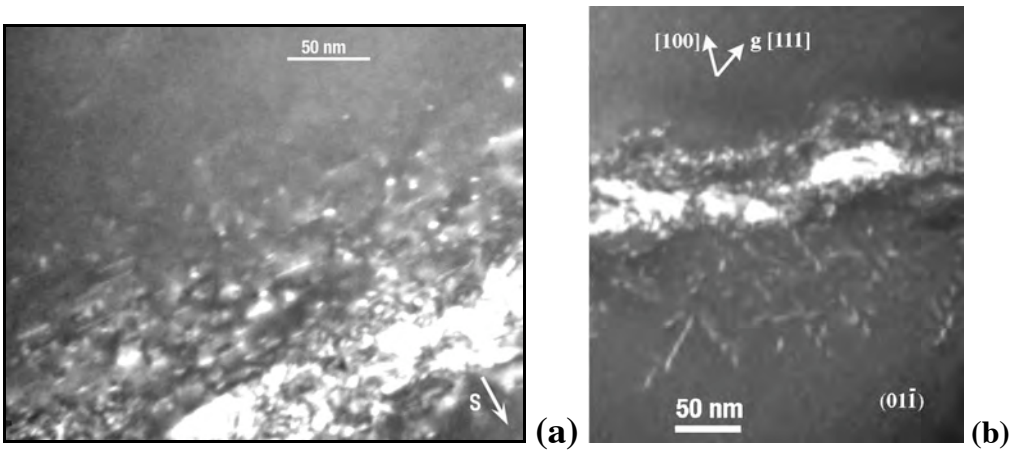
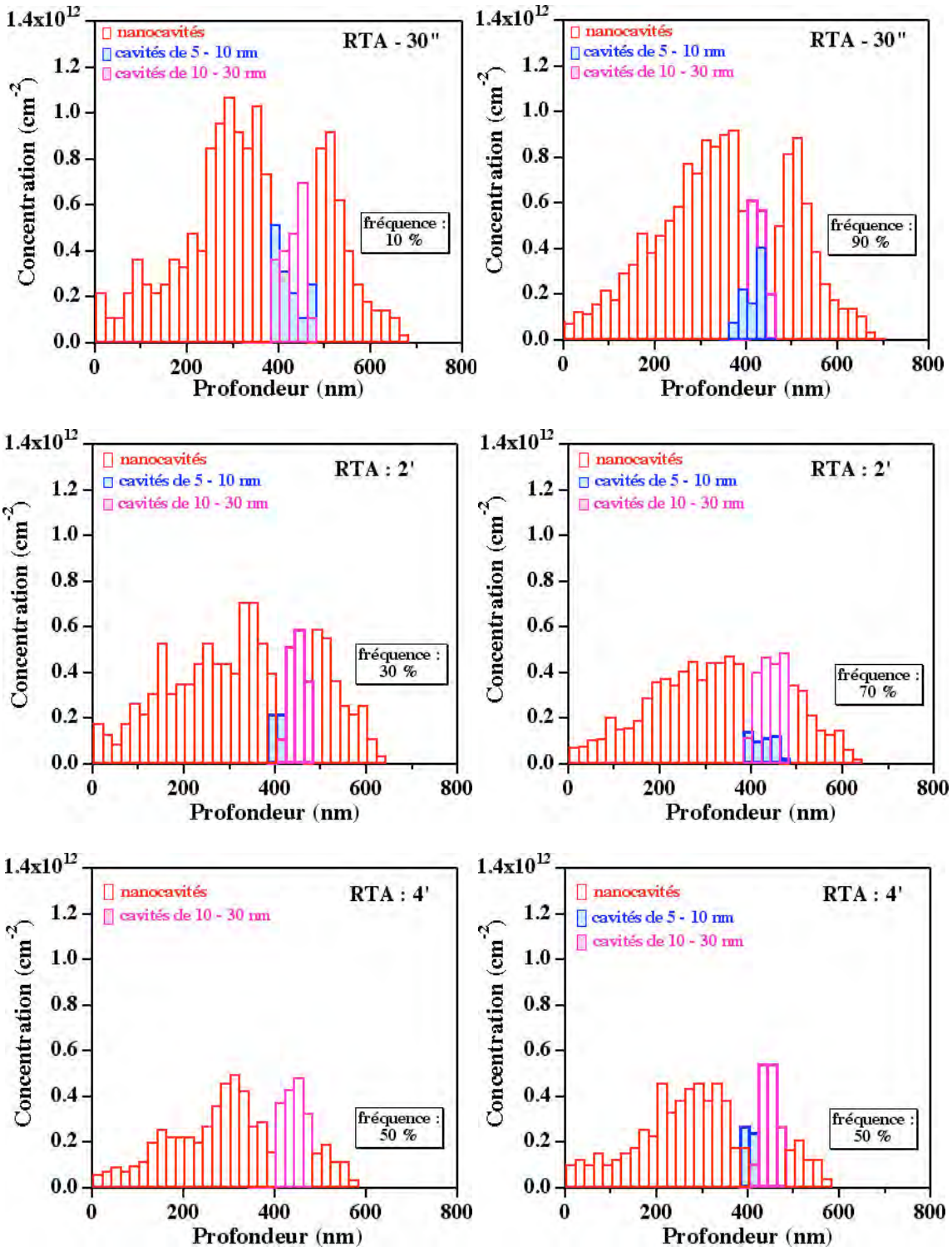


Figure V.9 : *Image en faisceau faible de type 2g (**g**= $(\bar{1}\,11)$) sur un échantillon implanté à 50 keV avec une dose de 3.10^{16} He/cm^2 et suivi d'un recuit rapide à 800°C de : (a) 30 secondes, (b) 4 minutes. On observe des défauts étendus de type interstitiel (rod-like {311}) qui se situent en arrière de la bande de cavités et dont la densité diminue et la longueur augmente quand le temps de recuit croit.*

L'analyse de l'ensemble des cavités selon leur profondeur dans l'échantillon est donnée sur la Figure V.10. Pour toutes les températures, nous observons 2 configurations légèrement différentes.

La fréquence de chaque configuration variant avec le temps de recuit, nous avons porté sur chaque configuration le pourcentage de sa fréquence.



(a) Configuration 1 **(b) Configuration 2**

Figure V.10 : *Distributions en profondeur, selon leur taille, de cavités/nanocavités d'un échantillon implanté (E = 50 keV, D = 3.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un recuit rapide à 800°C de 30 secondes à 4 minutes (de haut en bas) ; (a) configuration 1 à gauche; (b) configuration 2 à droite.*

- Alors que, pour le temps de recuit le plus long (4 '), les cavités de taille intermédiaire ne sont présentes que dans la configuration 2, pour les temps de recuit les plus rapide (30 '' et

2 ') les deux configurations montrent à la fois des grandes cavités et des cavités de tailles intermédiaires. Dans ce cas, la configuration 2 montre en outre des cavités intermédiaires à l'avant des cavités de grandes tailles.

- Pour le temps le plus court (30 ''), la bande est la plus homogène (90% pour une configuration avec des cavités de taille intermédiaire à la fois au milieu et à l'avant des grandes cavités (Figures V.5 et V.10). L'allure de cette bande est assez proche de celle observée à 1,5 MeV où nous savons que la majorité des atomes d'hélium subsistent dans l'échantillon. Ceci suggère qu'à 30 '' la majorité de l'hélium est encore dans l'échantillon.
- Pour le temps de recuit de 4 ', les configurations se rapprochent fortement de celles observées pour un recuit classique de 8 '.

Evolution temporelle des cavités après des recuits rapides :

(i) En arrière de la zone de cavités, la concentration des nanocavités décroit fortement quand le temps de recuit augmente. Dans cette zone, l'évolution du profil ne montre pas une disparition préférentielle près de la bande de cavités mais plutôt une disparition globale.

(ii) En avant de la bande de cavités, le profil de distribution évolue vers un profil montrant un pic de concentration vers 300 nm. Ceci étant le résultat d'une disparition progressive des nanobulles vers la surface et surtout vers la bande de nanocavités. Ce comportement est une indication d'un phénomène de diffusion vers les surfaces et surtout au bénéfice des cavités de la bande centrale (mûrissement d'Ostwald).

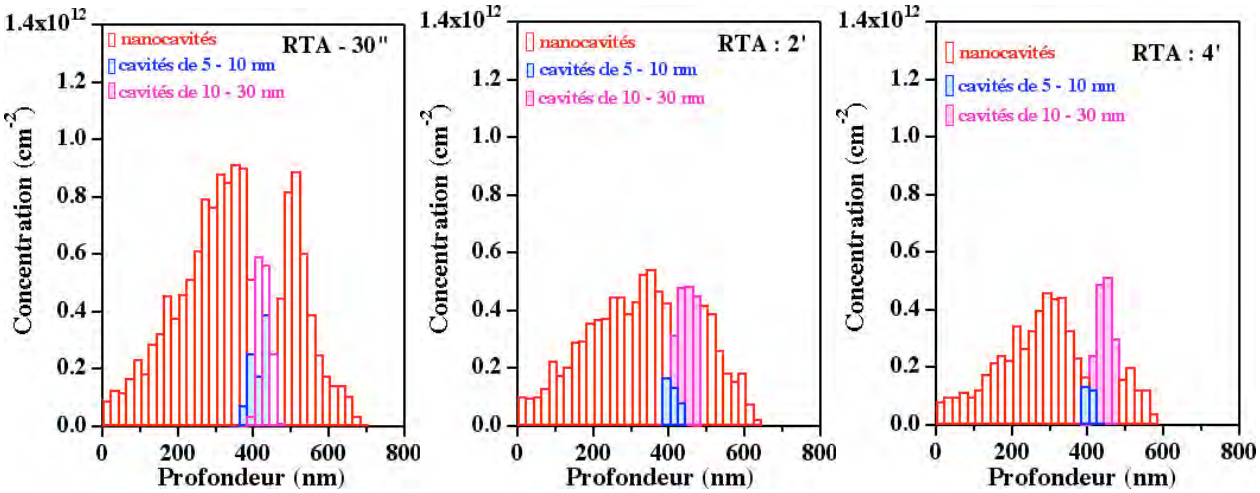


Figure V.11 : *Comparaison des distributions en profondeur, selon leur taille, de cavités/nanocavités d'un échantillon implanté (E = 50 keV, D = 3.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un recuit rapide à 800°C de 30 secondes à 4 minutes (de gauche à droite).*

V.4 Synthèse et discussion

La comparaison des distributions de l'ensemble des cavités obtenues à chaque temps de recuit rapide avec la distribution de nanobulles de l'échantillon avant recuit met en évidence :

- A 30 '', la distribution des nanocavités suit la concentration des nanobulles sauf vers la surface où une diminution sensible est notée et dans la zone de cavités où elles disparaissent complètement. Donc nous ne notons d'effet de diffusion significatif que vers la surface.

- ***Ceci confirme l'hypothèse d'un processus de migration-coalescence au maximum de la concentration des nanobulles.*** Ce résultat ne va pas dans le sens de l'hypothèse émise par [Roqueta et al. 1999] qui proposent un scénario dont lequel le mécanisme de migration coalescence n'intervient que pour des temps supérieur à la minute. Il faut remarquer que cette hypothèse n'a été émise que par ces auteurs. Par contre, dès 1987 la prédominance du processus de migration coalescence a été pressentie par [Griffioen et al. 1987]. Et, des études MET de recuit à différentes températures, [Raineri et al. 1995] suggèrent que les phénomènes de migration coalescences n'interviennent qu'à partir de 800°C.

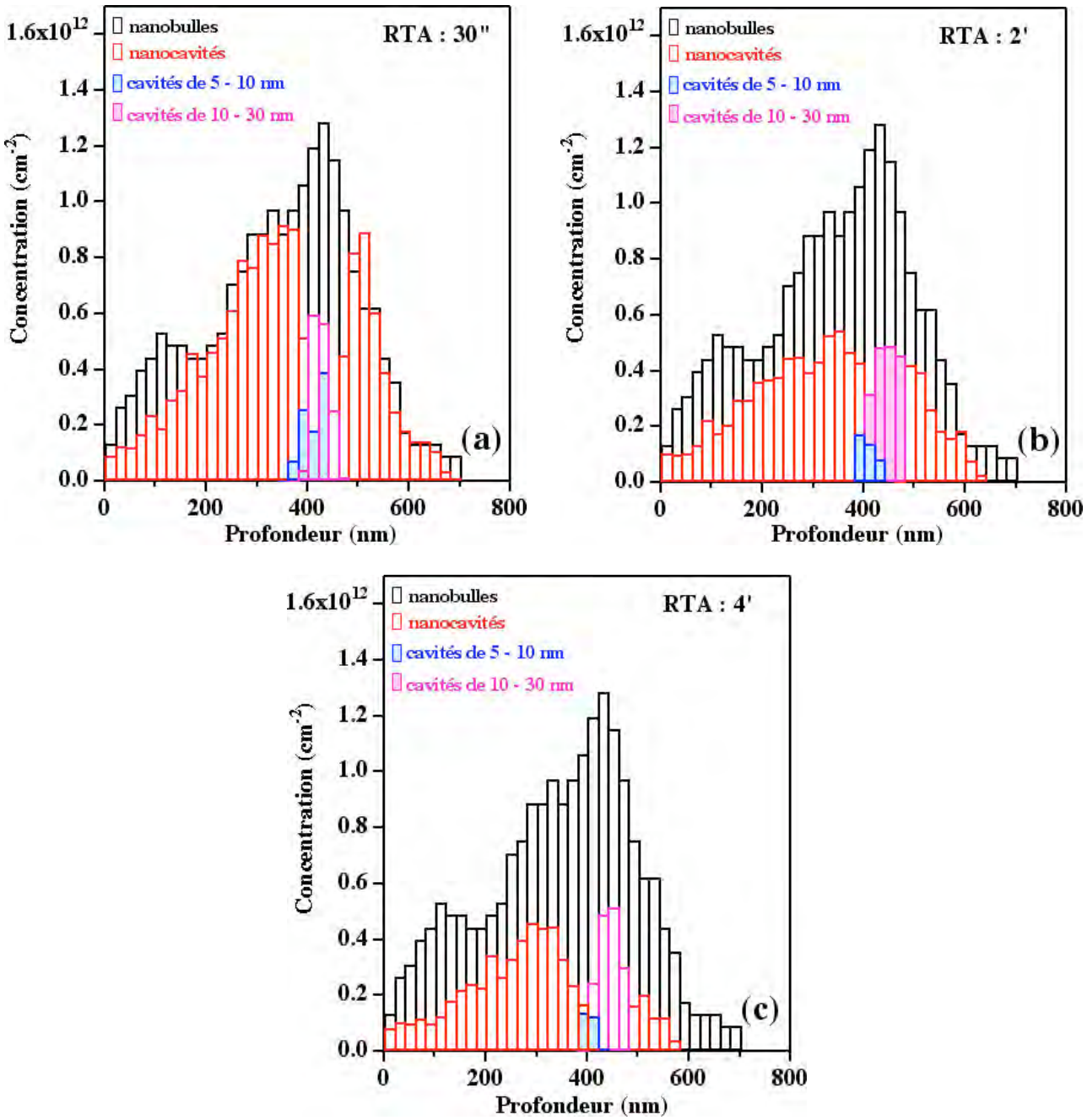


Figure V.12 *Echantillon implanté (E = 50 keV, D = 3.10^{16} He/cm^2). Comparaison de la distribution de nanobulles avant recuit avec l'ensemble des cavités observées après un recuit rapide de : (a) 30 secondes, (b) 2 minutes, (c) 4 minutes.*

- En tenant compte des incertitudes expérimentales, on observe une concentration à peu près constante de l'ensemble des cavités entre 5 et 30 nm au cours du recuit de 30 '' jusqu'à 4 '. Ce point est vérifié par l'évaluation des volumes libres impliqués dans la bande de cavités.

- Dès 2' de recuit on voit des 2 côtés de la bande de cavités une diminution importante de la concentration des nanocavités par rapport à celle des nanobulles. Ce qui ***confirme, la prépondérance d'un mécanisme de diffusion de lacunes dans un deuxième stade.***

- A l'avant de la bande de cavités cette diminution est d'autant plus forte que l'on s'approche soit de la surface libre, soit de la bande de cavités. A 4 ', cela aboutit à une distribution présentant un pic autour de 300 nm. Rappelons que pour le recuit classique de 8 ' le pic était à environ 250 nm. Ce décalage peut être attribué à la variation du taux d'éxodiffusion d'hélium au cours du recuit. Nous tenterons d'analyser ce point dans le § VI.1.2.1.

VI – (NANO)BULLES/CAVITÉS DANS LE SILICIUM

PARTIE 3 :

INFLUENCE DU COMPORTEMENT DE He SUR LA CROISSANCE DES (NANO)CAVITÉS

Plan du chapitre :

VI.1 Evaluation de la perte d'atomes d'hélium au cours des recuits ***133***

VI.1.1 Rappel des résultats antérieurs ***133***

VI.1.2 Approche analytique ***135***

VI.1.2.1 Implantation à 50 keV suivi d'un recuit à 800°C *136*

VI.1.2.2 Implantation de 50keV à 1 ,5 MeV suivi d'un recuit d'1h à 800°C *139*

VI.1.2.3 Implantation à 30 keV suivi d'un recuit de 700 à 800°C *140*

VI.2 Discussion sur l'évolution des cavités pendant les recuits ***141***

VI.2.1 Mécanisme de croissance des cavités en fonction du temps de recuit ***141***

VI.2.2 Evolution des (nano)cavités après 30'' de recuit ***143***

VI.2.3 Evolution du système implanté lors d'un recuit d'1h en fonction de l'énergie d'implantation ***144***

VI.3 Conclusion ***146***

Page

Dans ce chapitre, nous tenterons d'évaluer la variation du taux d'hélium dans les différentes structures du système, et discuterons de l'impact de son exodiffusion sur les mécanismes de croissance. La variation du taux d'hélium sera déterminée analytiquement à partir des travaux de Griffioen. Nous distinguerons les évolutions des différentes familles de cavités et présenterons leurs évolution en fonction du temps et de leur profondeur (vis à vis de la surface). Nous conclurons quant aux mécanismes de croissance pressentis.

VI.1 Analyse de l'exodiffusion d'atomes d'hélium au cours des recuits

VI.1.1 Rappel des résultats antérieurs

Pour pouvoir discuter du rôle de la diffusion des atomes d'hélium au cours du recuit, nous avons d'abord, grâce à la littérature, mis en évidence une variation linéaire, en fonction de l'énergie, de la concentration d'hélium restant dans l'échantillon (Figure VI.1).

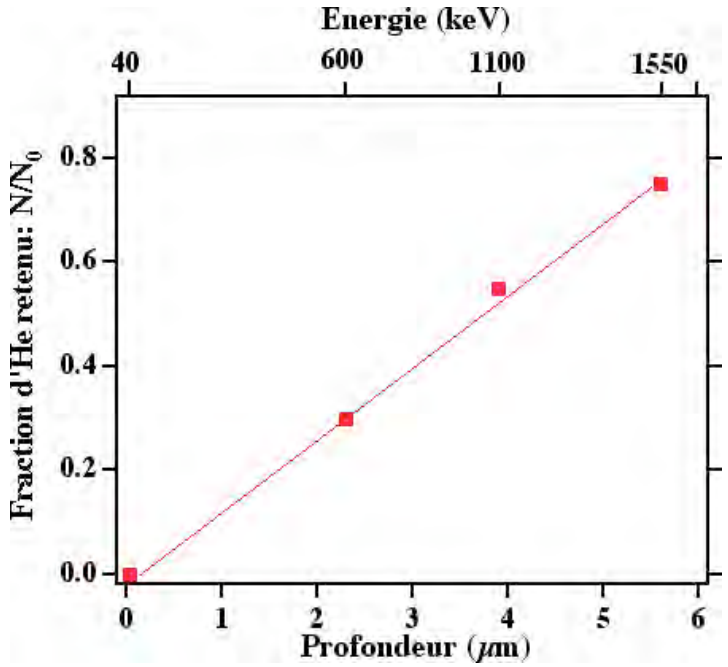


Figure VI.1 : *Variation, en fonction de l'énergie d'implantation, de la quantité d'hélium restant dans un échantillon implanté à une dose de 3.10^{16} He/cm^2, après un post-recuit d'une heure à 800°C (d'après les résultats de Delamare [Delamare 2003]).*

Les résultats montrés dans la Figure VI.1 sont également en accord avec les travaux de différents auteurs : [Godey 1999], [Oliviero 2001] (qui ont étudié la désorption d'hélium pour des énergies d'implantation de 1,55 et 1,6 MeV), [Kaschny et al. 1997 et 1998] (pour une énergie d'implantation de 40 keV) ont déterminé respectivement la quantité d'hélium restant dans les échantillons à travers des mesures « Elastic Recoil Detection Analysis » (ERDA). Ces derniers auteurs ont trouvé que, pour une énergie de 40 keV, il ne reste plus que 10% d'hélium dans l'échantillon après un temps de recuit d'environ 1000 s à 800°C. Ce résultat est cohérent également avec les travaux de [Raineri et al. 2000] qui, sur un échantillon implanté à 80 keV, ont mesuré la quantité d'hélium désorbé en

fonction de la température de recuit par spectrométrie par rétrodiffusion de proton (Figure VI.2). Pour des doses de quelques 10^{16} He/cm^2, il ne reste que quelques% d'hélium pour un recuit à 800°C.

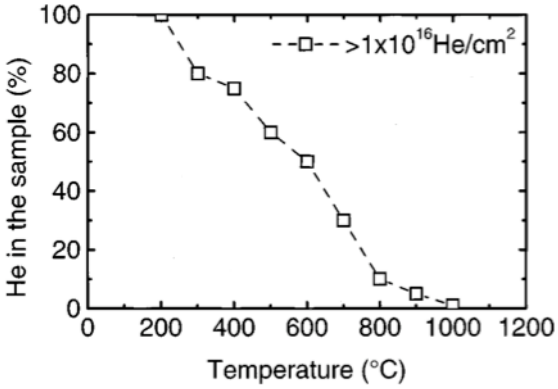


Figure V1.2 : *Variation de la quantité d'hélium restant dans un échantillon en fonction de la température de recuit pour l'implantation de He à 80 keV. Rampe de montée et descente de 10°C/minute ([Raineri et al. 1999], Figure 10).*

Plus récemment, [Liu et al. 2008], par « Thermal Desorption Spectroscopy » (TDS), ont étudié la vitesse de désorption d'hélium pour des implantations de 40 et 160 keV à une dose de 5.10^{16} He/cm^2 (courbes reportées en Figure VI.3). De ces courbes nous pouvons déduire le temps nécessaire pour une désorption totale de l'hélium à 800°C qui est de ~ 1000 s quelle que soit l'énergie. Ce résultat est semblable à celui obtenu par [Kaschny et al. 1997 et 1998].

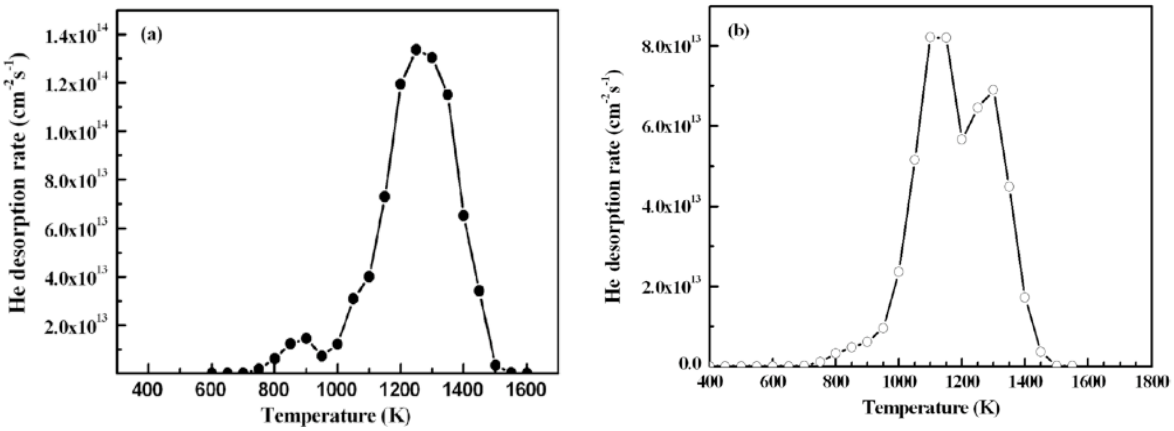


Figure VI.3 : *Variation, en fonction de la température de recuit, de la vitesse de désorption dans un échantillon implanté avec une dose de 5.10^{16} He/cm^2 à (a) 40 keV, (b) 160 keV ([Liu et al. 2008], Figure 4).*

Ces résultats étaient cohérents avec les calculs faits antérieurement, pour rendre compte des résultats expérimentaux, pour des énergies allant de 20 à 300 keV et à une dose comprise entre 5.10^{15} à 10^{17} He/cm^2. En effet, Raineri et al. en 1995 avaient évalué la quantité d'hélium restant dans leurs échantillons après un recuit d'une heure en utilisant une équation développée par Griffioen et al. 1987. Cette équation est déduite à partir des analyses de la spectroscopie de la désorption d'hélium (THDS) et de la microscopie électronique en transmission pour des expériences de perte d'hélium au cours d'un recuit relativement rapide, pour de l'hélium de 2,5 keV

dans des bulles de quelques nm. La méthode d'analyse de THDS a montré un mécanisme d'exodiffusion du premier ordre décrit par l'équation (II.1), (voir chapitre II, §II.1). Dans ce cas, Raineri et al. trouvaient que le temps nécessaire pour la désorption totale de l'hélium présent dans l'échantillon était de 430 s pour une température de recuit de 800°C. Ce résultat surestime d'un facteur 2 la vitesse de désorption observée expérimentalement (voir § ci-dessus). Cependant pour des recuits longs (~ quelques dizaines de minutes) ce résultat aboutit aux mêmes conclusions pour l'hélium restant dans l'échantillon.

D'après ces résultats, il semblerait que pour un recuit d'une heure à 800°C, (i) tout l'hélium est exodiffusé pour des énergies ≤ 300 keV (ii) la quantité d'hélium restant dans l'échantillon varie de 25% à 75% pour une implantation respectivement à 500 keV et 1, 5 MeV (voir Figure VI.1).

Nous allons ici essayer d'évaluer la quantité d'hélium exodiffusée à la surface ou celle retenue dans nos échantillons en combinant les mesures de microscopie électronique et des calculs en utilisant les équations les plus adéquates à nos études expérimentales.

VI.1.2 Approche analytique

Dans une première approximation on pourrait envisager d'utiliser l'équation d'état des gaz parfaits d'un système à l'équilibre thermodynamique pour évaluer la perte d'hélium au cours du recuit dans une cavité.

$$PV = Nk_BT \qquad \text{(VI.1)}$$

N est le nombre de particules de He, k_B la constante de Boltzmann, T la température du gaz hélium, V le volume de la cavité : $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ et P la pression à l'équilibre thermodynamique qui est donnée par [Donnelly 1985]:

$$P = \frac{2\gamma_m}{R} \qquad \text{(VI.2)}$$

Où R est la taille de la cavité, P la pression résiduelle d'hélium à l'intérieur de la cavité et γ_m représente l'énergie de surface moyenne pour le silicium ($\gamma_m \approx 1{,}295\, Jm^{-2}$ [Cerefolini et al. 2000], [Eaglesham et al. 1993]).

En tenant compte de (VI.2), le nombre résiduel d'atomes d'hélium à l'intérieur de la cavité s'écrit :

$$N_{He} = \frac{8}{3}\pi\gamma_m \frac{R^2}{k_BT}$$

Cependant la loi des gaz parfaits (i) n'est satisfaite que pour les gaz réels à basse pression : dans ce cas uniquement pour des cavités de diamètre ≥ 10 nm ; (ii) elle est à l'équilibre thermodynamique, donc, valable uniquement pour des temps de recuit assez longs ; (iii) elle ne tient pas compte des facteurs extérieurs qui peuvent intervenir, en particulier la position par rapport à la surface de la cavité dans la lame.

En conclusion, il est pratiquement impossible d'obtenir des informations qui pourraient s'appliquer à nos conditions expérimentales.

Pour des cavités des différentes tailles, des calculs de la vitesse d'exodiffusion d'hélium, à partir d'une équation du premier ordre, ont montré un bon accord avec l'expérience (voir §VI.1.1). Aussi, nous allons évaluer la perte en He des (nano)cavités de nos systèmes expérimentaux à partir de cette équation.

VI.1.2.1 Implantation à 50 keV suivie d'un recuit à 800°C

Dans un premier temps, l'étude du taux d'hélium retenu dans les grandes cavités, créées à l'énergie de 50 keV, en fonction du temps de recuit isotherme à 800°C sera présentée.
Nous avons calculé, à partir de l'équation (II.1) utilisée par Griffioen et al. 1987, pour une désorption d'hélium du premier ordre. Nous rappelons cette équation ici :

$$\frac{dN_{He}}{dt} = \frac{-3N_{He}P}{Rr_b}\exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]$$

N_{He} est le nombre de hélium dans une bulle, ce qui est en fonction du temps de recuit t.
L'évolution de N_{He} est désignée par $\frac{dN_{He}}{dt}$, étant aussi appelé une évolution des fractions résiduelles de l'hélium en fonction du temps de recuit.

P est le facteur du taux de perméabilité de He dans Si (il dépend de la pression de He dans Si).
R est la distance moyenne d'une bulle à la surface.
r_b est le rayon d'une bulle.
E_P est l'énergie d'activation pour la perméabilité de He.
T est la température de recuit.
K est le constante de Boltzmann (~8,6.10^{-5} eV/K).

L'intégration de cette équation nous donne un taux d'hélium restant dans une cavité :

$$\frac{N_{He}}{N_0} = \exp(-At), \text{ avec : } A = (\frac{3P}{Rr_b})\exp(\frac{-1,7}{kT})$$

Où la distance R est égale à 450 nm, r_b le rayon d'une cavité de 2 à 20 nm et la température T = 800°C soit 1073 K.

La Figure VI.4 montre la variation du taux d'hélium en fonction du temps de recuit pour différents diamètres moyens de cavités. Un agrandissement de cette figure, pour les faibles temps, a été reproduit sur la Figure VI.5.

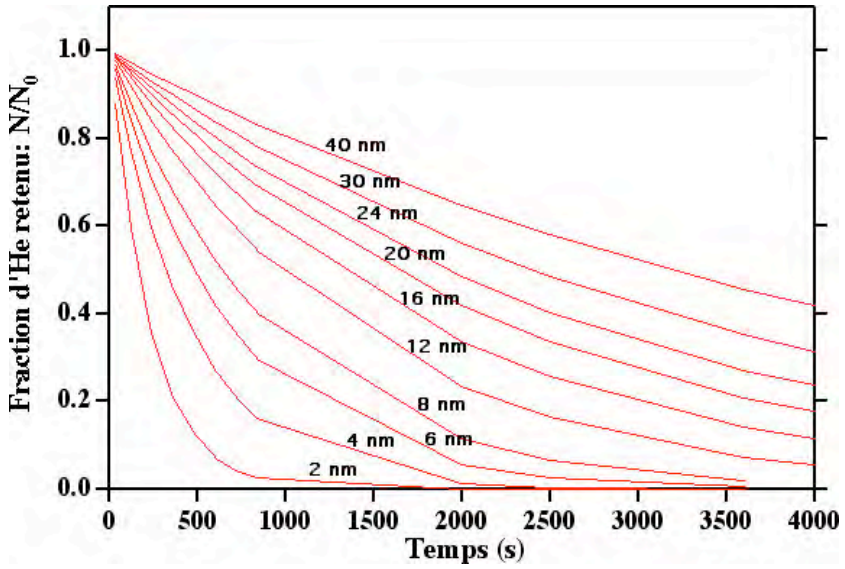


Figure VI.4 : *Variation, en fonction du temps de recuit, de la quantité d'hélium restant dans les (nano)cavités de tailles différentes pour une énergie d'implantation de 50 keV, après un post-recuit à 800°C.*

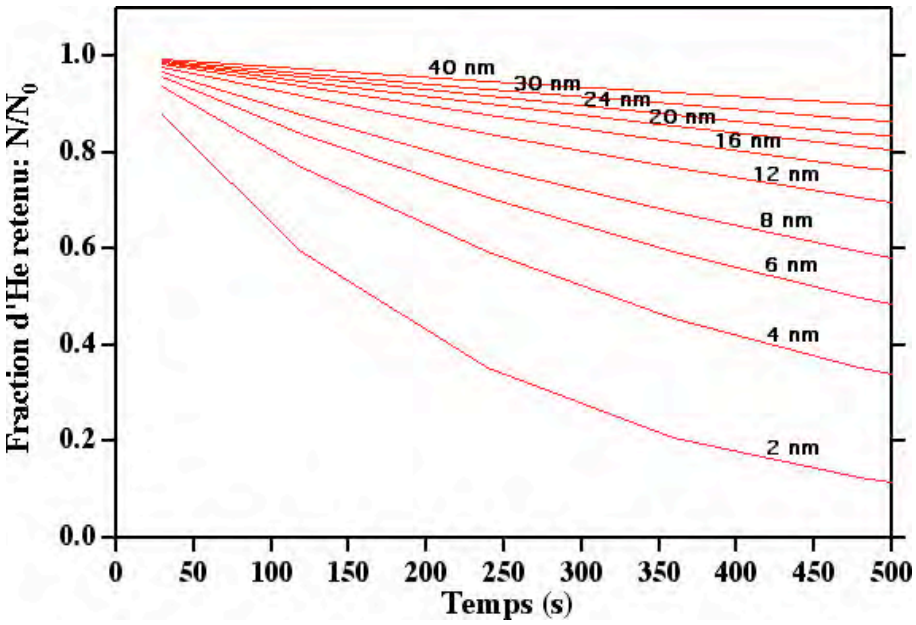


Figure VI.5 : *Variation, en fonction du temps de recuit (≤ 500 secondes), de la quantité d'hélium restant dans les (nano)cavités de tailles différentes pour une énergie d'implantation de 50 keV, après un post-recuit à 800°C.*

A partir de cette figure, nous avons calculé la moyenne de l'hélium restant dans les cavités à partir de leurs distributions détaillées en taille. Les résultats en fonction du temps de recuit sont reportés dans le Tableau VI.1.

Temps (s)	Intervalle de diamètre (nm)	Diamètre moyen (nm)	Taux d'hélium restant (%)	Taux d'hélium total restant (%)
30	5 - 10	7	96	97
	10 - 30	15	98	
120	5 - 10	8	87	90
	10 - 30	16	93	
240	5 - 10	8	74	80
	10 - 30	17	87	
480	5 - 10	8	57	70
	10 - 30	17	76	
3600	5 - 10	8	2	10
	10 – 40	18	15	

Tableau VI. 1 : *Evolution, selon le temps de recuit, de la quantité totale d'hélium restant dans les cavités de tailles différentes pour une énergie d'implantation de 50 keV, après un post-recuit à 800°C.*

Pour les nanocavités, nous devons tenir compte de la variation importante de leur position dans la lame. L'équation précédente nous a permis de déterminer la répartition des atomes d'hélium selon la profondeur dans l'échantillon pour une taille fixée à 3 nm (voir Figure VI.6).

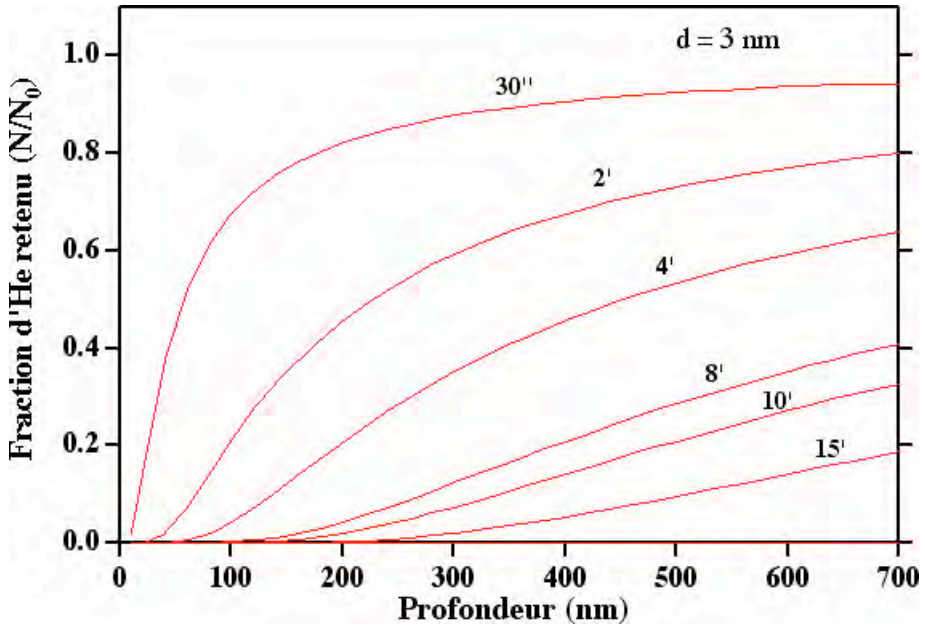


Figure VI.6 : *Variation, en fonction de la profondeur dans l'échantillon, de la quantité d'hélium restant dans les nanocavités de 3 nm pour une énergie d'implantation de 50 keV, après un post-recuit à 800°C.*

Le Tableau VI.2, réalisé pour des profondeurs expérimentales caractéristiques, a été déduit de la Figure V.6.

Temps (s) / Profondeur (nm)	30	120	240	480	3600
700	94%	80%	63%	80%	0%
500	92%	73%	50%	27%	0%
400	90%	65%	45%	20%	0%
250	90%	60%	35%	10%	0%
100	60%	20%	5%	0%	0%

Tableau VI. 2 : *Evolution, selon la profondeur de l'échantillon, de la quantité totale d'hélium restant dans les nanocavités de taille de 3 nm pour une énergie d'implantation de 50 keV, après un post-recuit à 800°C.*

Pour l'énergie de 50 keV, ces calculs montrent qu'il y a encore de 97-70 % d'atomes d'hélium dans les grandes cavités pour des temps de recuit variant de 30'' à 8'. Pour les nanocavités, la quantité d'hélium restant diminue avec la profondeur. Elle est pratiquement nulle à partir de 4 ' pour des profondeurs $\leq$ 100 nm.
Pour un recuit d'une heure : à 50 keV, il ne reste pratiquement plus d'hélium dans les nanocavités, quelle que soit leur position (Tableau VI.2). Pour l'énergie de 500 keV, par les mêmes calculs, nous trouvons un taux de 4-12% d'atome d'hélium dans les nanocavités ce qui correspond à la profondeur de 1,4 - 2,2 μm (voir Figure VI.7$_a$). Enfin pour l'énergie de 1,5 MeV, il reste encore 36-42% d'hélium dans celles-ci pour la profondeur de 4, 6 - 5,4 μm (voir Figure VI.7$_b$).

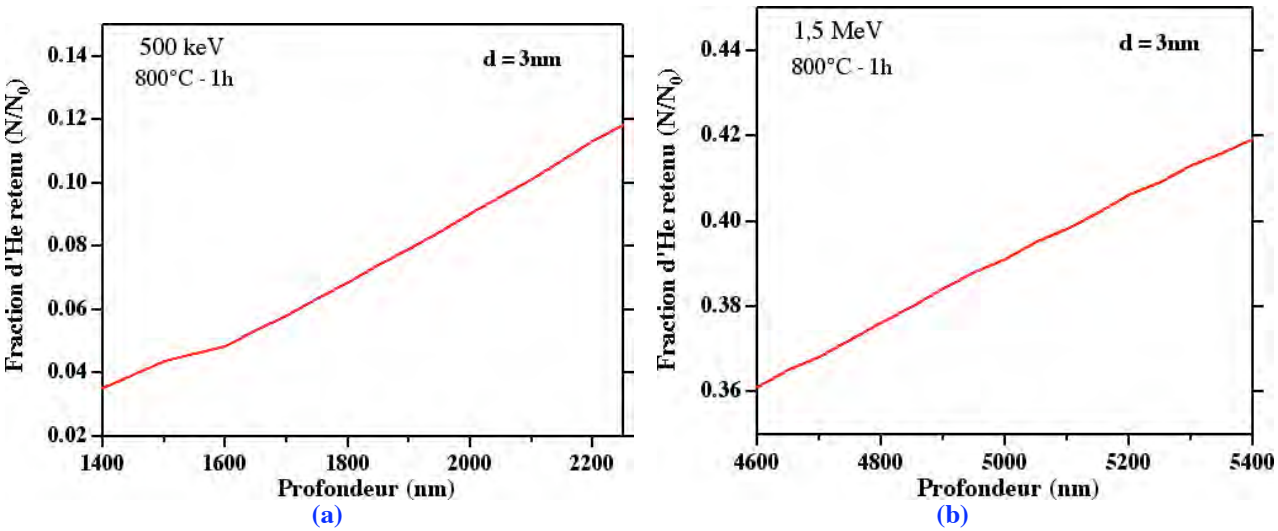


Figure VI.7 : *Variation, en fonction de la profondeur dans l'échantillon, de la quantité d'hélium restant dans les nanocavités de 3 nm pour une énergie d'implantation de : (a) 1,5 MeV ; (b) 500 keV, après un post-recuit à 800°C.*

VI.1.2.2 Implantation de 50 keV à 1 ,5 MeV suivie d'un recuit d'une heure à 800°C

Dans les cavités, nous suivrons l'évolution de la quantité d'hélium retenu dans l'échantillon, à partir de l'équation (II.1) ci- dessus pour différentes énergies d'implantation en fonction du diamètre des cavités (Figure VI.8). La distance de la cavité est prise, en première approximation, égale à la distance du centre de la bande à la surface libre. Le Tableau VI.3 reporte les résultats obtenus à partir de cette figure.

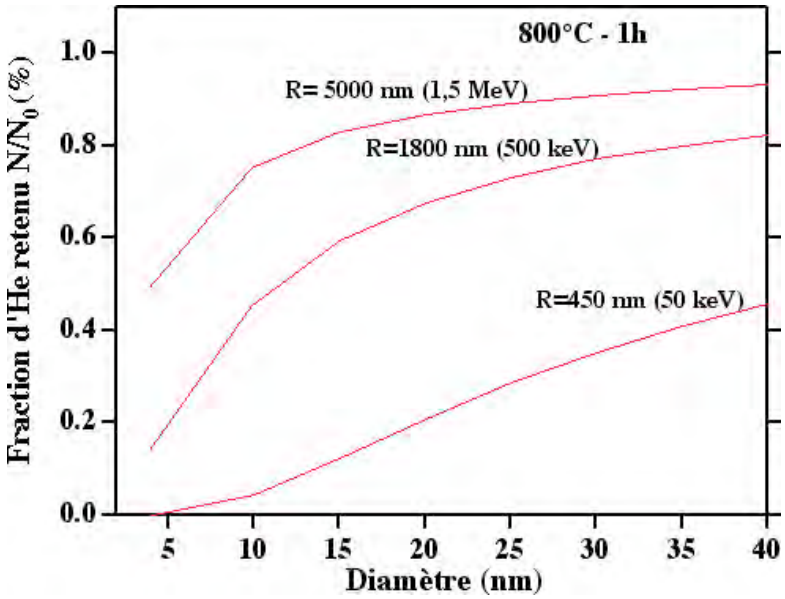


Figure VI.8 : *Variation, en fonction du diamètre des cavités et pour différentes profondeurs dans l'échantillon, de la quantité d'hélium restant dans les cavités, après un post-recuit d'une heure à 800°C.*

Energie (keV)	Profondeur (nm)	Intervalle de diamètre (nm)	Diamètre moyen (nm)	Taux d'hélium (%)	Taux d'hélium total (%)
1500	5.10^3	4 - 20	9	70	72
		20 - 40	30	90	
500	$1,8.10^3$	4 - 20	8	30	37
		20 - 40	25	74	
50	450	5 - 10	8	2	10
		10 - 40	18	15	

Tableau VI. 3 : *Evolution, selon l'énergie d'implantation, de la quantité totale d'hélium restant dans les cavités de tailles différentes après un post-recuit d'une heure à 800°C.*

Nous constatons que pour les recuits d'une heure à 800°C, il y a encore ~70% d'atomes d'hélium pour une énergie de 1,5 MeV, et ~ 35% dans le cas de 500 keV. Ces valeurs sont voisines des valeurs de la littérature (Figure VI.1). Par contre, la quantité d'hélium est de l'ordre de 10% pour 50 keV (Figure VI.8) alors qu'elle devrait être nulle d'après la littérature.

VI.1.2.3 Implantation à 30 keV suivie d'un recuit de 700 à 800°C

Nous évaluons l'évolution des atomes d'hélium dans l'échantillon en fonction de la température, pour une énergie de 30 keV. Le calcul de l'équation (II.1) montrée dans le § précédent, où R= 280 nm, nous donne une quantité d'hélium restant d'environ 30% dans les cavités de diamètre moyen de 6 nm (variant de 4 à 10 nm) pour une température de recuit de 700°C. Alors qu'il reste moins de 3% d'hélium pour une température de recuit de 800°C et un diamètre moyen de cavités de 13 nm (variant de 6 à 40 nm).

En comparant avec les résultats de la littérature [Raineri et al. 2000], nous retrouvons les mêmes valeurs à 700°C par contre, à 800°C, il semble que les auteurs aient surévalué la perte d'hélium dans les cavités qu'ils supposent totale.

VI.2 Discussion sur l'évolution des cavités pendant les recuits

A partir de ces observations et calculs, y-a-t-il un moyen d'expliquer théoriquement le mécanisme prépondérant mis en jeu pour la croissance en taille des cavités dans la bande après que la migration coalescence ait eu lieu ?

VI.2.1 Mécanisme de croissance des cavités en fonction du temps de recuit

La croissance en taille des cavités a été montrée par Grisolia 2000 dans le cas d'implantation d'hydrogène pour une énergie de 70 keV, à la dose de 3.10^{16} H/cm^2 après un recuit à 700°C (pendant le temps de recuit variant de 30 minutes à 2 heures). Cette croissance est de type mûrissement d'Ostwald avec une croissance limitée par réaction à l'interface. Nous essayons de voir si cette hypothèse peut être appliquée dans nos expériences après que la migration coalescence ait lieu au centre de la bande de nanobulles.

Dans notre cas, nous avons donc appliqué le modèle développé au chapitre I, §. I.3.2.2.2, pour une croissance de type mûrissement d'Ostwald. Nous avons essayé de voir si un accord était trouvé selon le facteur limitant (diffusion on interaction à l'interface) dans la croissance des cavités créées par implantation d'hélium à 50 keV et suivie d'un recuit à 800°C.
Rappelons que (chapitre I, §. I.3.2.2.2) :
(i) Pour une croissance limitée par diffusion la loi de croissance est en $t^{1/3}$:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K_d t \qquad \text{(VI.3)}$$

où $\bar{r}$ est le rayon moyen des cavités au temps t et $\bar{r}_0$ le rayon moyen considéré au temps t = 0

et où $K_d = \frac{8}{9}K$ avec $K = \frac{\sigma V_m^2 D C_\infty}{kT}$ (VI.4)

D étant le coefficient de diffusion de l'hélium à la température de recuit T considérée, C_∞ la concentration de lacunes à l'équilibre avec une interface plane, σ l'énergie interfaciale, V_m le volume atomique du silicium et k la constate de Boltzmann.

(ii) Pour une croissance limitée par réaction à l'interface. La loi de croissance s'écrit:

$$\frac{\bar{r}^2 - \bar{r}_0^2}{g(\bar{r})} = K_r t \qquad \text{(VI.5)}$$

où $K_r = \frac{64}{81} * K * \exp(-\frac{\Delta H}{kT})$ avec K est défini dans l'équation (VI.4) (VI.6)

et où $g(\bar{r}) = \frac{r_c^3 + 3\bar{r}r_c^2 + 3\bar{r}^2 r_c}{3\bar{r}^2 r_a^2}$ (VI.7)

avec r_a la distance interatomique et r_c le rayon de capture (voir chapitre I § I.3.2.2.2)

ΔH est l'énergie d'activation d'une lacune et est égale à la somme de l'énergie de sortie de la cavité et de l'énergie de migration vers l'autre cavité.

.

Vu le faible nombre de points expérimentaux, il est difficile de distinguer sans ambigüité une loi de croissance en $t^{1/3}$ d'une loi en $t^{1/2}$. Aussi nous avons évalué à chaque temps respectivement les rapports $\frac{\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3}{t}$ et $\frac{\bar{r}^2 - \bar{r}_0^2}{g(\bar{r})t * \exp(-\frac{\Delta H}{kT})}$ et nous les avons comparés à K (voir Tableau VI.4).

À T = 800°C : kT ≈ 0,1073 eV, et la valeur de DC_∞ a été estimé à ~135 ($cm^{-1}.s^{-1}$) dans le travail de Grisolia. Alors K = $4{,}5.10^{-7}$ nm^3/s.

Nous considérons ici que la diffusion démarrera à 800°C à partir de 30 secondes (t_0) puisque nous ne voyons pas d'effet de diffusion significatif à ce stade (seul un effet de migration coalescence a été mis en évidence au centre de la bande de nanobulles). Alors, on obtient un rayon moyen $\bar{r}_0 = 5nm$ à t_0. Les valeurs de $\bar{r}$ pour chaque temps ont été reportés dans le tableau VI.4.

Entre 4 et 10 nm, $g(\bar{r})$ varie très peu en fonction de $\bar{r}$ et peut être considéré comme constant. Nous avons estimé ce terme à 24 nm^{-1} en nous appuyant sur les valeurs connues de r_a et r_c [Grisolia 2000]

Dans la littérature, [Delamare 2003] donne une valeur d'énergie d'activation de ~ 1 eV pour une croissance de cavités créées par implantation d'hélium à des doses de ~ 3.10^{16} et 5.10^{16} He/cm^2 pour une énergie de 50 keV et un recuit d'une heure à 700-900°C. Ces valeurs ont été trouvées en supposant une croissance par échange de lacunes selon un processus de murissement d'Ostwald. C'est cette valeur que nous utiliserons dans nos calculs.
Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau VI.4 :

t (s)	$\bar{r}$ (nm)	$\frac{\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3}{t}$	$\frac{\bar{r}^2 - \bar{r}_0^2}{g(\bar{r})t * \exp(-\frac{\Delta H}{kT})}$
120	6	~ 10^6 K	~ K
240	6,5	~ 10^6 K	~ K
480	6,7	~ 10^6 K	~ K

Tableau VI.4 : *Comparaison avec la valeur de K, des rapports de croissance expérimentaux, si on considère un mécanisme de mûrissement d'Ostwald, limité par la diffusion ou par les interactions à l'interface.*

D'après ce tableau, la croissance des cavités par un mûrissement d'Ostwald limité par réaction à l'interface est l'hypothèse la plus probable.

Il faut remarquer que dans ces calculs nous n'avons considéré que les lacunes sans tenir compte de la désorption d'hélium. Or, comme nous avons montré au §VI.1.2.1, pour une énergie d'implantation de 50 keV, la quantité d'hélium restant dans l'échantillon est estimée à 80 et 70 % après un recuit à 800°C respectivement de 4 et 8 minutes. Cette quantité diminue jusqu'à 10% après une heure de recuit. Donc, la croissance des cavités se fait essentiellement en présence des atomes d'hélium pour des temps de recuit inférieurs à 8 minutes dans nos expériences. Par contre pour des recuits au delà de 15 minutes les lacunes sont seules concernées.

Pour les atomes d'hélium : Alatalo et al. 1992 ont trouvé par des calculs « ab initio » de dynamique moléculaire, la valeur de l'énergie de diffusion d'un interstitiel He (égale à 1,2 eV) et l'enthalpie de formation (0,5 eV). La somme des deux valeurs nous donne l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'hélium (1,7 eV). Cette valeur est en accord avec celle trouvée par Van Wieringen et al. 1956, Jung 1994.
Si nous tenons compte de la différence d'énergie d'activation entre l'hélium (trouvé dans la littérature de 1,7 eV) l'énergie d'activation globale devrait être plutôt supérieure à 1 eV dans le cas d'une croissance des cavités par mûrissement d'Ostwald limitée par les interactions aux interfaces.

(i) Nous pouvons donc conclure qu'à partir de 2', pour les cavités : en plus d'un mécanisme de croissance par migration coalescence, un mécanisme de type murissement d'Ostwald avec une croissance limitée par les interactions aux interfaces se met probablement en place.

(ii) Une autre conclusion est que les lacunes sortent plus facilement à l'extérieur de la cavité s'il y a peu ou pas d'hélium dans cette dernière. Ce résultat devrait rester logiquement d'autant plus valable pour des « nanocavités ».

VI.2.2 Evolution des (nano)cavités après 30 '' de recuit

L'évolution cinétique des « nanocavités », à travers l'évolution des lacunes lors du recuit à 800°C pour une énergie de 50 keV est résumée dans le Tableau IV.6 ci-dessous :

Temps (s)	Volume moyen des cavités (cm^3/cm^2)	Concentration de lacunes des cavités (d_{Vc}) (cm^{-2})	Concentration de lacunes des nanocavités zone I (< 400 nm) (d_{Vnc}) (cm^{-2})	Concentration de lacunes des nanocavités zone III (> 500 nm) (d_{Vnc}) (cm^{-2})
30	$6,8.10^{14}$	$3,4.10^{16}$	$3,1.10^{14}$	$2,1.10^{14}$
120	$7,7.10^{14}$	$5,4.10^{16}$	$2,1.10^{14}$	$8,8.10^{13}$
240	$1,2.10^{15}$	$5,7.10^{16}$	$1,5.10^{14}$	$8,5.10^{13}$
480	$4,3.10^{14}$	$2,2.10^{16}$	$2,4.10^{14}$	$3,4.10^{13}$
3600	$3,7.10^{14}$	$1,2.10^{16}$	$8,7.10^{13}$	0

Tableau VI.5 : *Concentration des lacunes évaluées dans les cavités et les «nanocavité s» après un recuit à 800°C, en fonction du temps de recuit pour une implantation à 50 keV.*

Nous avons montré dans le Tableau VI.5 :

(i) Pour un temps de 30'' à 4', la croissance du volume des cavités dans la bande entraîne logiquement une croissance de la concentration de lacunes dans cette bande.

(ii) De même, pour un recuit de 30'' à 4', la concentration des nanocavités dans la zone à l'avant (I) et à l'arrière (III) de la bande de cavités (zone II) diminuent progressivement et entrainent aussi la diminution du nombre de lacunes dans les zones I et III. Cette diminution

est parallèle à la perte d'hélium dans les nanocavités dans les zones I et III (voir § VI.1.2.1). Ce qui confirme que ***la perte d'hélium favorise la diffusion des lacunes hors des nanocavités*** (§ VI.2.1).

(iii) Cependant, la diminution de la concentration de lacunes des nanocavités dans la zone I (de l'ordre de 1.10^{14} lacunes/cm^2) ajoutée à celle dans la zone III (de l'ordre de 10^{14} – 10^{13} lacunes/cm^2) est de 2 ordres de grandeur inférieure à l'augmentation de la concentration des lacunes dans les cavités (de l'ordre de $1\text{-}2.10^{16}$ lacunes/cm^2). Aussi, une diffusion très probable vers les cavités (mécanisme de mûrissement d'Ostwald), des lacunes (zone II), provenant des nanocavités (partie de la zone I près de la bande de cavités et zone III, ne peut pas, malgré tout, expliquer l'augmentation de la concentration en lacunes des cavités. L'hypothèse la plus probable est un apport de lacunes à partir de « nanocavités » ≤1.5 nm et de complexes Lacunes-He restés stable au premier stade de recuit. Cette hypothèse est en accord avec le résultat obtenu pour la concentration en nanobulles comparée à des résultats d'autres auteurs obtenus en haute résolution (voir ci-dessous § VI.2.3).

(iv) Dans le cas des recuits de 8' et 1h, on observe une décroissance du volume des cavités (ou une diminution des lacunes dans celles-ci) par rapport au recuit de 4'. Par contre, on note en parallèle, une légère augmentation de la concentration de lacunes des nanocavités dans la zone I. Il est donc probable ***qu'à partir du recuit de 8' un mécanisme de mûrissement d'Ostwald devienne significatif et augmente avec le temps.***

VI.2.3 Evolution du système implanté lors d'un recuit d'une heure

Une évaluation qualitative de la concentration de lacunes dans les nanobulles (d_{Vb}) juste après implantation et dans les (nano)cavités après un recuit à 800°C a été effectuée (reportée dans le Tableaux VI.6. et VI.7).

(i) Nous avons montré dans le §IV.2, que les cavités, qui se situent dans la zone la plus riche en nanobulles avant recuit, sont vraisemblablement formées par migration coalescence des nanobulles. Elles doivent jouer un rôle de puits pour des nanobulles à l'arrière de la bande (zone III).

(ii) Nous venons de mettre en évidence (voir ci-dessus § VI.2.2) qu'au cours du stade de recuit suivant, à 50 keV, la croissance des cavités se fait par un mécanisme de diffusion de type mûrissement d'Ostwald, non seulement à partir des « nanocavités » visibles (> 1,5 nm), mais aussi des entités He-lacunes non visibles dans nos expériences.

Aussi, nous souhaitons vérifier si les lacunes des nanobulles (avant tout recuit) des zones II et III se retrouvent dans les cavités après recuit quand tous les stades de formation et croissance sont inclus.

Pour calculer la concentration de lacunes dans les nanobulles, nous avons pris un diamètre moyen d'une nanobulle de 2,5 nm, le volume d'une lacune dans le silicium étant ≈ 2.10^{-23}cm^{-3}.

On note dans le Tableau VI.6 que les valeurs de la concentration de lacunes dans les nanobulles pour toutes énergies nous donnent un résultat presque identique (de l'ordre de 4.10^{14} lacunes/cm^2). Cependant, ce résultat est inférieur d'environ 2 ordres de grandeur par rapport à [Raineri et al. 2000]. Ce décalage vient certainement du fait que, dans notre étude en TEM conventionnel, les nanobulles (ou nanocavités) de taille très petite (≤1,5 nm) ne sont pas détectables. Par contre [Raineri et al. 2000] ont pu mesurer par TEM en haute résolution des nanocavités de l'ordre de 1 nm.

Energies et Doses (He/cm^2) implantées	Concentration de nanobulles (d_b) (cm^{-2})	Concentration de lacunes dans les nanobulles (d_{Vb}) (cm^{-2})	Volume moyen des cavités (cm^3/cm^2)	Concentration de lacunes dans les cavités (d_{Vc}) (cm^{-2})
1,5 MeV, 5.10^{16}	$5{,}5.10^{11}$	$3{,}7.10^{14}$	$1{,}8.10^{14}$	9.10^{15}
500 keV, 4.10^{16}	7.10^{11}	$4{,}7.10^{14}$	4.10^{14}	$1{,}5.10^{16}$
50 keV, 3.10^{16}	$5{,}5.10^{11}$	$3{,}7.10^{14}$	$3{,}7.10^{14}$	$1{,}2.10^{16}$
30 keV, 2.10^{16}	$6{,}5.10^{11}$	$4{,}4.10^{14}$	$9{,}8.10^{13}$	5.10^{15}

Tableau VI.6 : *Concentration des lacunes évaluées dans les nanobulles après implantation et dans les cavités après un recuit d'une heure à 800°C, en fonction de l'énergie incidente.*

Cette interprétation est confortée :
(i) par notre résultat dans les cavités. En effet, dans ce cas, la concentration de lacunes que nous trouvons est du même ordre que celui des travaux de [Peeva et al. 2001].
(ii) du fait que la concentration de lacunes dans les cavités est 10 à 30 fois supérieure à celle calculée dans les nanobulles mesurées à partir de l'épaisseur correspondant au début de formation des nanobulles.

Énergies et Doses (He/cm^2) implantées	Concentration de lacunes dans les nanobulles Zone I (cm^{-2})	Concentration de lacunes dans les nanocavités Zone I (cm^{-2})
1,5 MeV, 5.10^{16}	$8{,}5.10^{13}$	1.10^{14}
500 keV, 4.10^{16}	$1{,}8.10^{14}$	$1{,}3.10^{14}$
50 keV, 3.10^{16}	4.10^{14}	$8{,}4.10^{13}$
30 keV, 2.10^{16}	$5{,}5.10^{14}$	0

Tableau VI.7 : *Concentration, en fonction de l'énergie incidente, des lacunes évaluées (i) dans les nanobulles situées dans la zone des « nanocavités»; (ii) dans les « nanocavités ».*

Ces deux tableaux (VI.6 et VI.7) montrent que :

(i) La concentration de lacunes dans les nanobulles créées lors de l'implantation est pratiquement constante pour toutes les énergies. Or pour chaque énergie nous avons choisi la dose d'implantation de manière à ce que la concentration d'hélium soit pratiquement constante. Ce résultat indique donc ***qu'aucun phénomène significatif de***

diffusion de lacunes (comme pour He) ne prend place au cours de l'implantation à l'ambiante.

(ii) La perte des lacunes dans les cavités et les « nanocavités » est d'autant plus importante que l'on approche de la surface. Cette perte de lacunes varie de la même manière que la quantité d'hélium désorbé que nous avons calculé. Ce résultat appuie notre interprétation ***du rôle important (i) des surfaces libres sur la diffusion de He et (ii) de la présence de He dans les (nano)cavités sur la diffusion des lacunes***.

(iii) Pour les énergies de 1,5 MeV et 500 keV, la concentration de lacunes dans les « nanocavités » est similaire à celle des nanobulles avant recuit. Or la concentration en He dans les nanocavités est de 70% à 1,5 MeV et reste encore de 40% à 500 keV. Nous retrouvons ici ***le rôle important de l'hélium dans la stabilisation des « nanocavités »***. Ce phénomène est aussi mis en évidence pour des énergies ≤ 50 keV. En effet, pour une concentration d'hélium de 10% à 50 keV, la concentration de lacunes des nanocavités diminue alors fortement (d'environ un facteur 5) par rapport à celle trouvée dans la même zone de nanobulles avant recuit. De même à 30 keV, une désorption complète de He correspond à une perte totale en lacunes. Nous montrons donc qu'une relation existe entre l'exodiffusion de He et le taux de disparition des « nanocavités » par rapport à la concentration initiale de nanobulles. Comme il a été indiqué, dans le § VI.1.2. Ce fait vient corroborer le fait que ***l'énergie d'activation des lacunes dans les « nanocavités » est plus faible quand l'hélium a complètement exodiffusé*** (voir § VI.2.1 ci-dessus).

VI.3 Conclusion

Cette étude nous a permis :

- de montrer que l'évolution au cours du recuit du système de nanobulles créées par implantation d'hélium se fait en deux étapes :
  - (i) Au tout début du recuit (≤ 30''), au centre de la bande de nanobulles de forte densité, il y a formation d'une bande de cavités par migration coalescence.
  - (ii) Ensuite, pour des temps de recuits supérieurs, l'étude en fonction des temps de recuit (notamment rapides) a montré que la concentration en cavités reste pratiquement constante (§V.4, p.118). Le mécanisme de croissance par diffusion de lacunes prédomine.

- Au premier stade, les nanobulles n'ayant pas participé à la formation des cavités (notamment à l'avant de ces dernières) se retrouvent pratiquement sans évolution (taille densité et distribution en profondeur). Ce qui confirme un seul processus de migration coalescence à ce stade

- Au second stade, l'ensemble de nos observations et calculs ont mis en évidence que l'évolution du système de « nanocavités » et cavités été le plus vraisemblablement contrôlé par un processus de diffusion de lacunes des « nanocavités » vers la surface libre et vers les cavités (mûrissement d'Ostwald limité par interaction aux interfaces).

- La relation entre le taux de désorption de He et la disparition des nanocavités a été clairement mis en évidence. Le phénomène de diffusion de lacunes à l'extérieur des nanocavités est accéléré par

l'exodiffusion de l'hélium. Autrement dit, l'énergie d'activation des lacunes dans les « nanocavités » est plus faible quand l'hélium exodiffuse.

- La désorption de l'hélium, d'autant plus rapide que le système de (nano)cavités est près de la surface libre, s'accompagne d'une disparition des « nanocavités » situées vers la surface libre.

De cette étude, nous avons déduit le système optimisé à utiliser pour la formation de nanoprécipités métalliques en utilisant comme vecteur les surfaces libres de nanocavités ou nanobulles :
Ce système :

(i) doit contenir une concentration suffisante de nanocavités ou nanobulles de taille homogène (2-3 nm) qui s'étendent de la surface libre à une profondeur de l'ordre de quelques centaines de nm avec une variation relativement faible de concentration sur au moins 200nm. Donc, à un stade où la diffusion des lacunes hors des nanocavités est négligeable.

(ii) doit présenter des zones bien séparées entre les défauts de type interstitiels et les nanobulles.

Ces conditions optimisées sont réunies dans les échantillons implantés à 50 keV et ayant subis un recuit rapide de 30''.

VII – GERMINATION-CROISSANCE DE PRECIPITES METALLIQUES PAR IMPLANTATION, EN PRESENCE DE (NANO)CAVITES

Plan du chapitre :

VII.1. Introduction ***151***

VII.2 Implantation de cobalt dans du silicium massif à 650°C ***151***

VII.2.1 Formation de nanoprécipités $CoSi_2$ dans Si sans pré-traitement ***152***

VII.2.2 Implantation de cobalt dans Si contenant des (nano)cavités ***155***

VII.2.2.1 Evolution des (nano)cavités *157*

VII.2.2.2 Formation des précipités $CoSi_2$ *159*

VII.2.2.3 Influence des cavités sur les deux types de précipités de $CoSi_2$ *161*

VII.3 Implantation de Co sur des coupes transverses contenant des (nano)cavités ***164***

VII.3.1 Implantation de cobalt à basse dose (collaboration ANL) ***164***

VII.3.2 Implantation de cobalt à haute dose (Plateforme JANNuS) ***167***

VII.3.3 Comparaison avec une implantation in situ dans Si sans pré-traitement (collaboration ANL) ***171***

VII.4 Synthèse sur les disiliciures de cobalt ***173***

VII.5 Conclusion ***176***

Page

VII.1 Introduction

L'implantation d'ions Cobalt dans le Silicium à haute température (300-650°C) entraîne la germination de précipités de $CoSi_2$ de 2 types. La particularité de ce système, est que c'est la phase thermodynamiquement la moins stable qui croit de manière prépondérante. 90% des précipités sont semi-cohérents avec la matrice (type B) contre 10% en épitaxie parfaite (type A). Comme nous l'avons vu au chapitre I.4.2, ceci est du au flux de lacune produits lors de l'implantation.

Dans ce chapitre nous allons étudier la croissance de ce système en présence des cavités. La nature et les caractéristiques des précipités formés restent-elles les mêmes ?

Pour répondre à cette question, nous allons dans un premier temps détailler la distribution des précipités (taille, répartition en profondeur, nature). Nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus lorsqu'il ni a pas de cavités. Pour mieux comprendre la dynamique des mécanismes de croissance nous avons réalisés des observations MET par implantation in-situ. Ces expériences impliquent l'utilisation de lames minces, la proximité des surfaces libre pouvant modifier la croissance, nous comparerons nos résultats à ceux obtenus hors situ pour des concentrations de cobalt similaires.

VII.2 Implantation de cobalt dans du silicium massif à 650°C

Nous allons étudier la formation des précipités obtenus par des implantations d'ions cobalt dans des échantillons massifs ou in situ dans Si contenant des nanocavités/ cavités. Le but de ces études sera d'optimiser les conditions d'implantation de manière à favoriser la germination - croissance de nanostructures métalliques à partir des nanocavités

Comme on l'a montré aux chapitres IV à VI, le système optimisé pour cette étude est un échantillon implanté avec des ions He de 50 keV et ayant subi un recuit rapide de 800°C de 30'' qui présente une concentration maximum de « nanocavités » (équivalente à celle des nanobulles en dehors de la bande de cavités). Comme nous l'avons vu au chapitre IV, ce système présente (i) une zone de cavités sur environ 100 nm (~ 400 à 500 nm en profondeur), (ii) une zone de défauts interstitiels de type « rod-like » sur environ 100 nm à l'arrière de la bande (iii) des « nanocavités » de la surface à la bande de cavités et à l'arrière de la bande sur environ 200 nm. Donc la bande entre 500 et 600 nm comporte à la fois des défauts de type interstitiel et des « nanocavités ».
Nous avons donc choisi ces conditions expérimentales pour mener l'étude de la germination-croissance de nanoprécipités par implantation de cobalt dans du silicium en présence de nanocavités, cavités ou défauts de type interstitiel.

Une post-implantation d'ions cobalt a été effectuée à une température de 650°C, largement utilisée auparavant par notre équipe pour l'étude des processus de germination-croissance des précipités $CoSi_2$. L'énergie des ions de 370 keV a été choisie pour que les atomes de cobalt dans la matrice s'arrêtent en majeure partie dans la zone de formation des nanocavités (Figure VII.1). Nous devons noter cependant que la concentration de cobalt est très faible à l'arrière de la bande de cavités (zone III). Le flux était de $1.2.\ 10^{12}$ $Co.cm^{-2}s^{-1}$ et la dose de $2.\ 10^{15}$ Co/cm^2 correspond à une concentration moyenne de cobalt de $\sim 1{,}3.10^{-3}$ ppm dans une bande à une distance de la surface libre de ~ 200 - 400 nm.

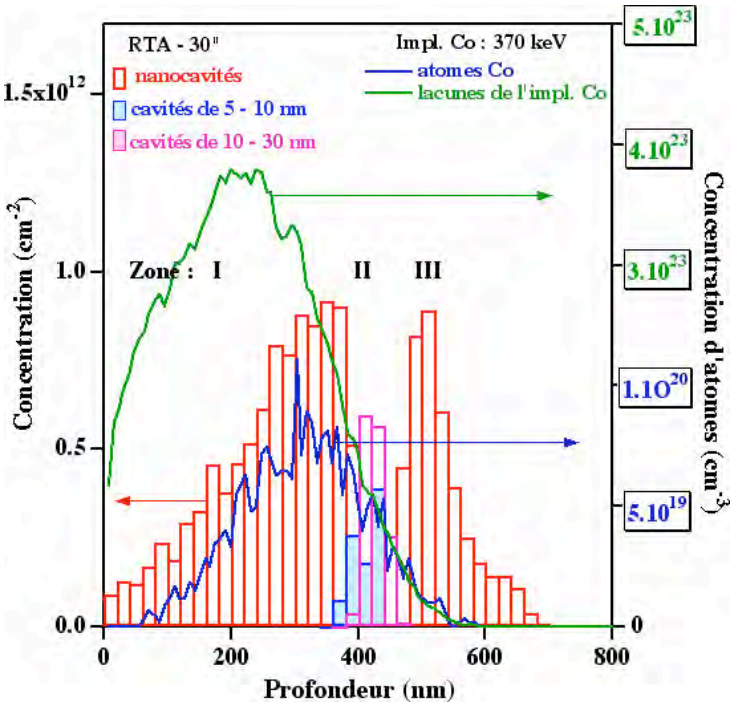


Figure VII.1 : *Profil des nanocavités (2-3 nm) et cavités présentes dans l'échantillon de Si implanté avec des ions He (E= 50 keV, D= 3.10^{16} He/cm^2) et recuit 30''à 800°C, comparé aux profils des atomes Co implantés et des lacunes créées avec des ions de 370 keV à 2.10^{15} Co/cm^2.*

VII.2.1 Formation de nanoprécipités $CoSi_2$ dans du silicium sans pré-traitement

Du silicium de même provenance que celui utilisé pour la formation des (nano)cavités, a été implanté avec des ions cobalt de 370 keV avec un flux de 1,6x10^{12} .cm^{-2}. s^{-1} jusqu'à une dose de 2.10^{15} Co/cm^2. L'échantillon de plan de base {100} a alors été découpé puis aminci par tripode pour l'observation de coupes transverses. Le plan de coupe, {210} a été choisi de manière à pouvoir atteindre les axes de zones <100> et <114> nécessaires à l'observation sans ambigüité des 2 types de précipités de $CoSi_2$ qui se forment pendant l'implantation.
La Figure VII.2 met en évidence la présence d'une bande de défauts situés nettement à l'arrière de la distribution théorique. Ce phénomène, dans le silicium, de diffusion des interstitiels à l'arrière de la distribution des défauts est bien connu [Bourret 1987], [Eaglesham et al. 1995], [Claverie et al. 1999].
Des observations à plus fort grandissement (Figure VII.3) ont permis une analyse détaillée de la nature, taille et concentration des précipités obtenus selon leur position en profondeur dans la lame.
Rappelons que les précipités de $CoSi_2$ ont une structure cfc dont le paramètre de maille est très voisin de Si.

- Les précipités de type B correspondent à une rotation autour d'un axe <111> par rapport à Si. Comme, dans un cristal cubique il y a 4 axes de type <111>, il y aura 4 orientations et donc 4 familles de type B différentes. Il a été montré que la population de chaque famille se créait de manière équivalente au cours de l'implantation (voir par exemple [Ruault et al. 2008]). Aussi, il suffit de quadrupler la concentration de précipités trouvée pour une famille pour obtenir la concentration totale des précipités B. Comme il a été écrit au chapitre I, §I.2.2.2, les précipités B sont des plaquettes aussi la famille dont le plan {110} est parallèle au plan {114} d'observation du silicium se rapprochera de la forme hexagonale, alors que 2 autres familles sont vues sur leur tranche (voir le champ clair Figure VII.3$_a$). L'étude de la première

famille peut se faire par un champ sombre en utilisant comme tache de diffraction une des 4 taches <111> de l'axe de zone <110> des précipités de disiliciure. (Figure VII.3_b).

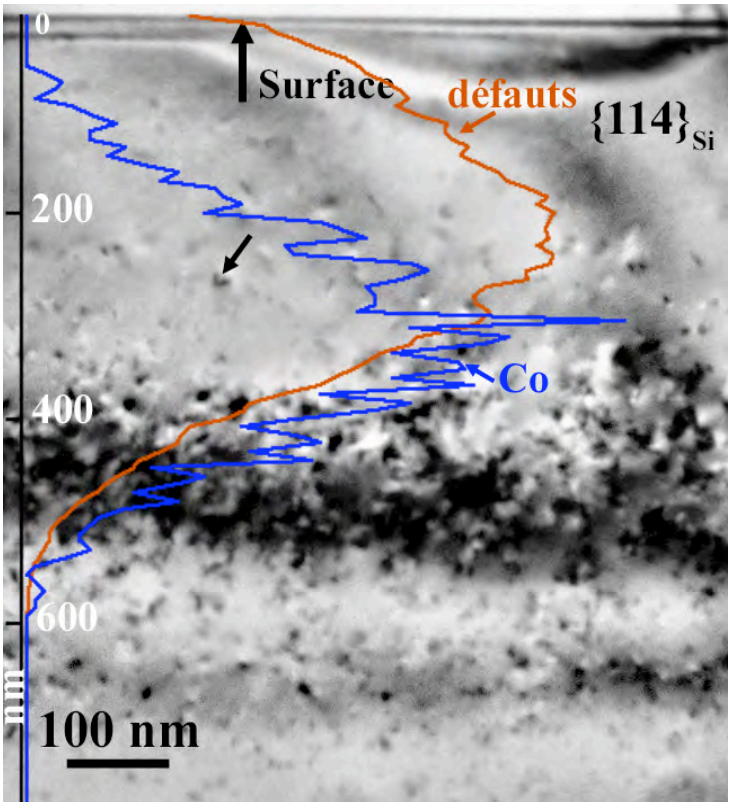


Figure VII.2 : *Champ clair après implantation de cobalt à 650°C (370 keV, 2.10^{15} Co/cm^2), dans du silicium massif de plan de base {100}. On y observe la zone de dislocations interstitielles. La flèche noire indique un repère commun aux figures V.2 et V.3_{abcd}. Les simulations par TRIM des distributions d'arrêt du Cobalt (bleu) et des défauts créés (orange) ont aussi été reportées.*

- Les précipités de type A sont parfaitement épitaxiés dans la matrice de silicium de structure diamant (Voir Chapitre I, § I.2.2.2). Il n'existe donc qu'une seule famille de précipités. La seule façon d'observer ces précipités de manière univoque est d'utiliser en champ sombre, un vecteur de diffraction (g) de type <200>^{CoSi_2} dans un plan {001}^{CoSi_2} // {001}^{Si} puisque cette tache est interdite dans la structure cubique diamant. Ces précipités (octaèdres se projetant sous forme de carrés) sont plus difficiles à observer (Figure VII.3_d), en effet, si pour un cristal cubique diamant parfait la tâche 200 est éteinte, aussitôt qu'il y a présence de dislocations, une partie des électrons qui composent cette tâche provient de la diffraction sur ces dislocations. Aussi, il est parfois difficile de différencier un petit précipité de type A d'une petite boucle de dislocation ou d'une partie d'un contraste oscillant d'une dislocation traversant la lame (Figure VII.$3_{c,d}$).
-

Cette analyse montre que :

- les précipités de type A ont une population équivalente dans les tailles entre 5 et 10 nm (Figure VII. 4_a) alors que la distribution des précipités B est de type gaussien.

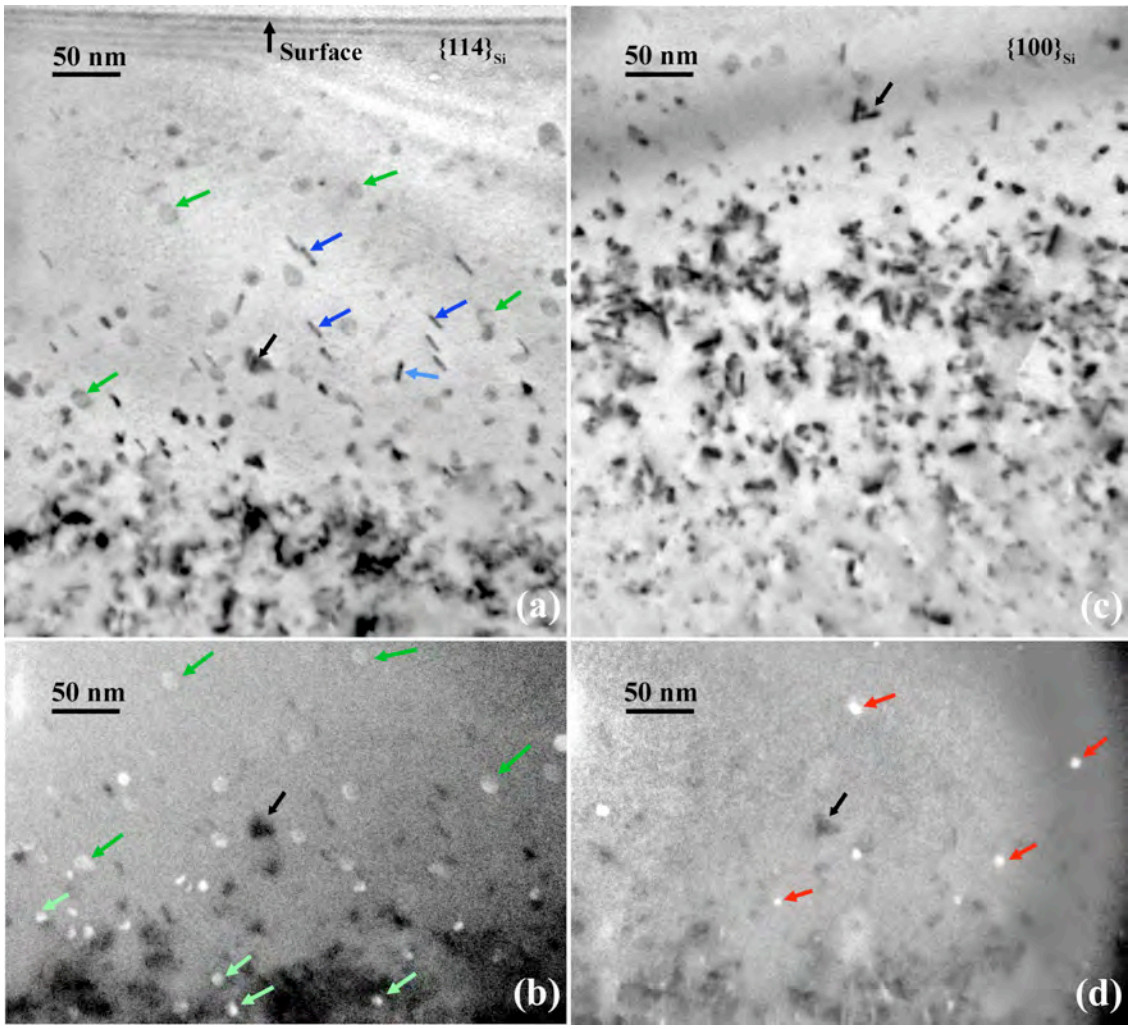


Figure VII.3 : *Implantation de cobalt à 650°C (370 keV, 2.10^{15} Co/cm^2), dans du silicium massif de plan de base {100}. Observations à plus fort grandissement de la zone montrée en Figure V.2. La flèche noire montre le repère commun sur les clichés. (a) Champ clair dans l'axe de zone <114> du silicium : les flèches vertes sont des exemples de précipités de type B correspondant à la famille de $CoSi_2$ dont l'axe de zone <110> est parallèle à l'axe de zone du champ clair. 2 autres familles sont visibles sur le cliché (flèches bleues). (b) Champ sombre utilisant un vecteur de diffraction <111> de l'axe de zone <110> des précipités de type B. Bien sûr seule une famille est visible. (c) Champ clair dans l'axe de zone <100> du silicium montrant plus clairement les dislocations dans la zone de dommage. (d) Champ sombre utilisant le vecteur de diffraction <200> des précipités A de $CoSi_2$, parfaitement épitaxiés avec la matrice. Quelques exemples ont été montrés avec des flèches rouges.*

- La concentration des précipités de type B suit le profil de la courbe théorique de l'arrêt des ions (Figure VII.4$_b$) (entre 100 et 600 nm). Cependant la courbe présente une traine de faible concentration entre 600 et 800 nm.

- La concentration des précipités de type A (Figure VII.4$_b$) est plus importante vers la surface (~ 60-160 nm). A cette profondeur les concentrations des deux types sont du même ordre. La concentration du type A varie peu entre 200 et 450 nm et, dans cette région, le rapport des concentrations A/B est ≤ 10%.

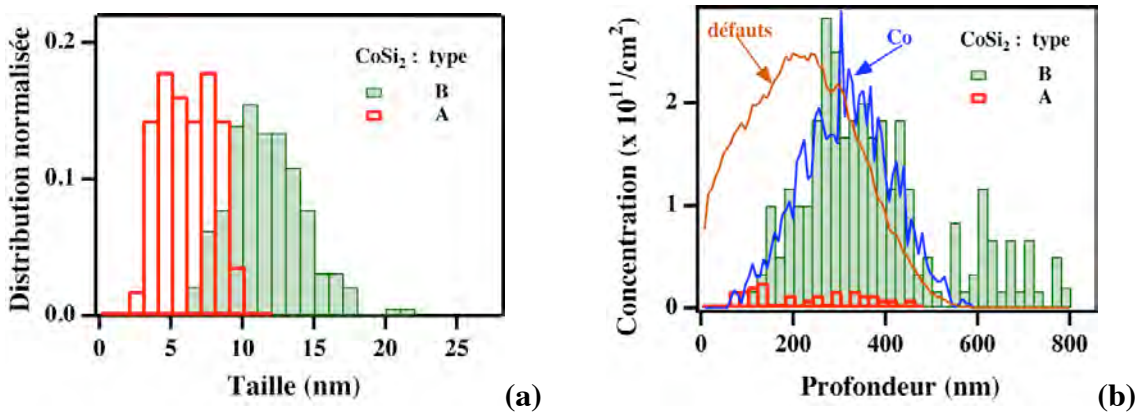


Figure VII.4 : *Implantation de cobalt à 650°C (370 keV, 2.10^{15} Co/cm^2), dans du silicium massif de plan de base {100}.*

Ces résultats notamment pour la balance des concentrations entre les précipités A et B sont cohérents avec ceux obtenus précédemment par l'équipe pour des implantations in-situ (et donc observations en vue plane) d'ions cobalt de 50 keV [Ruault et al. 2008]. Ils montrent en outre, qu'il y a, comme pour les auto-interstitiels, diffusion du cobalt vers les plus grandes profondeurs.

VII.2.2 Implantation de cobalt dans du silicium contenant des (nano)cavités

Un échantillon, pré-implanté à l'ambiante avec des ions hélium de 50keV suivi d'un recuit rapide de 30'' à 800°C (Figure VII.5$_a$), a été post- implanté avec des ions Co de 370 keV à 650°C (flux de 1.6.10^{12}.cm^{-2}.s^{-1} et dose de 2.10^{15} Co/cm^2) (Figure VII.5$_b$).

Sur le champ clair à faible grandissement, nous observons l'apparition de nouvelles structures à l'avant de la bande de cavités ainsi qu'une bande de dislocations jusqu'à des profondeurs > 800 nm alors que des dislocations de type rod like (montrées en weak beam au chapitre V, § V. 3) ne s'étendaient pas au delà de 700 nm avant implantation de cobalt. La simulation TRIM des distributions de Co implantés ainsi que des défauts qu'ils créent, indique qu'il y a un phénomène de diffusion des défauts de type interstitiel vers les grandes profondeurs.

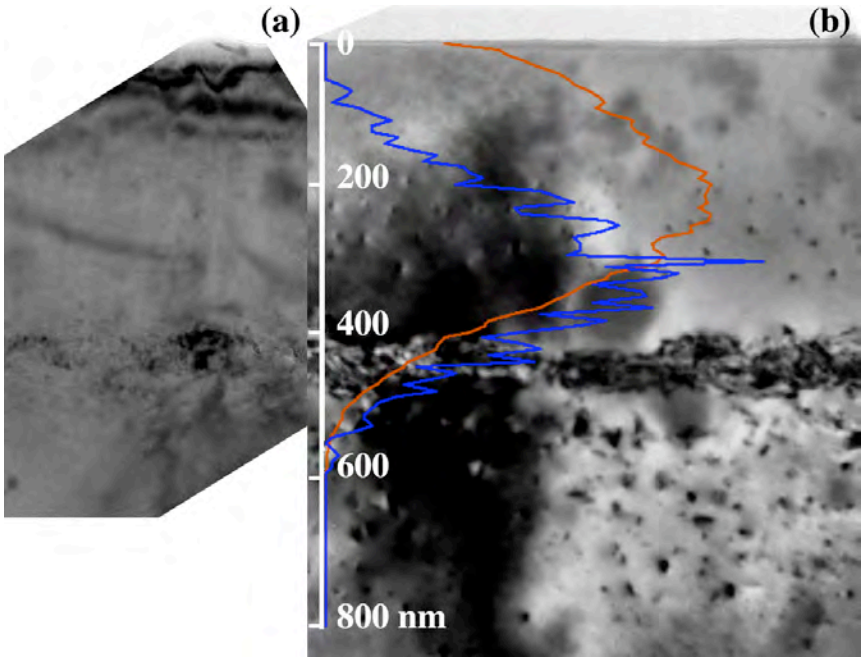


Figure VII.5 : *Champ clair d'un échantillon pré-implanté avec He à Ta (E=50 keV, D=2.10^{16} He/cm^2) et ayant subi un recuit rapide de 30 '' : (a) avant post implantation ; (b) après implantation de cobalt à 650°C (E=370 keV, D=2.10^{15} Co/cm^2). Sur lequel les simulations par TRIM des distributions des atomes de cobalt implantés (courbe bleue) et des défauts créés par l'implantation (courbe rouge) ont été reportés.*

A plus fort grandissement, dans des conditions de contraste telles que les dislocations se trouvent hors contraste, nous remarquons qu'après implantation de cobalt, les nanocavités sont toujours présentes et qu'il y a formation de précipités de $CoSi_2$. Une première analyse en champ clair (Figure VII.6$_a$) permet de montrer, d'après leur forme (Voir Chapitre I, § I.2.2.2), que des précipités de type A sont créés à l'avant de la bande de cavités (zone I) alors que dans la bande de cavités (zone II), nous observons des précipités de type B.

- Un zoom sur les précipités de type A (Figure VII.6$_b$) est un exemple qui peut faire penser à une relation entre interface de nanocavité et germination de précipité A. Cependant il ne faut pas oublier que ce cliché est une projection d'un système 3D et, vu la grande densité de nanocavités, il ne serait pas étonnant que des nanocavités, à des hauteurs différentes des nanoprécpités, se projettent en donnant l'impression qu'elles sont accolées aux précipités.

- Un Zoom sur les précipités de type B (Figure VII.6$_c$) montre que ces précipités n'ont pas la forme classique des précipités observés en l'absence de cavités (Figure VII.6$_d$). En présence de cavités, les précipités B semblent épouser la forme des interfaces des cavités (Figure VII.6$_c$).

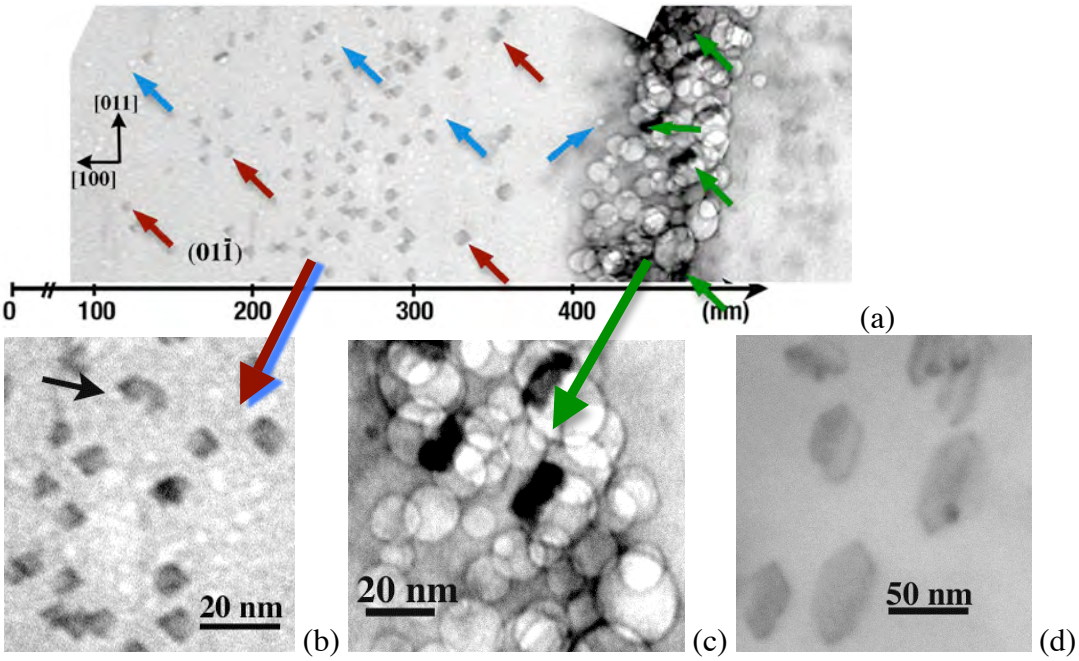


Figure VII.6 : *Champ clair de plan de base {110} après implantation de cobalt à 650°C (370 keV, 2.10^{15} Co/cm^2). (a) Vue générale : Pour une meilleure visibilité des (nano)cavités, les dislocations sont hors contraste. Dans la zone I : exemples de précipités $CoSi_2$ de type A (flèches rouges), nanocavités (flèches bleues). Dans la zone II (bande de cavités) : exemple de précipités de type B (flèches vertes). (b) Zoom montrant des nanoprécipités $CoSi_2$ de type A qui semblent être associés à des nanocavités. Cependant la projection peut fausser la réalité. (c) Zoom sur la bande de cavités montrant la forme des précipités B à comparer avec (d) les précipités B obtenus dans des échantillons exempts de (nano)cavités.*

VII.2.2.1 Evolution des (nano)cavités

L'analyse des distributions des (nano)cavités en profondeur et en taille (Figure VII.7) montrent que la répartition des nanocavités est plus homogène aussi bien à l'avant qu'à l'arrière de la bande de cavités et que leur concentration moyenne a peu évolué au cours du recuit (voir Tableau VII.1) après implantation de Co. La taille des nanocavités a augmentée (Figure VII.7$_c$), et ceci légèrement plus à l'avant qu'à l'arrière (Tableau VII.1). Si nous évaluons les lacunes dans les nanocavités (Tableau VII.1), nous voyons que la quantité de lacunes dans les nanocavités à l'avant a environ doublé alors qu'à l'arrière elle est pratiquement constante.

Ce résultat est cohérent avec les simulations théoriques (Figure VII.5$_b$) qui montrent un pic de défauts créés à l'avant de la bande de cavités (zone I) et les observations des dislocations interstitielles en grande partie à l'arrière de la bande de cavités (zone III), bien qu'observable en moins grand nombre, à partir d'une profondeur ~ 400 nm (Figure VII.5) ce qui suggère un excès de lacunes dans la zone I des nanocavités.
Rappelons aussi les nombreuses observations antérieures qui montrent, pour des implantations à température ambiante, la séparation entre zone riche en lacunes (approximativement au pic de la distribution en défauts) et des interstitiels très mobiles à l'arrière de la distribution.

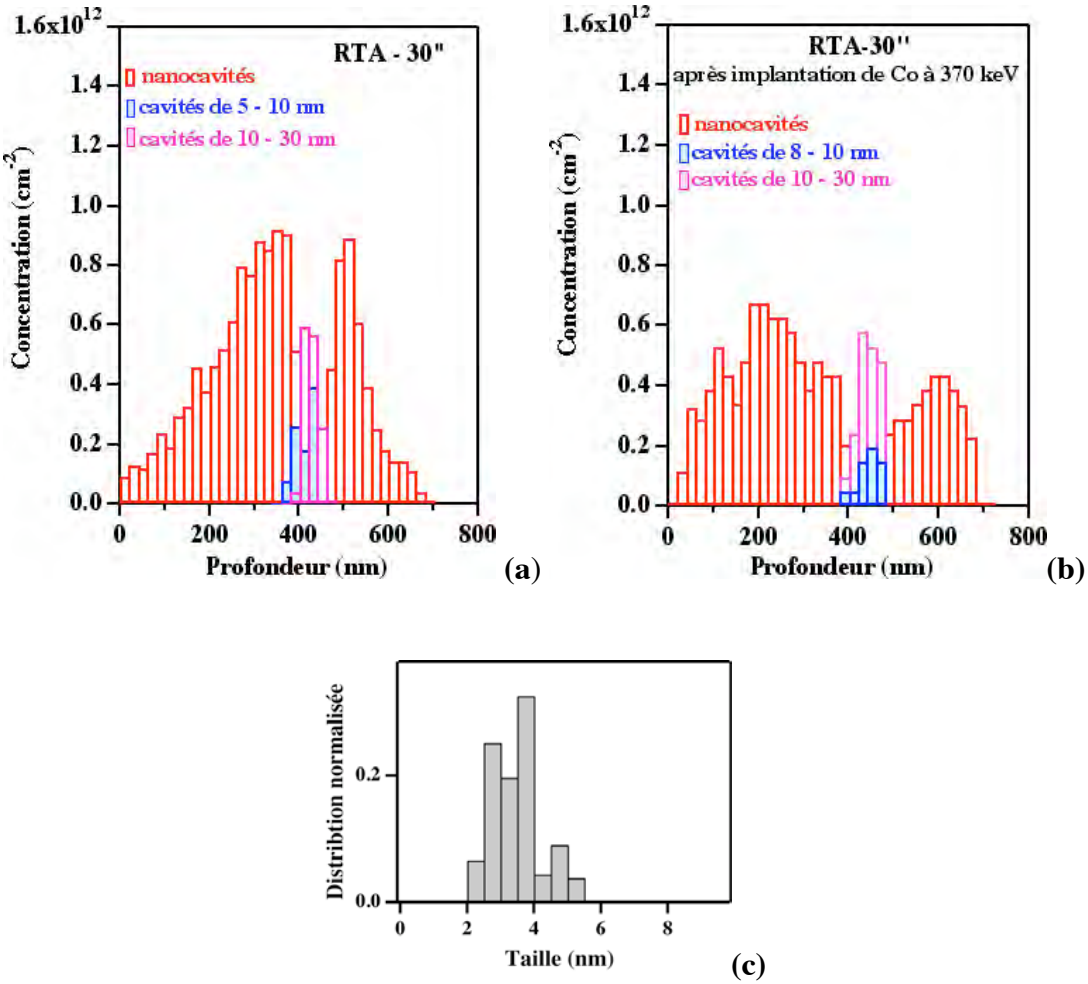


Figure VII.7 : *Distribution en profondeur des (nano)cavités (a) avant post-implantation (b) après implantation de cobalt à 650°C (370 keV, 2.10^{15} Co/cm^2). (c) Distribution en taille des nanocavités après implantation de cobalt.*

	Nanocavités zone I (< 400 nm)		Nanocavités zone III (> 500 nm)	
	Sans Co implanté	Avec Co implanté	Sans Co implanté	Avec Co implanté
Taille (nm)	2 - 3	2 – 5,5	2 – 3	2 – 4
Concentration de nanocavités (cm^{-2})	4,6.10^{11}	4,1.10^{11}	3,4.10^{11}	3,3.10^{11}
Concentration de launes des nanocavités (cm^{-2})	~ 3.10^{14}	~ 6. 10^{14}	~ 2.10^{14}	~ 2.10^{14}

Tableau VII.1 : *Comparaison, avant et après implantation de Cobalt, de la concentration des nanocavités et des lacunes dans les nanocavités.*

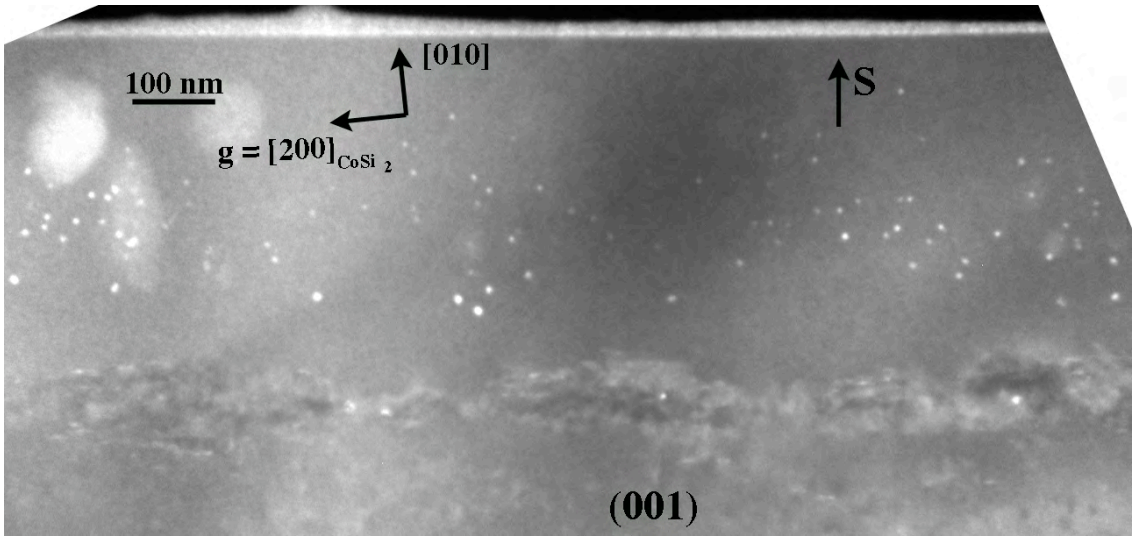
Nous allons analyser plus en détail les caractéristiques des précipités obtenus.

VII.2.2.2 Formation des précipités $CoSi_2$

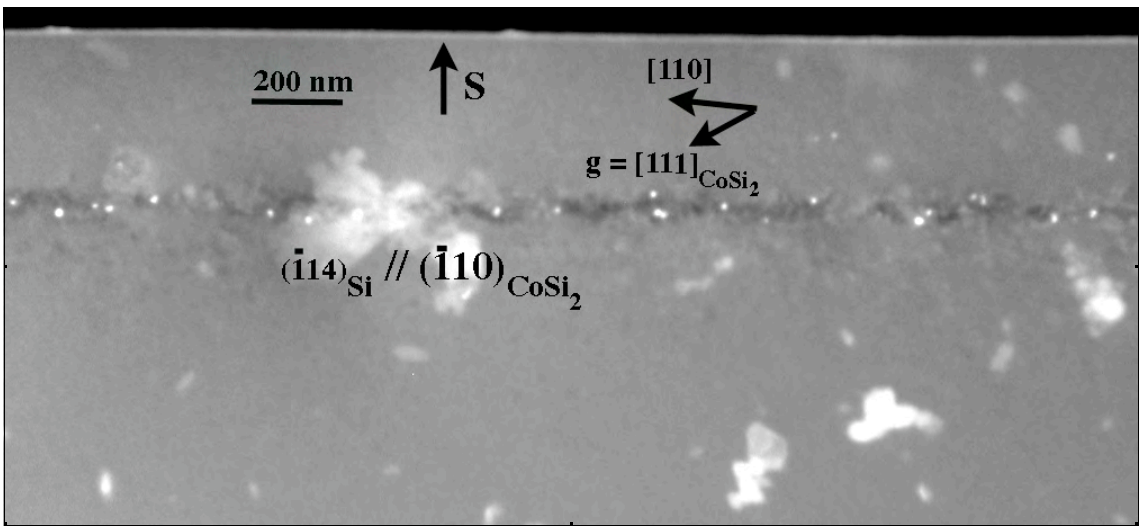
Les précipités de type B, sont visualisés sans ambigüité en champ sombre avec un vecteur de diffraction **g** de type <1111>^{CoSi_2} dans un plan {110}^{CoSi_2} // {114}^{Si}. Une vue générale de la bande (Figure VII.8$_b$) montre que les précipités de type B, sont peu fréquents et uniquement le long de la bande de cavité (~400 -500 nm en profondeur).

Les précipités de type A, visualisés en champ sombre avec un vecteur de diffraction <200>^{CoSi_2} dans un plan {100}^{CoSi_2} // {100}^{Si} (Figure VII.8$_a$), se sont formés dans la région des nanocavités à l'avant de la bande de cavités (zone I) c'est à dire jusqu'à ~370 nm de profondeur.

Des observations à plus fort grandissement (Figure VII.9) montrent que les précipités de type A (taille moyenne ~7 nm) sont clairement plus petits que les précipités de type B (taille moyenne ~16 nm). Cependant dans chaque type ils sont relativement homogènes en taille comme le montre leur distribution reportée Figure VII.10$_a$.



(a)



(b)

Figure VII.8 : *(a) Champ sombre (**g**= <200>^{CoSi_2}) dans un plan {100}^{Si} // {100}^{CoSi_2}). Vue générale montrant des nanoprécipités de type A dans la zone de nanocavités (zone I)* à l'avant de la bande de cavités (zone II). (b) *Vue générale de Précipités de type B en champ sombre, visualisés avec un vecteur de diffraction de* type *<111>^{CoSi_2}, dans un plan d'axe de zone <411>^{Si} // <011>^{CoSi_2}.*

Les concentrations en fonction de la profondeur reportée Figure VII.10$_b$ confirme la quasi séparation spatiale entre les 2 types de précipités. Le type B étant pratiquement confiné dans la bande de cavités montre un profil étroit. Pour les précipités de type A, on obtient une distribution en profondeur de type gaussien avec un pic autour de 220 nm et une largeur autour du pic ~ 50 nm. Cette distribution est située en avant de la courbe d'arrêt des ions et est exactement située sur la courbe de défauts crées par les cobalt.
Il est intéressant de comparer la quantité totale de précipités sur l'ensemble de la profondeur puisque les mesures ont été faites sur les mêmes plages pour les précipités des 2 types et donc que l'épaisseur considérée à l'endroit des mesures sera la même. Pour la simplicité du calcul on supposera que l'épaisseur de l'échantillon à l'endroit des mesures est de 100 nm (épaisseur réaliste dans nos observations), ce qui permettra d'évaluer une concentration projetée sur la surface d'entrée des ions sachant que les bandes étaient de 20 nm en profondeur. Le résultat a été reporté dans le Tableau VII.2

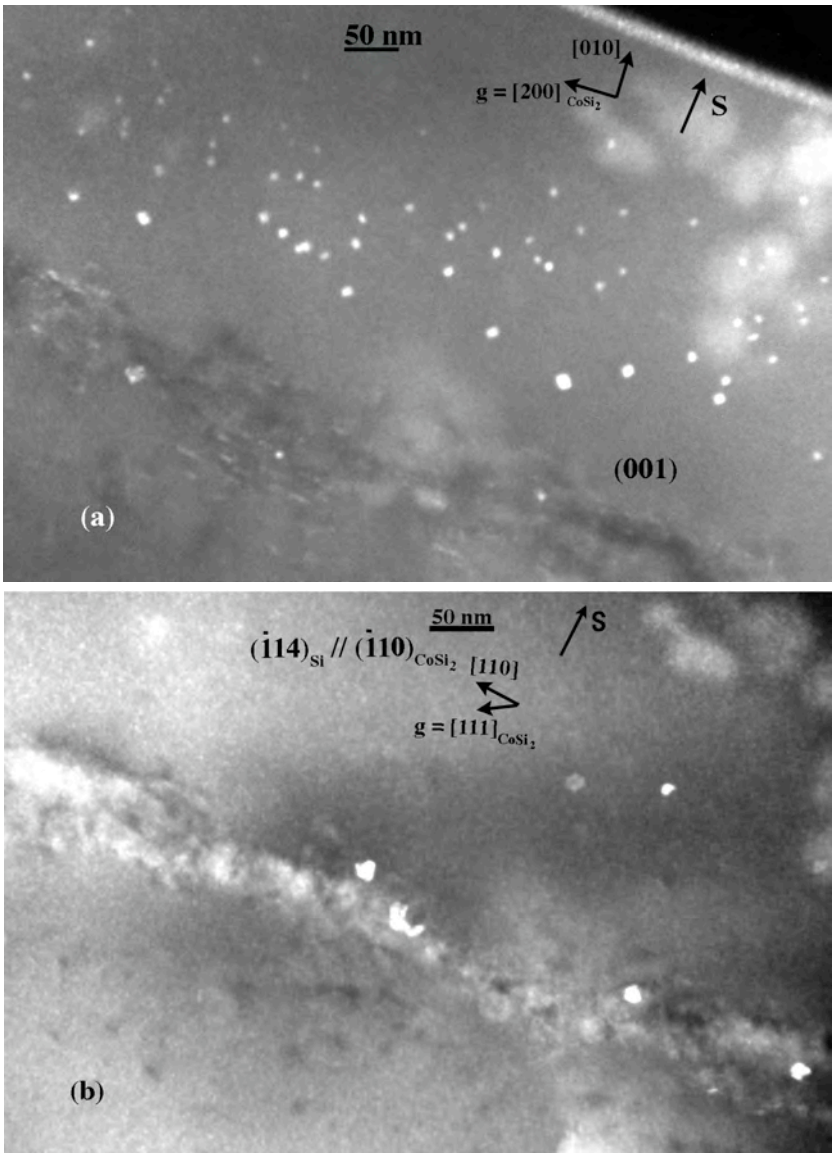


Figure VII.9 : *Champs sombres (a) nanoprécipités de type A observés dans le plan d'axe de zone <100>^{Si} // <100>^{CoSi_2}. (b) nanoprécipités de type B observés dans un plan d'axe de zone <411>^{Si} // <011>^{CoSi_2}.*

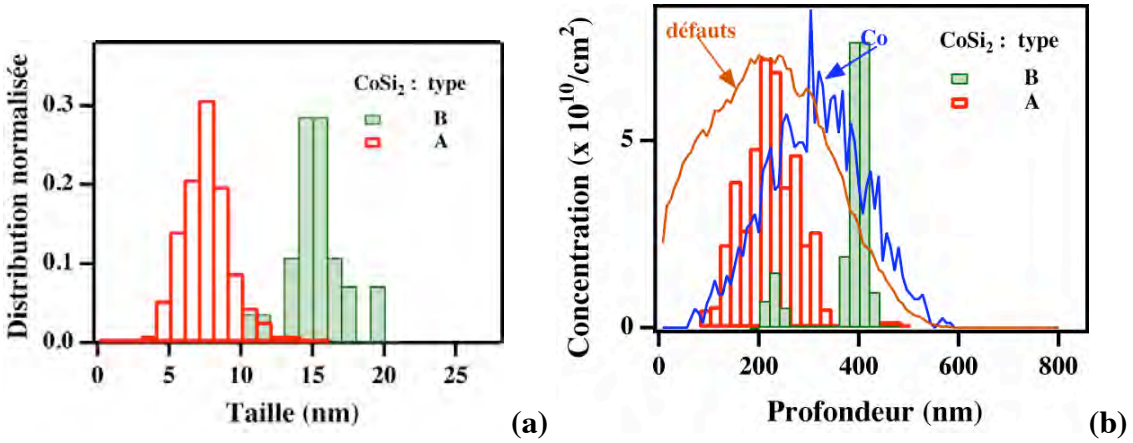


Figure VII.10 : *Distribution des précipités des 2 types (a) en taille (b) de leur concentration en fonction de leur situation en profondeur dans l'échantillon.*

Le Tableau VII.2 regroupe les résultats sur les nanoprécipités obtenus dans cette étude :

Type	Taille moyenne (nm)	Concentration projetée sur la surface d'entrée des ions (cm^{-2})	Extension de la distribution des précipités
$CoSi_2$ A	7	~ 9. 10^{10}	80 - 370 nm
$CoSi_2$ B	16	~ 5.10^{10}	400 - 500 nm

Tableau VII.2 : *Récapitulation des données caractéristiques pour les deux types de précipités de $CoSi_2$ créés, par implantation d'ions cobalt de 370 keV, à une dose de 2.10^{15} Co/cm^2 et une température de 650°C, dans un échantillon massif de silicium contenant des (nano)cavités.*

VII.2.2.3 Influence des cavités sur les deux types de précipités de $CoSi_2$

- Les précipités de type A créés dans du silicium sans pré-traitement se situent entre 200 et 450 nm, c'est à dire presque en totalité dans la zone I des nanocavités des échantillons contenant des (nano)cavités. Dans ce dernier cas (Figure VII.11$_a$), on note :
(i) la suppression des précipités dans la bande de cavités (de 380 à 480 nm) ;
(ii) un changement de profil qui se resserre autour de 200 nm alors que les nanocavités pendant l'implantation de cobalt se re-répartissent vers une concentration plus homogène entre 100 et 400 nm (Figure VII.7$_{ab}$). ; Une nette augmentation de la concentration maximum d'un facteur > 3 en présence des nanocavités (soit de ~2.10^{10} à ~ 7.10^{10} /cm^2).

Donc ***la présence de nanocavités semble favoriser la formation des précipités de type A.***

Notons que dans la zone III où des nanocavités sont aussi présentes, aucun précipité de type A n'est observable. Or avant l'implantation de Cobalt il restait des dislocations interstitielles de type « rod-like » à l'arrière de la bande de cavités (zone III) et uniquement dans cette zone. Après implantation on retrouve des dislocations un peu avant la bande de cavités jusqu'à 800 nm, comme dans le cas de

l'échantillon non pré-traité. Donc ***l'absence de précipité de type A, notamment dans la zone III qui contient des nanocavités, peut être interprétée de 2 manières*** :
(i) Comme il n'y a aucun ion implanté dans cette région, qui ne peuvent être présents que par diffusion de la zone II et que seulement une faible concentration de précipités B est visible (jusqu'à ~800 nm) dans l'échantillon massif sans cavité. L'absence de précipités dans l'échantillon massif avec cavités parait logique.
(ii) La présence des dislocations de type interstitiel, qui a déjà été montré inhibitrice pour la formation des précipités de type A [Ruault et al. 2008] pourrait aussi expliquer l'absence de précipités de type A dans les zones II et surtout III.

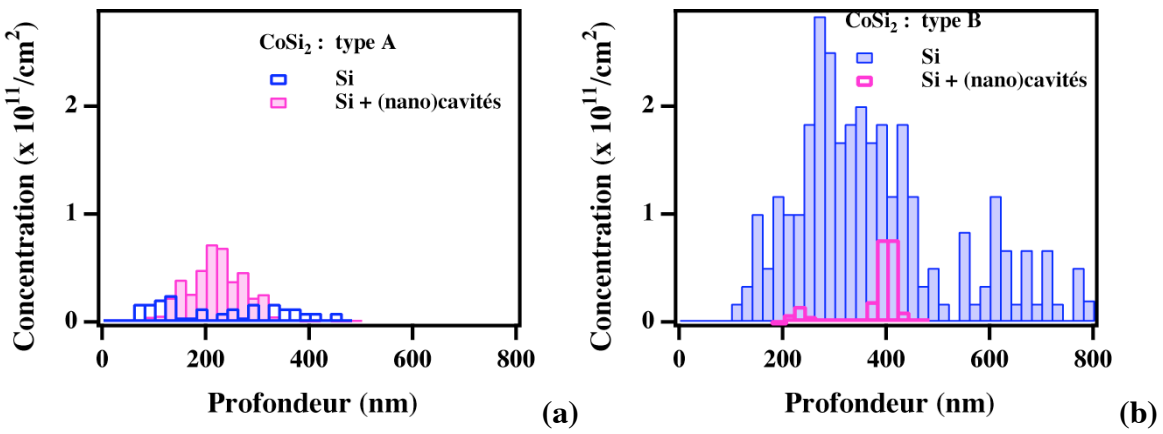


Figure VII.11 : *Comparaison des distributions en profondeur des concentrations des précipités créés à 650°C par implantation de cobalt de 370 keV à une dose de 2.10^{15} /cm^2. La cible étant un échantillon de silicium massif soit sans prétraitement ou contenant des (nano)cavités par implantation préliminaire d'hélium puis recuit rapide à 800°C. (a) précipités de $CoSi_2$ de type A ; (b) précipités de $CoSi_2$ de type B.*

- Les précipités de type B étaient créés sur une large profondeur (principalement dans la zone d'implantation du cobalt mais avec une traine qui va jusqu'à 2 fois la profondeur maximum d'implantation de Co) dans l'échantillon sans pré-traitement (Figure VII.4_b). La présence des (nano)cavités dans l'échantillon (Figure VII.11_b) entraine la disparition presque totale des précipités en dehors de la bande de cavités (zone II). La concentration reste faible au niveau de la bande de cavités et aucune traine en grande profondeur n'est observée. Rappelons qu'il y a des nanocavités en nombre non négligeable à l'arrière (zone III) de la bande de cavités et, comme en zone I, elles se re-répartissent (Figure VII.7_{ab}). ***Les nanocavités inhibent clairement la formation des précipités de type B.***
Si nous évaluons la concentration projetée sur la surface d'entrée des ions en supposant une épaisseur de nos échantillons de l'ordre de 100 nm, nous pouvons donner la balance entre les 2 types de précipités (voir Tableau VII.3).

Pour être complète, la comparaison doit aussi tenir compte de la variation en taille. La Figure VII.12 montre qu'en présence de nanocavités les précipités de type A augmentent légèrement en taille moyenne et surtout présentent une distribution en taille nettement plus étroite avec un pic marqué ~ 7 nm (Figure VII.12_b). Pour les précipités de type B, alors que leur concentration diminue fortement leur taille se décalent nettement vers les grandes valeurs (moyenne de ~10 à 15 nm) accompagné d'un léger resserrement autour de 15nm.
Il est intéressant d'évaluer les volumes des précipités de type A et B (/cm^3 de volume étudié). Les précipités A étant octaédriques, nous prenons en première approximation comme volume d'un précipité, le volume d'une sphère de même diamètre. Les précipités B étant des plaquettes dont la surface a été mesurée pour obtenir le diamètre moyen, nous utiliserons cette surface et

considérerons que l'épaisseur de la plaquette est d'environ 3 nm (montré dans les études antérieures de l'équipe [Palard et al. 1997], [Ruault et al. 2008].
Le volume d'étude considéré part de la surface jusqu'à une profondeur de 800 nm (correspondant à la position des derniers précipités B pour des échantillons n'ayant pas été prétraités).
Le résultat, reporté sur le Tableau VII.3 montre que bien que la fraction volumique des précipités de type B ait chuté d'un ordre de grandeur quand les (nano)cavités sont introduites dans l'échantillon avant implantation de cobalt, cette fraction reste supérieure à la fraction volumique des précipités de type A. Cette dernière a augmentée environ d'un facteur 2 à l'introduction des (nano)cavités.

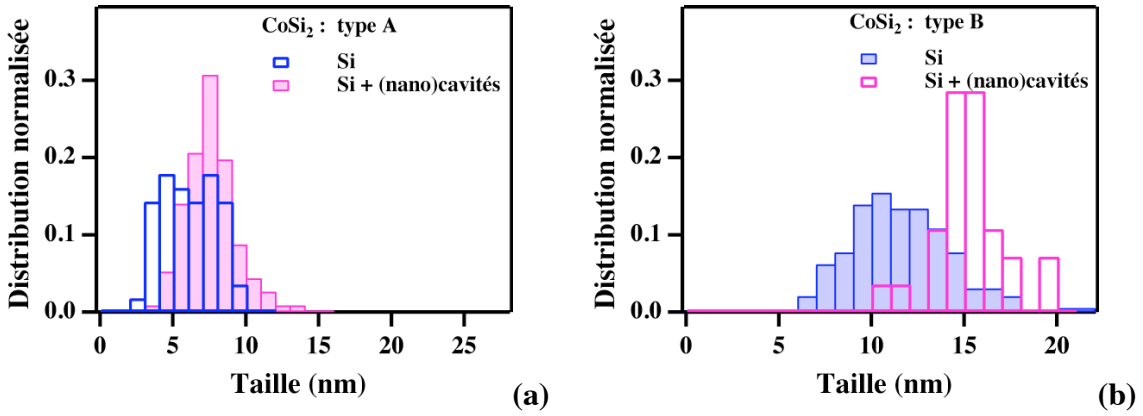


Figure VII.12 : *Comparaison des distributions en taille des précipités créés à 650°C par implantation de cobalt de 370 keV à une dose de 2.10^{15} /cm^2. La cible étant un échantillon de silicium massif soit sans prétraitement ou contenant des (nano)cavités par implantation préliminaire d'hélium puis recuit rapide à 800°C. (a) précipités de $CoSi_2$ de type A ; (b) précipités de $CoSi_2$ de type B.*

	Echantillon non pré-traité	Échantillon avec des (nano)cavités
Concentration projetée sur la surface d'entrée des ions (cm^{-2})	A : ~ 2. 10^{10} B : ~ 6,4.10^{11}	A : ~ 9. 10^{10} B : ~ 5.10^{10}
Balance entre les précipités de type A et B	A : 5% B : 95%	A : 65% B : 35%
Fraction de volume occupé par les précipités	A : ~ 0,8.10^{-4} B : ~ 2,6.10^{-3}	A : ~ 1,4.10^{-4} B : ~ 2,6.10^{-4}

Tableau VII.3 : *Bilan en concentration globale, de l'influence des (nano)cavités sur les précipités A et B.*

Les processus de germination-croissance de ces précipités seront discutés ultérieurement (voir § VII.3.1)

Pour mieux comprendre la formation des deux types de précipités, nous avons effectué des expériences d'implantation de cobalt in-situ sur des coupes transverses d'échantillons implantés à l'ambiante avec de l'hélium de 50 keV puis recuit à 800°C.

VII.3. Implantation de cobalt dans des coupes transverses contenant des (nano)cavités

Dans le § précédent (§ VII.1.2), pour voir l'influence des (nano)cavités sur la formation de précipités nous avons comparé les résultats obtenus dans les mêmes conditions pour des échantillons avec ou sans (nano)cavités. Cependant, comme le montre la Figure VII.13$_a$ l'énergie utilisée est telle que, s'il n'y avait pas diffusion, la distribution de cobalt s'arrêterait au niveau de la bande de cavités. Enfin, un ion cobalt traverse toute la zone de nanocavité (zone I) avant d'atteindre la zone de cavités (zone II) et éventuellement la zone III à l'arrière de la bande de cavités. Pour mieux comprendre le rôle des différentes entités (cavité, nanocavité et dislocations interstitielles) sur les processus de germination-croissance des précipités au cours de l'implantation de cobalt, nous avons donc fait en sorte que chaque cobalt implanté ne puisse interagir qu'avec une seule de ces trois entités (Figure VII.13$_b$). Alors les nanocavités, les cavités ou les dislocations recevront la même quantité de cobalt. Pendant l'implantation, les ions Co^+ arrivent donc uniformément sur la tranche.

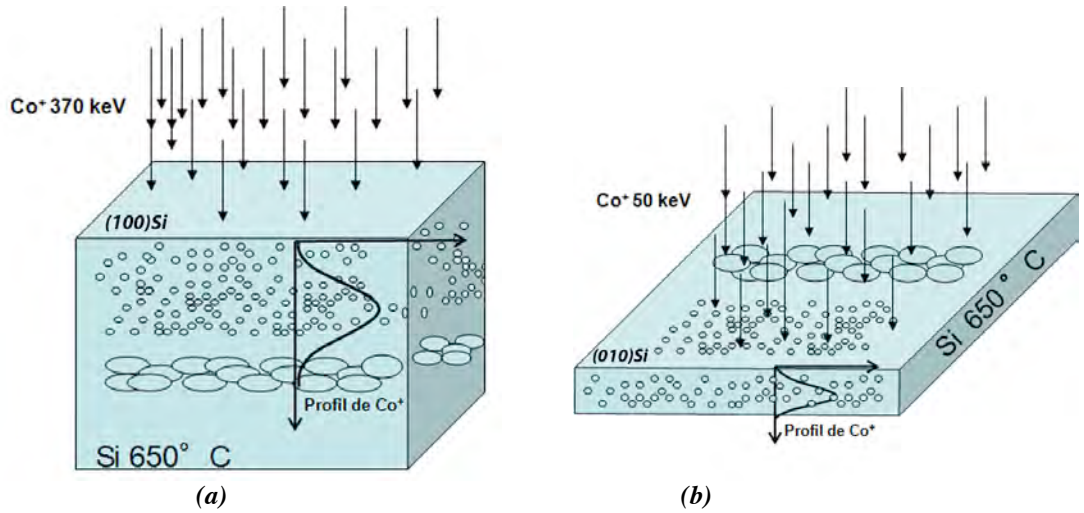


Figure VII.13 : *Les schémas pour les implantations des ions Co^+ (a) Hors situ (sur l'échantillon massif) (b) In situ (pour l'échantillon en coupe transverse de l'épaisseur ~80 nm) dans le Si avec des cavités.*

Nous avons mené des expériences d'implantation de Co^+, à une énergie de 50 keV, en MET in – situ sur des coupes transverses pré-amincies pour la microscopie électronique. Les coupes transverses utilisées sont similaires à celles utilisées pour l'analyse des (nanos)cavités et des défauts de type interstitiel (voir § V.3).

VII.3.1 Implantation de cobalt à basse dose (collaboration ANL)

Une première expérience a été menée en collaboration avec l'équipe de Mark Kirk sur l'IVEM facility à Argonne National Laboratory (Figure VII.14), grâce à une collaboration bilatérale ANL/CNRS.

Dans cette expérience, la coupe transverse utilisée avait un plan de base {110} et correspondait à un échantillon implanté He de 50 keV et ayant subi un recuit de 8' à 800°C (voir la Figure V.3 pour la

répartition des (nanos)cavités). L'énergie de 50 keV a été choisie de manière à ce que les ions Co s'arrêtent dans une lame mince de 80 à 100 nm, comme le montre les simulations TRIM (Figure VII.15),
Le faisceau d'ions cobalt de 50 keV arrivait avec un angle d'environ 20° par rapport à la normale de l'échantillon. Le flux était de 3.10^{11} Co.cm-^{2}.s^{-1} et la dose de 5.10^{13} Co/cm^{2}.

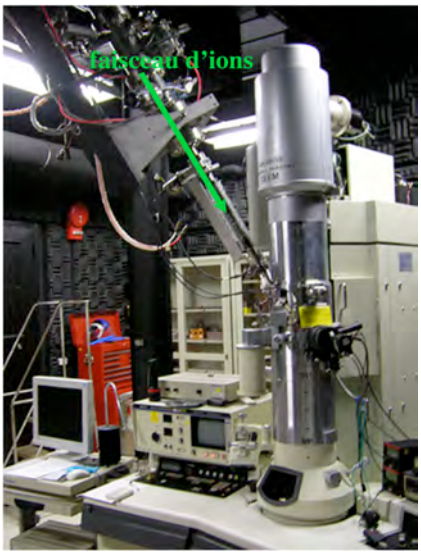


Figure VII.14 : *IVEM facility –ANL Argonne (US). Vue du microscope électronique Hitachi de 300 kV dans lequel arrive le faisceau d'ions (indiqué par une flèche verte), au niveau de l'objet avec un angle de 30° par rapport au faisceau d'électrons.*

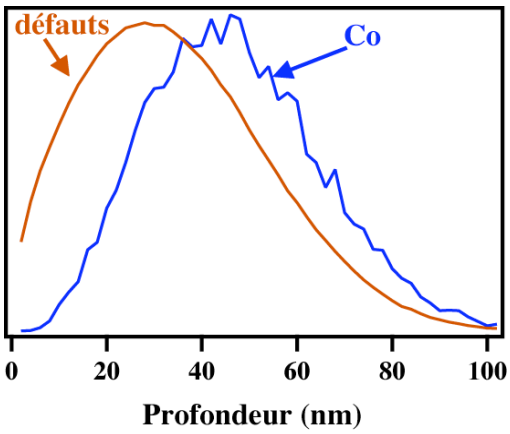


Figure VII.15 : *Simulations TRIM de la distribution en profondeur de l'arrêt des ions (courbe bleue) et des défauts créés (courbe orange) par des ions de 50 keV dans un film de silicium.*

La Figure VII.16 montre les précipités observés à l'avant de la bande de cavités (c'est à dire dans la zone I correspondant aux nanocavités). On n'observe aucun précipité dans la zone de cavités et à l'arrière de la bande. A cette dose, aucune dislocation provenant de l'implantation du cobalt n'est visible. Seules les dislocations de type « rod-like » sont visibles à l'arrière de la bande de cavités.

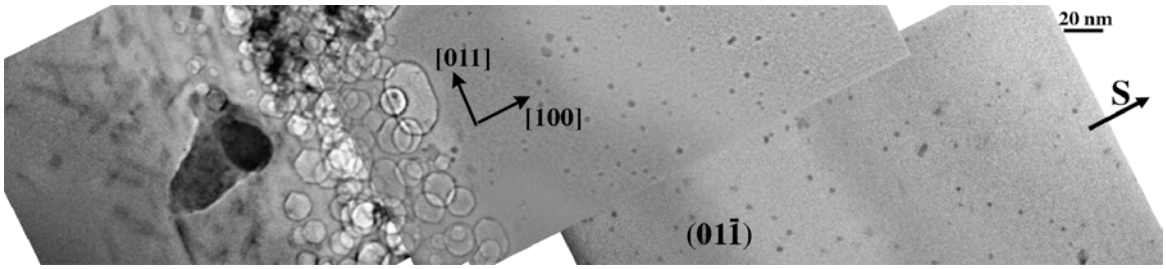


Figure VII.16 : *Champ clair dans le plan de base {110} montrant la formation de précipités de type A par implantation in-situ de cobalt (E=50 keV,dose= 5.10^{13} /cm^2) à 650°C dans un échantillon contenant des (nanos) cavités.*

Ces précipités ont une forme carrée, typique des précipités $CoSi_2$ de type A. La distribution des précipités en fonction de la distance au bord de la coupe transverse suit exactement la distribution des nanocavités restantes dans l'échantillon (Figure VII.17$_a$). Ce résultat montre que les précipités A sont favorisés par un environnement de nanocavités. Cependant une germination à partir de l'interface des nanocavités (peu importante vu la taille de 2 à 3nm des nanocavités) n'a pas pu être mise en évidence (Figure VII.18).

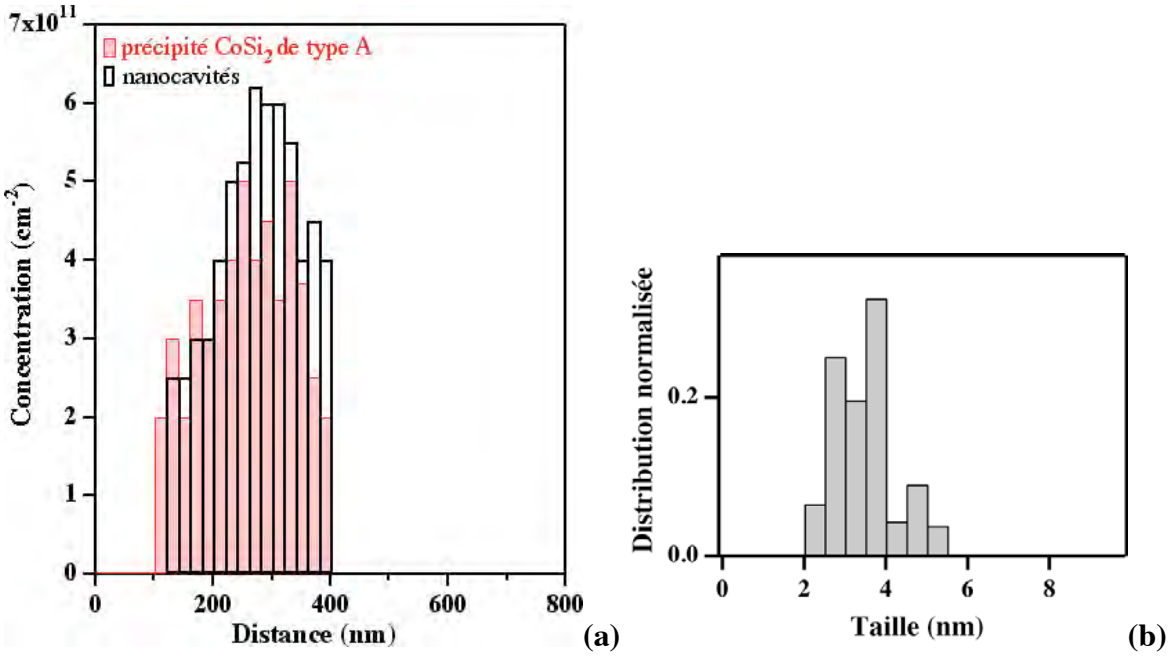


Figure VII.17 : *(a) Distribution des nanoprécipités de type A, en fonction de la distance au bord de l'échantillon (zone I). Comparaison avec la distribution des nanocavités dans cette zone ; (b) distribution en taille des nanoprécipités A.*

.

Il faut noter que, dû à un problème technique, le dernier cliché qui nous aurait permis d'observer les 100 nm partant du bord de la coupe transverse n'a pu être utilisé. Aussi la distribution donnée en Figure VII.17$_a$ pourrait être tronquée sur les derniers 100 nm. Cependant, si nous nous référons aux expériences dans les échantillons massifs, cette zone était dénudée sur 100 nm.

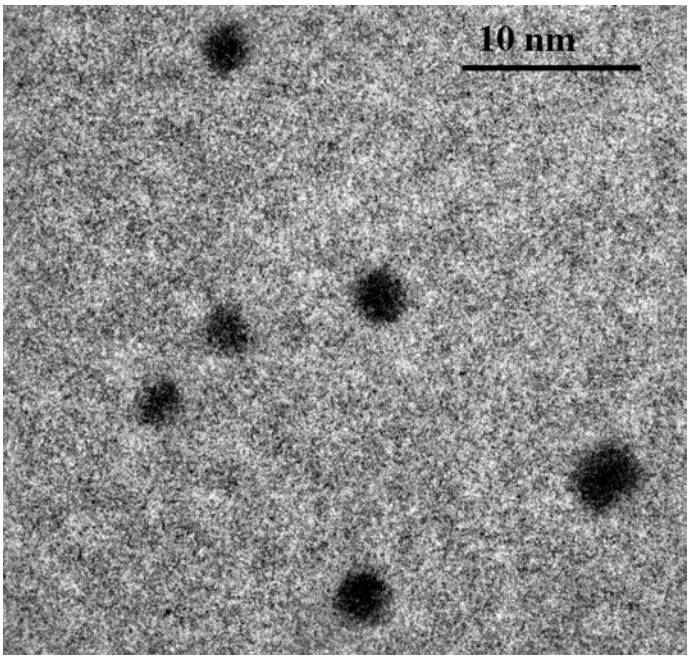


Figure VII.18: *Champ clair dans le plan de base {110}. Zoom sur quelques nanoprécipités A qui ne montre pas une relation évidente entre ces derniers et les interfaces des nanocavités.*

Comme la taille de ces nanoprécipités est entre 2 et 4 nm avec une large majorité située à un diamètre de l'ordre de 2 à 2,5 nm (Figure VII.17$_b$), si nous évaluons la quantité de cobalt dans les précipités, nous retrouvons plus de 80% des cobalt implantés. Or compte tenu des incertitudes sur tous les paramètres de l'évaluation, cette quantité est à 20-25% près, aussi nous pouvons considérer que la quasi-totalité des atomes Co implantés ont été capturés par les précipités de type A.

Cependant, comme la coupe transverse avait un plan de base {110} (plan directement obtenu par clivage avec un wafer de silicium de plan de base {100}), le plan $\{114\}^{Si}$ n'était pas accessible, aussi aucune observation des précipités de type B n'a pu être faite à ce stade de faible dose d'implantation où les précipités B ne sont visibles qu'en champ sombre.

VII.3.2 Implantation de cobalt à haute dose (Plateforme JANNuS)

Une deuxième expérience in-situ a été menée récemment lors de la mise en route de la plateforme JANNuS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanociences le Nucléaire et la Simulation) au CSNSM. Le faisceau d'ions cobalt de 50 keV arrive dans le microscope électronique TECNAI de 200kV avec un angle de 68°C par rapport à la verticale (Figure VII.19). Dans cette expérience, l'échantillon a été incliné de 68°C de manière à implanter l'échantillon perpendiculairement à son plan de base. Aucune observation en MET n'était donc possible au cours de l'implantation. Le flux d'ions fourni a été choisi similaire à celui obtenu à Argonne (soit 3. 10^{11} Co.cm-^{2}.s^{-1}). La dose d'implantation était de 5. 10^{14} Co/cm^2, soit d'un facteur 10 plus élevé que la dose obtenue à Argonne.

La coupe transverse utilisée avait été préparée avec un plan de base {210} et correspondait à un échantillon implanté He de 50 keV et ayant subi un recuit rapide de 30'' à 800°C (voir la Figure V.12$_a$ pour la répartition des (nano)cavités). Le plan de base de la coupe transverse a été choisi de manière à ce que les précipités de type A et de type B puissent être observés

(respectivement pour les plans $\{100\}^{Si}$ et $\{114\}^{Si}$). En fait, les plans $\{100\}^{Si}$ $\{110\}^{Si}$ et $\{114\}^{Si}$ sont observables dans un angle de 20° autour du plan $\{210\}^{Si}$.

Figure VII.19 : *Plateforme JANNuS –Orsay : MET en double faisceaux in-situ. Les arrivées d'ions sont fléchées en rouge. Les ions ≥MeV sont fournis par l'accélérateur ARAMIS. Les ions de moyenne énergie (seuls utilisés dans cette expérience) sont obtenus à partir de l'implanteur IRMA.*

Comme l'expérience à basse dose, le champ clair dans le plan de base $\{110\}^{Si}$ après implantation in situ montre la présence de précipités probablement de type A dans la zone I des nanocavités (Figure VII.20).

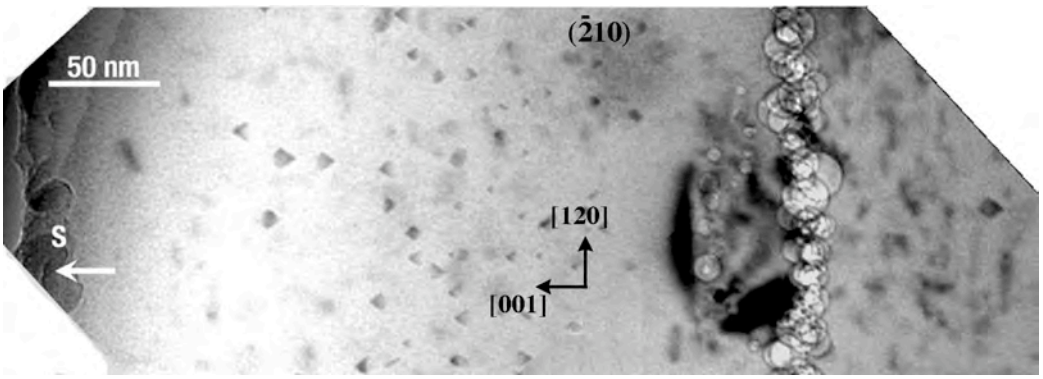
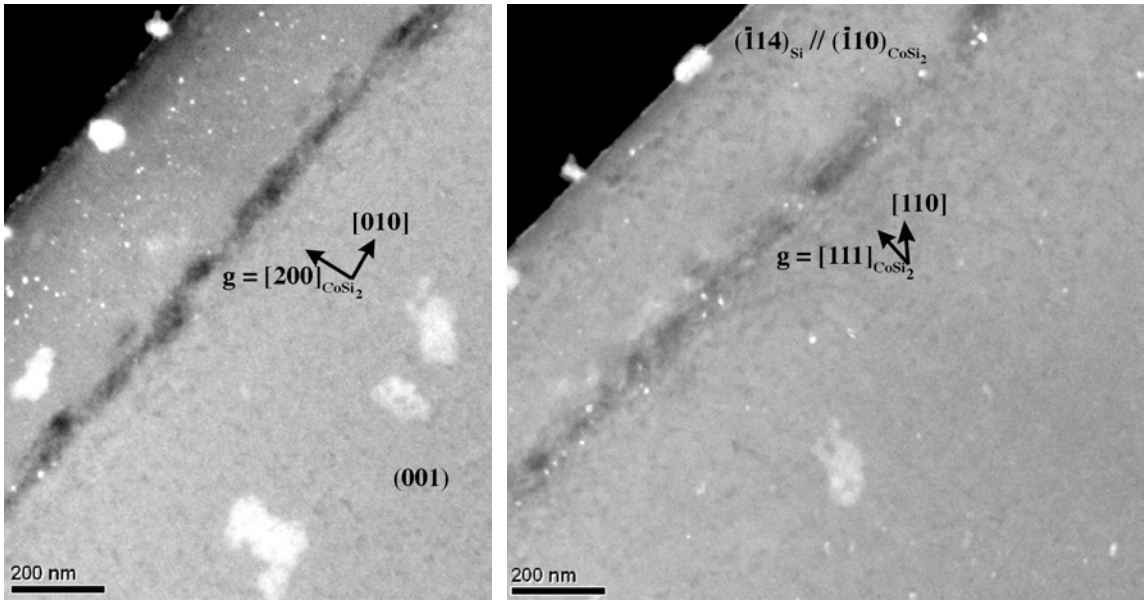


Figure VII.20 : *Champ clair dans le plan de base $\{210\}^{Si}$ montrant la formation de nanoprécipités $CoSi_2$ de type A dans la zone de nanocavités par implantation de cobalt de 50 keV, à une dose de 5.10^{14} ions/cm^2 à 650°C . Il est à noter que la projection de ces précipités dans le plan {210} n'est pas carrée comme dans le plan {100}.*

A l'arrière des cavités, des dislocations qui sont dues aux implantations de He^+ et de Co^+ sont été également visibles.
Des observations ont été faites en champ sombre dans les plans $\{100\}^{Si}$ et $\{114\}^{Si}$ avec les vecteurs de diffraction appropriés pour visualiser respectivement les précipités de type A et de type B confirme la nature des précipités (Figures VII.21 et VII.22). Comme le montre les vues générales (Figure VII.21), les 2 types de précipités sont présents. Leur répartition se rapproche de celle obtenue pour les implantations de Cobalt dans un échantillon massif (voir § VII.1.2). C'est à dire que les précipités de type A se situent presque uniquement dans la zone I (zone des nanocavités à l'avant de la bande de cavités), alors que les précipités de type B sont en majorité dans la bande de cavités (zone II). La différence avec les résultats de l'implantation dans les échantillons massifs est que ces précipités B sont aussi visibles, quoique en faible proportion, dans la zone I et surtout dans la zone III (au delà de 600 à 700 nm du bord de la coupe transverse).



(a) *(b)*

Figure VII.21 : *Vues générales en champ sombre montrant la formation des nanoprécipités $CoSi_2$ (a) de type A (g_{200} dans l'axe de zone $<100>^{Si}$ // $<100>^{CoSi_2}$) en majorité dans la zone I (b) de type B (g_{111} dans l'axe de zone $<411>^{Si}$ // $<011>^{CoSi_2}$) en majorité dans la bande de cavités (zone II).*

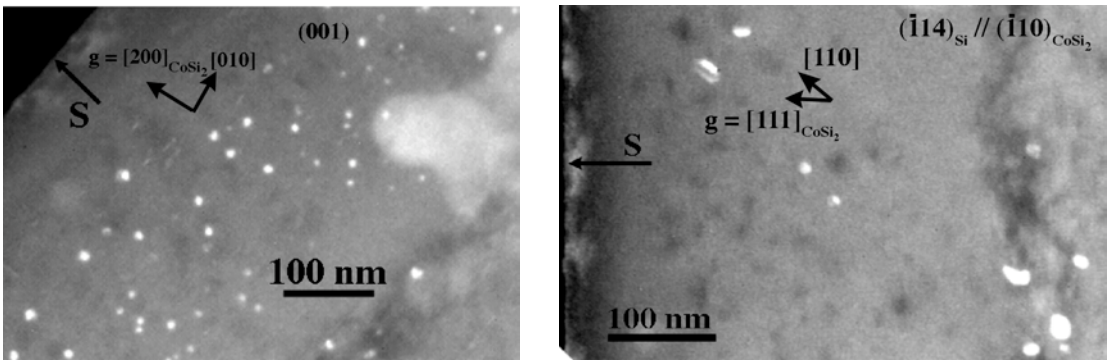


Figure VII.22 : *Implantation de cobalt de 50 keV, à une dose de 5.10^{14} ions/cm² à 650°C. Champ sombre (a) g_{200} dans l'axe de zone $<100>^{Si}$ // $<100>^{CoSi_2}$ qui montre la forme typique des précipités A projetés dans le plan {100} (b) g_{111} dans l'axe de zone $<411>^{Si}$ // $<011>^{CoSi_2}$ montrant la présence des précipités B dans la zone 1.*

Les distributions des précipités des 2 types en fonction de la distance au bord de la coupe transverse (Figure VII.23$_a$) :

(i) Confirme que les nanoprécipités de type A sont presque entièrement formés dans la zone I des nanocavités, et qu'il y a une zone dénudée d'environ 100 nm à partir du bord de la coupe transverse.

(ii) Montre que les précipités de type B ont une concentration très faible dans les zone I et III mais ont une concentration équivalente dans la zone II des cavités de 380 à 480 nm) et à partir de 700 nm (début de la zone qui correspond à un échantillon de silicium sans traitement préalable). Rappelons que dans cette dernière zone des dislocations sont présentes comme dans un échantillon normal.

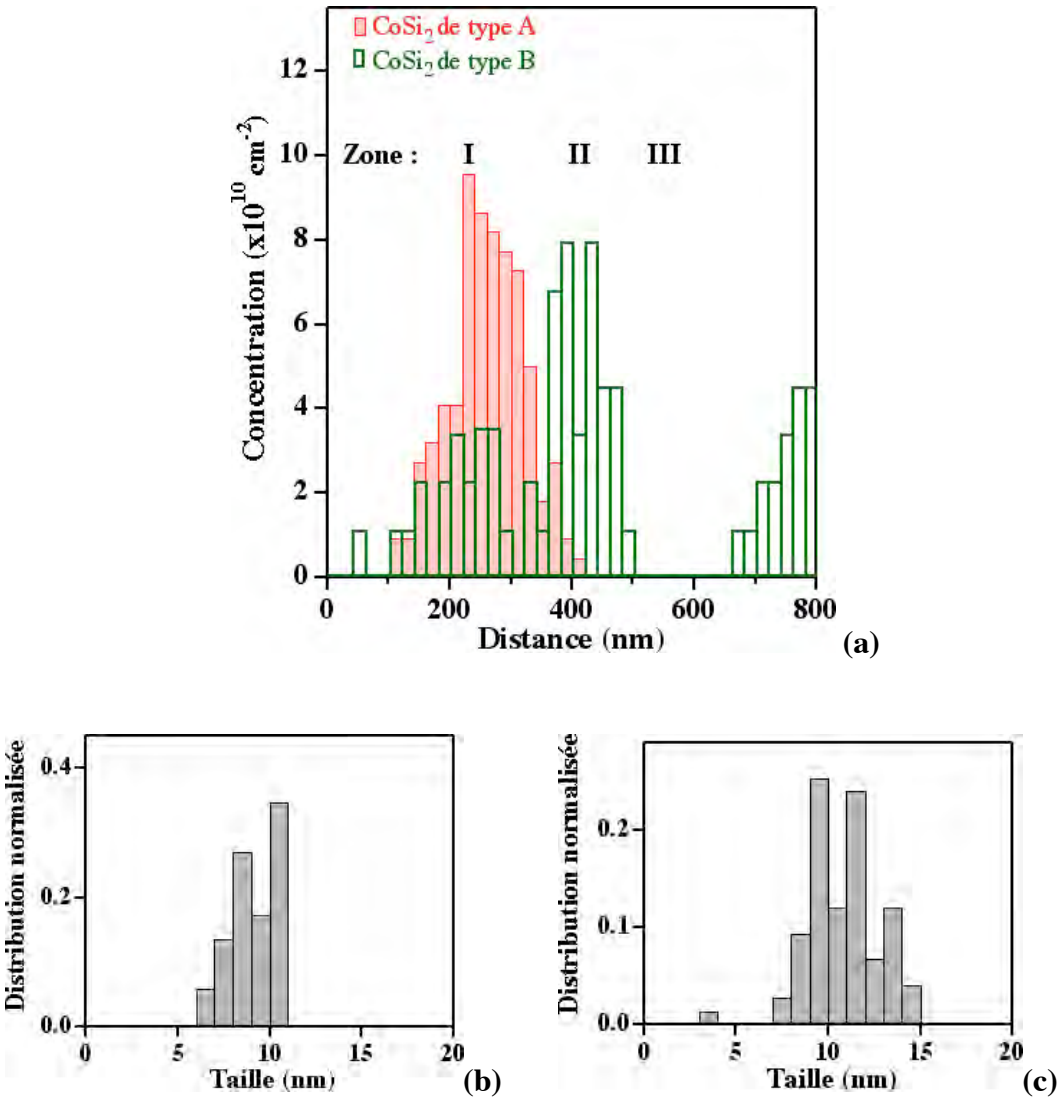


Figure VII.23 : *Implantation de 5.10^{14} Co/cm^2 à 650°C. (a) Distributions des précipités A et B en fonction de la distance au bord de la coupe transverse. On voit qu'elle dépend de la nature de la zone implantée : nanocavités en zone I, cavités en zone II, dislocations interstitielles et nanocavités en zone III, et rien à partir de 700 nm. (b) Distribution en taille des nanoprécipités de type A ; (c) distribution en taille des nanoprécipités de type B.*

Nous obtenons des distributions en taille (Figure VII.23$_b$) pour les précipités A (zone I) qui varient de 6 à 11 nm avec une majorité dans les plus grandes tailles (moyenne 9 nm). Pour les précipités B, la distribution en taille entre 9 et 16 nm (moyenne 13 nm) est pratiquement constante

en zones II et III. Par contre, les précipités B < 5 nm, sont tous dans la zone I et n'ont été observés qu'en très faible concentration et uniquement dans cette expérience à haute dose.
Si nous excluons les précipités B de la zone I, nous voyons que nous avons une séparation en taille entre les précipité A et B, comme il avait déjà été observé pour les implantations dans un échantillon massif (voir § VII.2.2.2 , Figure VII.10).

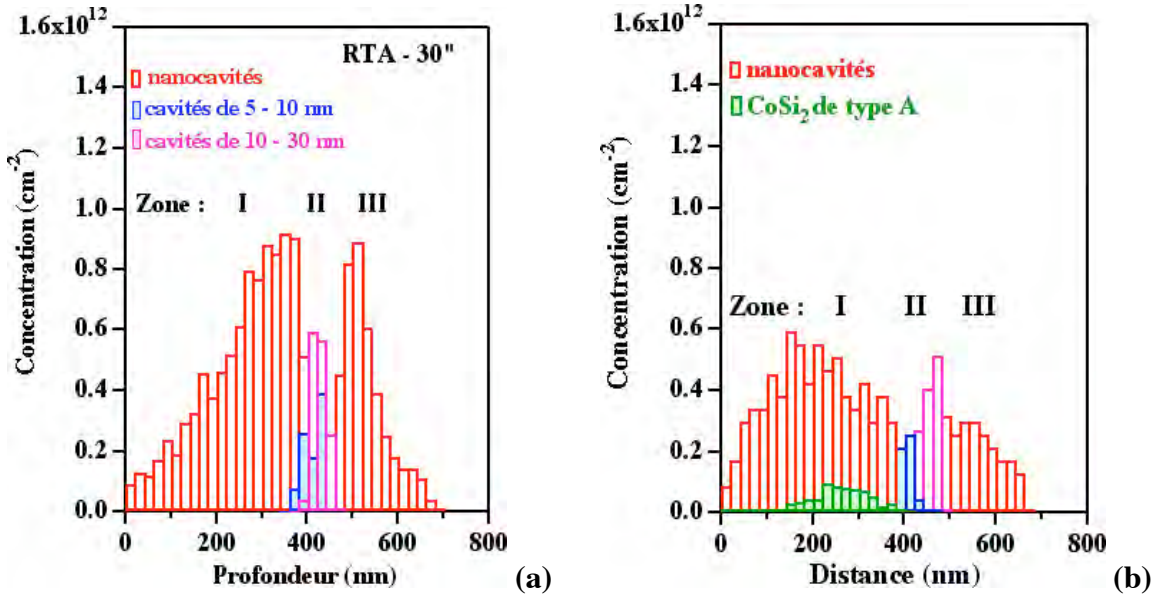


Figure VII.24 : *Evolution de l'ensemble des (nano)cavités au cours de l'implantation de cobalt à 650°C. (a) avant implantation ; (b) après une implantation de 5.10^{14} Co/cm^2. La distribution des précipités de type A observés en zone I a aussi été reportée. La distance au bord de la coupe transverse correspond, bien sûr, à la profondeur dans l'échantillon massif avant amincissement*

La Figure VII.24 compare l'évolution de l'ensemble des (nano)cavités, notamment dans la zone I, avec la formation des nanoprécipités de type A. Les nanocavités se re-répartissent après implantation (Figure VII.24$_b$), mais les précipités A sont beaucoup moins nombreux que les nanocavités restantes.
Nous avons évalué le pourcentage d'atomes de cobalt restant dans tous les précipités pour chacune des trois zones. En tenant compte du niveau d'incertitude, nous pouvons considérer que les cobalts ont bien été piégés en majorité dans les précipités.

VII.3.3 Comparaison avec une implantation in-situ dans Si sans pré-traitement (Collaboration ANL)

Ces résultats peuvent être en partie comparés à ceux obtenus dans du silicium n'ayant pas subi de pré-traitement et implanté à 650°C avec des ions cobalt de 50 keV au même flux de $3.\ 10^{11}.\ cm^{-2}.s^{-1}$. Les zones observées > 80 nm, sont comparables aux zones d'observations des coupes transverses. Nous avons donc dans les deux cas une implantation d'un échantillon mince (>80-100 nm) et observé en vue plane. Dans ce cas, les analyses des 2 types de précipités sont faites exactement dans la même zone de l'échantillon (Figure VII.25).
- Une étude en fonction de la dose, en accord avec les nombreuses études faites par l'équipe, dans

ce domaine, dans cette gamme de flux, la concentration en précipités visibles en MET conventionnelle est à saturation dès les premières doses. Aussi, il n'a pas été noté de variation de densité entre la dose la plus basse utilisée (ici ~10^{14} Co/cm^2) jusqu'à une dose de 8. 10^{14} Co/cm^2. Par contre, la taille des précipités augmente avec le temps d'implantation, ce qui est logique puisque à cette température d'implantation, tous les atomes de Cobalt se retrouvent dans les précipités.
- Pour une dose de 6.10^{14} Co/cm^2, nous observons 95% de précipités B (concentration d'environ 3.10^{10} /cm^2 et taille moyenne de 16 nm) et 5% de précipités A (concentration moyenne de 3.10^9 /cm^2 et taille moyenne de 10 nm). Cette configuration est homogène sur toutes les plages observées. Comme pour les autres expériences in-situ, aux incertitudes près, nous retrouvons les cobalts implantés dans l'ensemble des précipités.

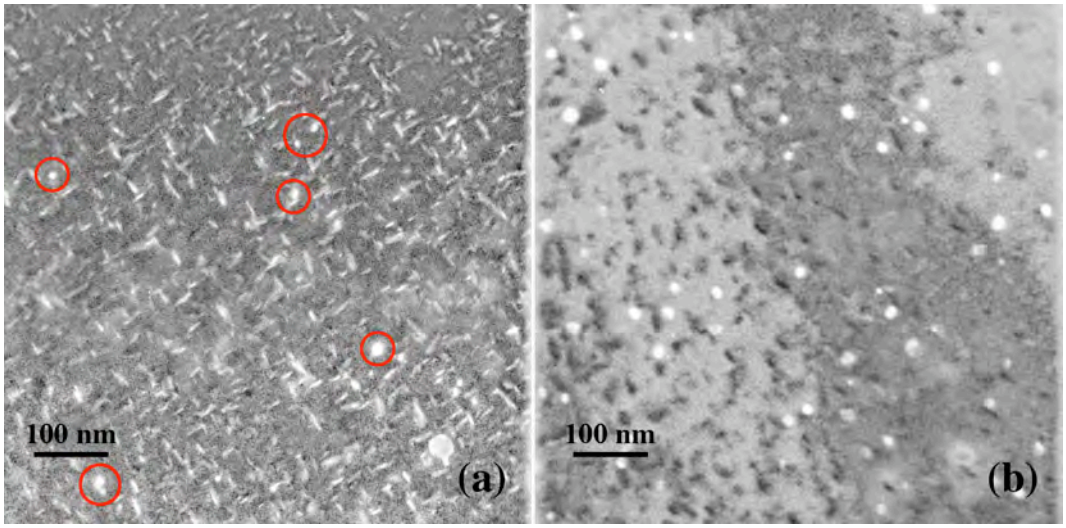


Figure VII.25 : *Nanoprécipités de $CoSi_2$ observés dans du silicium de fusion de zone, peu dopé et n'ayant subi aucun pré traitement avant implantation à 650°C avec du cobalt de 50 keV (flux 3.10^{11}.cm^2.s^{-1}, dose 6. 10^{14}/cm^2). Champ sombre (a) précipités A, visualisés dans le plan $\{100\}^{Si}$ // $\{100\}>^{CoSi2}$, avec g_{200} – Les précipités ont été soulignés par un cercle rouge – On aperçoit les dislocations qui diffractent dans cette direction et qui perturbent l'analyse ; (b) précipités B, visualisés dans le plan $\{114\}^{Si}$ // $\{110\}>^{CoSi2}$ avec g_{111}.*

Ces résultats font partie des travaux décrits dans [Ruault et al. 2008] où le silicium utilisé était du fusion de zone faiblement dopé (~6.10^{12}/cm^3). D'autre part, il a été montré que, le rapport des concentrations entre A et B restant toujours <10%, la densité des précipités augmentait d'un facteur de 2 à 3 quand on utilisait des échantillons Czochralski dopés à ~10 ^{14} P/cm^3 [Ruault et al. 2005] : ce qui est le cas dans les études menées dans le cadre de cette thèse.

Aussi nous retiendrons simplement ici :

(i) le rapport d'1 sur 10 trouvé dans tous les cas d'un silicium ne contenant pas de (nano)cavités. C'est aussi le rapport observé dans le cas d'implantation à 370 keV d'un échantillon massif (§VII.2).

(ii) la saturation de la concentration des précipités qui ne varie pas avec la dose

Si nous récapitulons les points essentiels obtenus pour les implantations dans des films minces présentant, avant implantation de cobalt, des bandes avec des systèmes différents

- zone I : bande ~ 380 nm de large avec seulement des nanocavités de 2 à 3 nm)
- zone II : bande ~120 nm de large contenant des cavités de 6 à 40 nm
- zone III : bande ~ 200 nm de large contenant à la fois des dislocations interstitielles et des nanocavités

- à l'arrière on retrouve du silicium qui devrait ressembler au silicium sans pré-traitement. Cette zone est cependant difficile à analyser quantitativement, (notamment pour les précipités de type A) car, l'épaisseur de l'échantillon augmente progressivement quand on s'éloigne du bord de la coupe transverse.

Les principales différences entre l'échantillon sans pré-traitement et l'échantillon avec des (nano)cavités sont :

(i) dans la zone I : la diminution très importante des précipités de type B et l'augmentation substantielle des précipités de type A (Figures VII.23$_a$).

(ii) dans la zone I, diminution de la concentration des précipités de type A avec la dose d'implantation de cobalt

(iii) dans les zones II et III: l'absence totale de précipités de type A

(iv) dans la zone II au centre de la bande de cavités, concentration la plus importante pour les précipités de type B.

(v) dans la zone III : absence de précipités B jusqu'à 700 nm puis remontée importante de leur concentration à partir de 700 nm (les mesures deviennent difficile dans cette zone).

Les différences (i), (iii) et (iv) sont similaires à celles observés dans les échantillons massifs. La différence (ii) ne pouvant être contrôlée pour ces derniers puisqu'une seule dose a été effectuée.

VII.4. Synthèse sur les disiliciures de cobalt

* En zone I : durant son parcours dans l'échantillon massif, le cobalt traverse en premier la zone I et dans les 2 cas de figures le cobalt arrive donc de manière identique en zone I. Il est donc normal de trouver des résultats similaires.

(i) les nanocavités inhibent en grande partie la formation des précipités de type B (le rapport des fractions volumiques entre les précipités B et A est de 3% à 5.10^{14} /cm^2, résultat identique à celui obtenu dans l'échantillon massif (Figures VII.10 et VII.11)

(ii) La distribution de la concentration des précipités de type A, suit celle des nanocavités présentes avant l'implantation de cobalt. Ceci, alors que la concentration des nanoprécipités est nettement plus basse que celle des nanocavités

(iii) D'un autre côté, les nanocavités varient peu en concentration moyenne et en taille par rapport à la distribution de départ (par exemple de ~ 6.10^{11} à ~ 4.10^{11}/cm^2 à 5 .10 ^{14} Co/cm^2 ou à 2.10^{15} Co/cm^2), elles s'homogénéisent plutôt en concentration

(iv) Dans le cas des implantations sur une coupe transverse, la taille des précipités de type A augmente de ~ 2.5 nm à 5.10^{13} Co/cm^2 jusqu'à ~ 9 nm à 5.10^{14} Co/cm^2. Par contre leur concentration de ~ 3,5 10^{11}/cm^2 à 5.10^{13} Co/cm^2 diminue jusqu'à environ 7.10^{10} à 5.10^{14} Co/cm^2. Il semblerait donc qu'il y ait un réarrangement au sein des précipités A. Du fait que nous n'avons étudié qu'une seule dose dans les échantillons massifs, ce point n'a pu être contrôlé.

(v) Les dislocations de type interstitiel présentes dans les échantillons sans cavités dès 40 nm d'épaisseur (résultat bien établi antérieurement par l'équipe [Ruault et al. 2008]) ont complètement disparues de la zone 1 en présence de nanocavités.

Les points (i) à (iii) ensemble semblent indiquer que ***l'influence des nanocavités sur l'évolution des nanoprécipités n'est pas due à une action directe, telle qu'une attirance des atomes de Co à l'interface nanocavité/Si, mais plutôt à un contexte environnemental qui est d'autant plus puissant que la concentration locale en nanocavités est importante.***
Le point (v) montre que les défauts lacunaires créés par les ions cobalt sur leur parcours, s'annihilent en grande partie avec les défauts ponctuels ou petit amas (≤ 1.5 nm) de type interstitiel. Comme les nanocavités sont aussi des puits pour les lacunes, il ne doit pas y avoir de lacunes disponibles localement et temporellement dans cette région.
Or il a été mis en évidence, par une combinaison d'expériences et de calculs multi-échelle, que les nanoprécipités de type B avaient besoin de lacunes pendant la croissance [Ruault et al. 2008].
Dans un échantillon vierge de nanocavités, la faible proportion de précipités A créés par rapport aux B (alors que ce sont les précipités A qui sont le plus stables thermodynamiquement) a pu être expliqué grâce à une série d'expériences. En effet, les précipités A mettent plus longtemps à former leur germe que les précipités B. Au cours de leur parcours les ions créés des défauts et si aucune autre perturbation extérieure ne vient changer la proportion des défauts créés, les germes B ont assez de lacunes dans le réseau pour leur croissance. Ceci provoque un déséquilibre des précipités A par rapport aux précipités B [Ruault et al. 2008]. Donc le manque de lacunes dans l'environnement autour des nanocavités empêche les premiers germes de précipités B de croître. A l'inverse, les précipités A germés n'ont pas spécifiquement besoin de lacunes pour leur croissance. Donc tous les germes A formés pourront croitre. Aussi la balance des B par rapport aux A pourra s'inverser. ***La faible concentration de précipités B dans la zone I ainsi que l'accroissement significatif de la concentration des précipités A, confirme expérimentalement le rôle primordial des lacunes dans la croissance des nanoprécipités de type B et montre que, l'environnement des nanocavités, pauvre en lacunes, peut d'une manière simple expliquer la croissance des précipités de type A dans cette région.***

Pour le point (iv), plusieurs mécanismes peuvent entrainer une nette diminution en concentration des précipités A quand la dose d'implantation augmente (notamment la diffusion, coalescence) mais nous n'avons actuellement pas assez d'éléments pour déterminer le mécanisme prédominant. Il faut rappeler cependant que ce phénomène n'a jamais été observé dans les échantillons sans nanocavités.

* <u>En zone II</u> : Ici, dans le cas de l'implantation en vue plane, les ions s'implantent sur toute la zone II alors que, pour l'implantation dans le massif la zone II se trouve sur la fin de la courbe théorique de la distribution d'arrêt des ions. Cependant les résultats dans l'échantillon massif sans cavité montre que le Cobalt est présent dans l'échantillon jusqu'à des profondeurs ~ 800 nm (correspondant à la fin de la zone III).

(i) les précipités de type B sont pratiquement les seuls visibles dans cette zone et la plus forte concentration est au centre de la bande (~7-8 10^{10}/cm^2) avec des tailles moyennes de 13 à 15 nm, que ce soit sur l'échantillon mince (expérience in-situ) à 5.10^{14} Co/cm^2 ou dans le massif à 2.10^{15} Co/cm^2.
(ii) Ces précipités ont une forme qui suggèrent une interaction entre les interfaces des cavités et les précipités de type B.
(iii) les cavités semblent peu évoluer dans cette zone.
(iv) Dans l'échantillon massif les précipités de type B se cantonnent dans la zone ~ 380 à 450 nm et leur concentration dans cette région représente seulement 10% de celle obtenue dans l'échantillon sans cavité. Par contre en vue plane (in-situ), cette concentration est du même ordre de grandeur avec ou sans cavité.
(v) Des dislocations dues à l'implantation des ions cobalt apparaissent juste à l'avant de la bande de cavités et se prolongent en zone III

Cette différence peut être due à la formation à l'avant, des précipités de type A qui piègent les cobalts au début de leur parcours. Dans le cas de la vue plane, le même nombre d'ions sera disponible pour former des nanoprécipités que ce soit avec ou sans cavités. Il faut se rappeler que sans cavité presque la totalité des atomes de cobalt sont utilisés pour former les précipités. Ce qui amène à montrer que ***les précipités de type B ne sont pas défavorisés par la présence des cavités > 5 nm.***

D'après l'évolution de la zone I, s'il n'y avait pas d'autres facteurs, les cavités étant des pièges pour les défauts, les précipités de type B n'auraient pas la possibilité de croitre. Les points (ii) et (iv) donnent une première indication. Les cavités de grandes tailles sont d'excellents pièges pour les ions métalliques aussi bien que pour les lacunes (voir chapitre II, § II.2).
Nos résultats dans cette zone nous amène à émettre l'hypothèse que pour des cavités suffisamment grandes, la force de piège de leurs interfaces est suffisante pour fixer quelques ions Co à l'interface. Ce phénomène entrainerait la formation d'un germe à l'interface de la cavité qui pourrait croitre dans cet environnement fortement perturbé qu'est la bande de cavités.
Cette hypothèse nous amène à déduire, ***qu'à l'inverse des précipités de type A, les précipités de type B sont directement associés aux interfaces des cavités.***
Cette hypothèse entraine que ***les nanocavités (zone I) ne doivent pas avoir une force de piège suffisante pour les atomes de cobalt. Il ne faut pas oublier que leurs surfaces disponibles sont très faibles.*** D'autre part l'hélium qui est encore présent dans ces nanocavités (voir chapitre VI) doit entrainer une forte pression à l'intérieur de cavités comme l'ont montré [Taverna et al. 2008]. Cette pression créée une tension autour de la nanocavité, défavorable à un piégeage d'atomes de Co, même au niveau externe des interfaces.

L'apparition de dislocations de type interstitiel à partir de cette zone, montre un déséquilibre du piégeage entre les lacunes et les interstitiels. Les interstitiels en excès se regroupent en dislocations.

* En zone III : Comme dans la zone II, en vue plane tous les ions s'implantent. Par contre pour l'échantillon massif, il n'y a aucun ion implanté dans cette région Ils ne peuvent donc être présents que par diffusion à partir de la zone II. Or, seulement une faible concentration de précipités B est visible (jusqu'à ~ 800 nm) dans l'échantillon massif sans cavité. L'absence de précipités dans l'échantillon massif avec cavités pourrait s'expliquer logiquement dans cette expérience.

En dehors de ce constat :

(ii) On note l'absence de précipité A aussi bien que B alors que c'est une zone relativement riche en nanocavités.
(i) La présence de dislocations interstitielles aussi bien dans l'échantillon massif que dans la vue plane avec cavités confirme la très grande mobilité des auto-interstitiels qui migrent bien au delà du lieu de leur formation.
(iii) A partir de 700 nm, épaisseur correspondant à la fin des nanocavités et des dislocations de type « rod -like », les précipités de type B réapparaissent. À partir de cette distance du bord de la coupe transverse, l'échantillon est « normal » c'est à dire comme un échantillon n'ayant subi aucun traitement préalable. Aussi la présence de dislocations créées par l'implantation de cobalt et de précipités B est tout à fait logique.

L'absence des précipités de type B reliée à la présence de nanocavités confirme la ***nécessité d'un environnement source de lacunes. La présence des dislocations interstitielles, qui a déjà été montré inhibitrice pour la formation des précipités de type A [Ruault et al. 2008] peut expliquer l'absence de précipités de type A dans la zone III (de 500 à 700 nm).***

VII.5. Conclusion

- La présence de nanocavités dans un échantillon de silicium, en l'absence de tout autre défauts avant implantation permet de favoriser indirectement la croissance de précipités de type A, en appauvrissant son environnement en lacunes et donc d'empêcher la croissance des précipités de type B. Cet appauvrissement se fait probablement en deux temps : premièrement un confinement des lacunes dans la zone riche en nanocavités qui jouent un rôle de piège. Ceci permet de recombiner ces lacunes avec les complexes interstitiels créés dans leur voisinage avant que le reste de ces lacunes soient toutes piégées par les nanocavités. La re-répartition de ces nanocavités pouvant s'expliquer par une mobilité de ces dernières, induite par l'implantation de cobalt.
- Les interfaces de cavités > 5 nm sont des pièges assez forts pour les atomes de cobalt qui peuvent s'accrocher à la paroi externe de l'interface et former immédiatement des germes de précipités de disiliciures de type B. L'apport de lacunes pour la croissance de ces précipités peut-être trouvé dans la zone perturbée de cette bande dense de cavités. Les intersitiels non piégés par les cavités peuvent soit se piéger sur les dislocations de type « rod-like » ou se regrouper pour former des dislocations.
- Il a déjà été montré que des ensembles de dislocations de type interstitiel défavorisaient la formation de précipités de disiliciures de type A [Ruault et al. 2008].

CONCLUSION

Ce travail expérimental, présente : (i) une étude détaillée de la synthèse des cavités-nanocavités qui a permis de définir les conditions optimum d'implantation/recuit pour synthétiser une bande de nanocavités homogène et proche de la surface. (ii) une première approche du rôle des surfaces libres de ces nanocavités dans la germination-croissance des précipités de siliciures au cours de l'mplantation d'ions Co et Ni

- L'étude détaillée de la synthèse des cavités-nanocavités établit les mécanismes prépondérants de leur croissance. Nous avons montré que deux mécanismes, dont l'intensité relative est fonction du taux d'exodiffusion d'hélium, étaient à l'œuvre :

Dans les premières 30 '', la formation des cavités au pic de concentration des nanobulles et l'absence d'évolution des nanobulles hors du pic, indiquent que la migration coalescence domine au maximum de la distribution d'hélium.

Par la suite, l'évolution croissante avec le temps de la déplétion de nanocavités au voisinage des cavités, d'une part a été relié aux taux d'He exodiffusé, et d'autre part indique qu'un murissement d'Ostwald prend place entre les nanocavités et les cavités. Effet d'autant plus visible que le taux d'He exodiffusé est élevé.

- A partir de cette étude nous avons pu optimiser les conditions expérimentale (énergie d'implantation, temps de recuit) pour que la distribution des nanocavités soit homogène dan une bande assez large et proche de la surface.

- En utilisant ce système, nous avons étudier la synthèse de siliciures métalliques par implantation de Co en présence de nanocavités.
Nos résultats ont permis de confirmer le rôle prépondérant des lacunes dans la croissance des précipités semi-cohérents. Ce rôle, prédit par les modélisations, n'avait pas été clairement démontré.
Ce résultat présente potentiellement un intérêt pour les applications en microélectronique, où l'utilisation principale de ce disiliciure concerne la réalisation d'interconnections via la formation de couche enterrées. La formation d'interfaces semi-cohérentes, qui est prépondérante lors de la synthèse de ces couches, dégrade considérablement les propriétés de conduction et nécessite un recuit à haute température (1100°C) pour guérir les macles et obtenir une épitaxie parfaite. Cette opération est incompatible avec de nombreux process.
En bloquant la croissance des précipités semi-cohérents dès les premiers stades, notre approche conduit à la croissance de précipités parfaitement épitaxiés dans la zone de nanocavités et supprime donc l'étape de recuit à 1100°C.

Notre objectif initial, c'est à dire l'utilisation des surfaces libres des nanocavités pour localiser la croissance, n'a pas été observé pour ces siliciures. Par contre dans les deux cas, ce sont les cavités de plus grande taille qui favorise la croissance des précipité semi-cohérents .

Perspectives :

- Nous avons vu que le contrôle aussi bien spatial que temporel de la formation des défauts , peut être à l'origine de la formation de nanostructures contrôlées. L'ingénierie des défauts pourra notamment être utilisée pour contrôler la croissance des siliciures via les nanocavités, comme nous le montrons ici dans cette première approche.

- Nous avons mis en évidence que pour nos conditions expérimentales (recuit 800°C, 30'') les nanocavités, notamment, contenaient de l'hélium en proportion non négligeable. Aussi, l'étape suivante est d'étendre l'étude à d'autres éléments dont on connaît le comportement (Ni, Cu Au, Ag) de manière a appréhender notamment le rôle du taux résiduel d'hélium dans les (nano)cavités . Taux que l'on sait varier en modifiant les conditions de recuit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[**Aalberts et al. 1962**] J.H. Aalberts and M.L. Verheijke, App. Phys. Lett. 1, 19, (1962).

[**Alatalo et al. 1992**] M. Alatalo, M.J. Puska, and R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 46, 12806 (1992).

[**Allen, 1993**] W.R. Allen, Mater. Res. Soc. Sym. Proc., 1993. 279 : p. 433.

[**Ardell 1972**] A.J. Ardell, Acta. Meta. 20, pp. 61, 1972.

[**Bakhadyrkhanov et al. 1976**] M.K. Bakhadyrkhanov, S. Zainobidinov, A.T. Teshabaerand M.A. Khodzhaera. Sov. Phys. Semicond. 10, 593, (1976).

[**Beaufort et al. 2000**] M.-F. Beaufort, E. Oliviero, H. Garem, S. Godey, E. Ntsoenzok, C. Blanchard, J.F. Barbot, Philosophical Magazine B. 2000. p. 1975 – 1985.

[**Becke 1993**] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).

[**Beenakker et al. 1985**] C.W.J. Beenakker and John Ross, J. Chem. Phys. 83 (9), 1985.
[Benton et al. 1997] J.L. Benton, S. Libertino, P. Kringoi, D.J. Eaglesham, J.M. Poate and S. coffa, J. Appl. Phys. 82, 120 (1997).

[**Bennet et al. 1992**] P. A. Bennett, M. Copel, D. Cahill, J. Falta and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 69, 1224 – 1227 (1992).

[**Bernas et al. 1992**] H. Bernas, M.-O. Ruault, P. Zheng, , In « Crucial issues in semiconductor materials and processing technologies » Coffa et al. Eds (Kluver Academic Publishers-Netherlands), (1992) pp. 459-464

[**Blöchl et al. 1993**] Peter E. Blöchl, Enrico Smargiassi, R. Car, D.B. Laks, W. Andreoni, S.T. Pantelides, First principles calculations of self-diffusion constants in silicon. Phys. Rev. Lett., 70(16), 2435 (1993).

[**Bonafos 1996**] C. Bonafos, Thèse Toulouse III, 1996.

[**Bonafos 1998**] C. Bonafos, A. Claverie, D. Mathiot : J. Appl. Phys. 83 No 6, 3008-3017 (1998).

[**Bonzel 1967**] H.P. Bonzel phys. Stat. Sol. 20, 493, (1967).

[**Borodin 1994**] V.A. Borodin Physica A 211 (1994) 279.

[**Borodin et al. 1997**] V.A. Borodin, K.H. Heinig, and S. Reiss Phys. Rev. B 56 (9) (1997) 5332.

[**Borodin et al. 2005**] V.A. Borodin, M.O. Ruault, M.G. Ganchenkova, and F. Fortuna, Solid State Phenom. 108 -109, 133 (2005).

[**Bouayadi 2003**] R. EL BOUAYADI, thèse de l'Université d'Aix –Marseille III, 2003.

[**Bourret 1987**] Bourret A, Proc. Microsc. Semicond. Mater. Conf. Oxford (1987).

[**Bourgoin et al. 1972**] J.C Bourgoin and J.W. Corbett, A new mechanism for interstitial migration, Phys. Lett. A, 38 (2), 135 (1972).

[**Burton et al. 1985**] B. Burton, M.V. Speight, Phil. Mag., A 53 (1985) 385.

[**Brac et al. 00**] H. Bracht, Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon, MRS Bulletin, 25(6), 22 (2000).

[**Brac et al. 98**] H. Bracht, E.E. Haller and R. Clark – Phelps, Silicon self-diffusion in isotope heterostructures, Phys. Rev. Lett., 81 (2), 393 (1998).

[**Bracht et al. 1994**] H. Bracht, N.A. Stolwijk and H. Mehrer. Semiconductor Silicon. In W. Bergholz H.R. Huff and K. sumino, editors, Electrochemical Society, pennington, NJ, 1994, page 593 (1994).

[**Bruno 2006**] E. Bruno, thèse, Univesité de Catania, Italie, 2006.

[**Brusa et al. 1999**] R.S. Brusa, G.P. Karwasz, N. Tiengo, A. Zecca, F. Corni, G. Calzolari, and C. Nobili, J. Appl. Phys. 85, 2390 (1999).

[**Brusa et al. 2000**] R.S. Brusa, G.P. Karwasz, N. Tiengo, A. Zecca, F. Corni, R. Tonini and G. Ottavini, Phys. Rev. Vol 61, N° 15 (2000).

[**Brusa et al. p. 2390 (1999)]** R.S. Brusa, G.P. Karwasz, N. Tiengo, A. Zecca, F. Corni, G. Calzolari and C. **Nobili**, J. Of Appl. Phys. Vol 85, N°4, p.2390 (1999).

[**Brusa et al. p. 385-390 (1999)**], R.S. Brusa, G.P. Karwasz, A. Zecca, F. Corni, R. Tonini and G. Ottavini, Solid State Phenomena Vols 69-70, p. 385-390 (1999).

[**Bulle –Lieuwma, 1991**] Bulle – Lieuwma CWT, thèse (1991).

[**Cayrel et al. 2004**] F. Cayrel, D. Alquier, L. ventura, L. Vincent, F. Roqueta, C. Dubois and R. Jerisian, Solid State Phenomena Vols. 95-95 (2004) pp. 297-306.

[**Cerofolini et al. 2000**] G.F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, and R. Tonini, Mater. Sci. Eng. 27, 1(2000), and reference therein.

[**Cherns et al. 1982**] D. Cherns, G.R. Anstis, J.L. Hutchison, J.C.H. Spence, Phyl. Mag. A, 1982. 46 : p. 849.

[**Christion, 1965**] J.W. Christion, The Theory of Transformation in Metal and Alloys, 1st ed. (Pergamon Press, NY, 1965), Chap. X.

[**Claverie et al. 1999**] A. Claverie, L.F. Giles, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, D. Mathiot, Nucl. Instrum. Methods B 147 (1999) 1.

[**Colombo et al. 1996**] L. Colombo, M. Tang , T. Diaz de la Rubia and F. Cargnoni, Structure, energetics, clustering end migration of point defects in silicon. Physica Scripta, 66(-), 207 (1996) ?

[**Corbett et al. 1981**] J.W. Corbett, J.P. Karins and T.Y. Tan, Ion-Induced Defects in Semi-conductors. Nucl. Ins. Meth., 182/183(-), 457 (1981).

[**Corni et al. 1997**] F. Corni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, G. Calzolari, G.F. Cerofolini, and G. Queirolo, Phys. Rev. B56, 7331 (1997).

[**Corni et al. 1999**] F. Corni, G. Calzolari, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottavini, R. Tonini, G.F. Cerofolini, D. Leone, M. Servidori, R.S. Brusa, G.P. Karwasz, N. Tiengo, and A. Zecca, J. Appl. Phys. 85, 1401 (1999).

[**Dannefaer et al. 1986**] S. Dannefaer, P. Mascher end D. Kerr, Monocavancy Formation Enthalpy in Silicon, Phys. Rev. Lett., 56(20), 2195 (1986).

[**David et al. 2004**] M.L. David, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, Nucl. Instr. And Methods B 226, P. 531 – 536 (2004).

[**Delamare et al. 2002**] R. Delamare, E. Ntsoenzok, F. Labohm, A. Van Veen, J. Grisolia and A. Clavarie, Nucl. Instr. And Methods B 186, p. 324 (2002).

[**Delamare 2003**] R. Delamare, thèse, Université d'Orléans, 2003.

[**Demo et al. 83**] F.J. Demond, S. Kalbitzer, H. Mannsperger and H. Damjantschitsch, Study of Si self-diffusion by nuclear techniques, Phys. Lett. A, 93, 503 (1983).

[**Devolder 2000**] Thibaut Devolder, thèse Université Paris-Sud, IEF, Orsay, 2000.

[**D'Heurle 1985**] FM D'Heurle et CS Petterson, Thin Solid Films 128 (1985) 283.

[**Donnelly 1985**] S.E. Donnelly, Radiation Effets 90, 1 (1985).

[**Eaglesham et al. 1993**] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. moriya, D.C. Jacobson, Phys. Rev. Lett., 1993. 70 : p.1643.

[**Eaglesham et al. 1995**] D.J. Eaglesham,P.A. Stolk, H.J. Gossmann, T.E. Haynes, J.M. Poate, Nucl. Instrum. Methods B 106 (1995) 191.

[**Estreicher 2000**] S.K. Estreicher, Structure and dynamics of point defects in cristalline silicon. Phys . Stat. Sol. (b), 217 (-), 513 (2000).

[**Estreicher et al. 1998**] S.K. Estreicher, J.L. Hastings and P.A. Fedders, Phys. Rev. B, 1998. 57 : p. 12663.

[**Estreicher et al. 1997**] S. K. Estreicher, J. Weber, A. Derecskei-Kovacs, and D. S. Marynick, Phys. Rev. B 55, 5037 (1997).

[**Evans et al. 1987**] J.H. Evans, A. van Veen, and C.C. Griffioen, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B 28, 360 (1987).

[**Fichtner et al. 1998**] P.F.P. Fichtner, A. Mu¨cklich, U. Kreissig, R.A. Yankov, W. Skorupa, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 136-138, 583-586 (1998).

[**Fichtner et al. 1999**] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, M. Behar, R.A. Yankov, A. Mücklich, W. Skorupa, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 148, 329 – 333 (1999).

[**Follstaedt et al. 1993**] D.M. Follstaedt, S.M. Myers, H.J. Stein, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 279, 105 (19993).

[**Follstaedt et al. 1995**] D.M. Follstaedt, S.M.Myers, G.A. Petersen, and J.W. Medernach. Sandia national laboratoires, Albuquerque, NM 87185 – 1056, March 16, 1995.

[**Follstaed et al. 1996**] D.M. Follstaedt, S.M. Myers, G.A. Petersen, J.W. Medernach, J. Electron. Mater., 1996. 25 : p. 151-164.

[**Ganchenkova et al. 2009**] M.G. Ganchenkova, L.E. Oikkonen, V.A. Borodin, S. Nicolaysen, R.M. Niemien, Materials Science and Engineering B 159 – 160 (2009) 107 – 111.
[**Gaponenko 1998**] S.V. Gaponenko. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press, Cambridge 1998.

[**Godey, 1999**] S. Godey, thèse, Université d'Orléans. 1999.

[**Godey et al. 2000**] S. Godey, T. Sauvage and E. Ntsoenzok, J. Appl. Phys. 87 (5) (2000), pp. 2158 – 2161.

[**Gorkum et al. 1981**] A.A. van Gorkum and E.V. Kornelsen, Vacuum 31, 89 (1981).

[**Greenwood 1956**] G.W. Greenwood, Acta Metall. 4 (1956) 243 – 248.

[**Greenwood et al. 1959**] G.W. Greenwood, A…E. Foremenn, D.E. Rimmer, J. Nucl. Mater. 4 (1959) 305.

[**Griffioen et al. 1987**] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. de Jong, A. Van Veen, Nucl. Instrum. Meth., 1987. B 27 : p. 417.

[**Grisolia 2000**] Jérémie Grisolia, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse IIII, 2000.

[**Haglund et al. 1991**] R.F. Haglund, Li Yang, R.H. Magruder, C.W. White, R.A. Zuhr, Lina Yang, R. Dorsinville, and R.R. Alfano nimb 91 (1991) 493.

[**Hansen et al. 1958**] M. Hansen, Mc Graw Hill, Constitution of binary alloys, 1958.

[**Heinig et al. 2003**] K. H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, and W. Möller, Applied – Physics A, Materials Science Processing, A 77, pp. 17, 2003.

[**Hastings et al. 1997**] J.L. Hastings, S.K. Estreicher and P.A. Fedders, Vacancy aggregates in silicon, Phys. Rev. B, 1997. 56: p. 10215.

[**Hirsch et al.1977**] P. Hirch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, Electron microscopy of thin crystals, 1977.

[**Hirv et al. 1979**] J. Hirvonen and A. Anttila, Self diffusion in silicon as probed by (p,) resonance broadening method, Appl. Phys. Lett., 35, 703 (1979).

[**Hull et al. 1990**] R. Hull, A.E. White, K.T. Short and J.M. Bonar, J. Appl. Phys. 68, 1629 (1990).

[**Kali et al. 1979**] L. Kalinowski and R. Seguin, Self diffusion in intrinsic silicon, Appl. Phys. Lett., 35(1), 211 (1979).

[**Kaschny et al. 1997**] J.R. Kaschny, P.F.P. Fichtner, A. Muecklich, U. Kreissig, R.A. Yankov, R. Koegler, A.B. Danilin and W. Skorupa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 469 (1997).

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

[**Kelly 1992**] P.J. Kelly and R. car, Green's-matrix calculation of total energies of point defect in silicon. Phys. Rev. B , 45(12), 6543 (1998).

[**Kinomura et al. 2002**] A. Kinomura, J. S. Williams, N. Tsubouchi and Y. Horino, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 190 (2002) pp. 606 – 610.

[**Kitagawa et al. 1999**] Hajme Kitagawa, Shuji Tanaka, Physica B 273 – 274 (1999), 391 – 394.

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

[**Lannoo et al. 1981**] M. Lannoo and J. Bourgoin, Point defects in semiconductors I : Theorical Aspects, Springer Serie in Solid-State Sciences n°22 (Springer, New York) (1981).

[**Leroy 1986**] Bernard LEROY, La diffusion des métaux, de l'oxygène et du carbone, IBM Corbeil – Essonnes, publications du comité scientifique, Janvier 1986.

[**Lien et al. 1984**] CD Lien, M Batur et MA Nicolet, Mater. Res. Sym. Proc. 25 (1984) 51.

[**Lifshitz et Slyozov 1961**] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1/2), 35, 1961.

[**Lim et al. 2006**] C.W. Lim, I. Petrov, J.E. Greene, Thin Solid Films 515(2006) 1340 – 1348.

[**Lin et al. 1994**] X. W. Lin, J. Desimoni, H. Bernas, Z. Liliental-Weber and J. Washburn, MRS Sym. Proc. 320 (1994) 97.

[**Lindhard 1954**] J. Lindhard, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 28, 8(1954).

[**Liu et al. 2008**] Changlong Liu, Zhuo Wang , Mengkai Li, Wenxia Li, Bing Yuan, Pei Wu and Tianyu Liu, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 135108 (6pp).

[**Loretto et al. 1975**] M.H. Loretto, R.E. Smallman, Defect Analysis in Electron Microscopy, 1975.

[**Mantl. 1992**] Mantl S., Mater. Sci. Rep 8 (1992).

[**Maroudas 1993**] Dimitris Maroudas and Robert A. Brown, calculation of thermodynamic and transport properties of trinsic point defect in silicon. Phys. Rev. B, 47, 15562 (1993).

[**Mayer et al. 1977**] H.J. Mayer, H. Mehrer and K. Maier, Radiation effects in semiconductors, Technical report, Institut pf physics conference Serie number 31, London, p186 (1977).

[**Mills et al. 1980**] R.L. Mills, D.H. Liebenberg, J.H. Bronson, Phys. Rev. B21 (1980) 5137.

[**Mohadjeri et al. 1995**] B. Mohadjeri, J.S. Williams and J.Wong-Leung, Appl. Phys. Lett., 1995. 66 : p. 1889 –1891.

[**Morehead 1970**] Morehead FF, Crowder B.L, A Model for the Formation of Amorphous Si by ion implantation, Radiation Effets, 1970, n°6, pp.27-43.

[**Myers et al. 1989**] S.M. Myers, D.M. Follstaedt, J. Appl. Phys. 65, 311 (1989).

[**Myers et al.1994**] S.M. Myers, D.M. Follstaedt and D.M. Bishop, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1994. 316 :p. 33 – 38.

[**Myers et al.1995**] S.M. Myers, D.M. Follstaedt, G.A. Petersen, C.H. Seager, H.J. Stein, W.R. Wampler, Nucl. Ins. And Meth. In Phys. Res. B 106 (1995) 379 – 385.

[**Myers et al. 1999**] S.M. Myers, D.M. Follstaedt, J. Appl. Phys. 86 (6) (1999), pp. 3048 – 3063.

[**Narayan et al. 1984**] J. Narayan et O.W. Holland, J. Electrochem. Soc. 131(11), 2651 (1984).

[**Needs et al. 1999**] R.J. Needs, First Principles calculations of self-interstitiels defect structures and diffusion paths in silicon, J. Phys. : Condensed Mater, 11(-), 10437 (1999).

[**Oliviero, 1999**] E. Oliviero, report for DEA in materials sciences, university of Poitiers, 1999.

[**Oliviero, 2001**] E. Oliviero, thèse à l'Université de Poitiers, 2001.

[**Palard, 1997**] Marylène Palard, thèse de l'UnVersité Paris XI, Orsay, 1997.

[**Pandey 1986**] K. Pandey, Defects in semiconductors, Material Science Forum, 10 – 12, 121 (1986).

[**Parr et al. 1989**] R.G. Parr, W. Yang, Density functional theory of atomes and Molecules, Oxford University press (1989).

[**Peeva et al. 2003**] A. Peeva, R. Koegler, and W. Skorupa, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 206, 71 (2003).

[**Peng et al. 1995**] Qicai Peng, S.P. Wong, I.H. Wilson, N. Wang, K.K. Fung, thin solid film 270 (1995) 573 – 577.

[**Petersen et al. 1997**] G.A. Petersen, S.M. Myers and D.M. Follstaedt, Nucl. Ins. and Meth. in Phys. Res., 1997. B. 127/128: p. 301-306.

[**Perdew 1986**] J.P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. B, 56, 16021 (1997).

[**Philibert et al. 1991**] J. Philibert, Diffusion and Mass Transport in Solids, Edition 1991.

[**Pichler 2002a**] P. Pichler, Properties of vacancies in Silicon, Determined from Laser – Annealing Experiments. In Proceedings of the 32nd European Solid-State Device Research Conference (2002).

[**Porter et al. 1987**] Porter DA et Easterling KE, Phase Transformations in Metals and Alloys (Van Nostrand Reinhold, UK, 1987).

[**Porter et al. 1993**] D.A. Porter, K.E. Easteraling, « Phase transformation in Metal and Alloy », (2nd Ed. : Chapman et Hall) 1993.

[**Radermacher et al. 1990**] K. Radermacher, S. mantl et K. Kohlhof, Vacuum 41 (1990) 1049.

[**Raineri et al. 1995**] V. Raineri, A. Battaglia, and E. Rimini, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B 96, 249 (1995).

[**Raineri et al. 1995**] V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, S.U. Campisano, J. Appl. Phys., 1995. 78 (6) : p. 3727 – 3735.

[**Raineri et al. 1996**] V. Raineri, P.G. Fallica and S. Libertino, J. Appl. Phys., 79 (12) (1996) pp. 9012 – 9016.

[**Raineri et al. 1999**] V. Raineri, S. Coffa, E. Szilagyi, J. Guylai, E. Rimini, Phys. Rev. B 61, 2 (1999).

[**Raineri et al. 2000**] V. Raineri, S. Coffa, E. Szilàgyi, J. Gyulai, and E. Rimini, Phys. Rev. B 61, 937 (2000).

[**Raineri et al. 2000**] V. Raineri, M. Saggio, E. Rimini, J. Mater. Res., Vol 15, N°7 (2000).

[**Reiss et al. 1996**] S. Reiss and K.H. Heinig Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 112 (1996) 223.

[**Roqueta et al. 1999**] F. Roqueta, A. Grob, J.J. Grob, R. Jerisian, J.P. Stoquert and L. Ventura, Nucl. Instr. Meth. B 147 (1999) 298.

[**Roqueta 2000**] F. Roqueta, Piégeage d'impuretés métalliques par implantation d'hélium : Applications aux composants intégrés de puissance, Thèse (2000), Université François Rabelais (Tours).

[**Ruault et al. 1983**] M.-O. Ruault, J. Chaumont et H. Bernas, Nucl. Instr. & Meth. 209/210 (1983) 351.

[**Ruault et al. 1984**] M.-O. Ruault, J. Chaumont, J.-M. Penisson et A. Bourret, Philosophical Magazine A, 50 (5) (1984) pp.667-675

[**Ruault et al. 2008**] M.-O. Ruault, F. Fortuna, V. A. Borodin, M.G. Ganchenkova, and M.A. Kirk, J. Appl. Phys. 104, 033527 (2008).

[**Ryssel et al. 1986**] H. Ryssel et I. Ruge, Ion implantation (New York) Chap.1. 1986.

[**Schack 1984**] Schack M, thèse Université de Paris XIIII, 1984

[**Schröter et al. 2000**] W. Schröter, V. Kveder, M. Seibt, H. Ewe, H. Hedemann, F. Riedel, A. Sattler, Mat. Sci. and Eng. B72 (2000) 80 – 86.

[**Seibt et al. 1989**] M. Seibt et W. Schröter, Précipitation behavior of Nickel in Silicon, Phil. Mag. A, Vol. 59, No. 2, 337 – 352, 1989.

[**Sinno et al. 1996**] Sinno Talid, Jiang Z. Kurt and Brown Robert A., Atomistic simulation of point defects in silicon at high temperature. Appl. Phys. Lett., 68(21), 3028 (1996).

[**Slyozov, 1967**] V. V. Slyozov, Soviet. Phys. Solid St., 9, pp. 927 – 929 (1967).

[**Speight, 1968**] M. V. Speight, Acta Metall., 16, pp. 133 – 135 (1968).

[**Stoquert et al. 2005**] J.P. Stoquert, R. Cerruti, PIANO, Summer school proceedings, 2005.

[**Stritzker et al. 2001**] B. Stritzker, M. Petravic, J. Wong-Leung and J. S. Williams, Appl. Phys. Lett. Vol 78, N°18, pp. 2682 – 2684 (2001).

[**Sumino 199**] K. Sumino, Phys. Stat. Sol. (a) 171 (1999) pp. 111 – 122.

[**Swalin 1962**] R.A. Swalin, in Thermodynamics of solids. Edited by Wiley (New York), second edition 1972 (1962).

[**Takeda et al. 1994**] S. Takeda, M. Kohyama, K. Ibe, Phil. Mag. A 70, 287 (1994).

[**Tang et al. 1997**] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, and T. Diaz de la Rubia, Phys. Rev. B 55, 14 279 (1997).

[**Taverna et al. 2008**] D. Taverna, M. Kociak, O. Stéphan, A. Fabre, E. Finot , B. Décamps, C. Colliex, Physical Review Letters, 100, 035301, 4p. (2008)

[**Tokumaru 1963**] Y. Tokumaru Jap. J. app. Phys. 2, 542, (1963).

[**Tonini et al. 1998**] R. Tonini, F. Corni, S . frabboni, G. Ottaviani, G.F. Gerefolini, J. Appl. Phys., 1998. 84: p. 4802.

[**Tsai et al. 1993**] M. –H. Tsai, J. D. Dow, P. A. Bennett and D. G. Cahill, Phys. Rev. B48, 2486 – 2492 (1993).

[**Tung et al. 1982**] R.T Tung, J.M. Gibson, J.C Bean, J.M Poate et D.C Jacobson, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 684.

[**Van Wieringen et Warmoltz, 1965**] Référence 4, A.van Wieringen and N. Warmoltz, Physica 22 (1965) 849.

[**Veen et al. 1977**] A. van Veen, L.M. Caspers, E.V. Kornelsen, R.H.J. Fastenau, A.A. van Gorkum, and A. Warnaar, Phys. Status Solidi A 40, 235 (1977).

[**Vook et Stein, 1970**] Vook et Stein (1970), Premier Congrès international sur l'implantation d'ions (Ed. Gordon et Breach) New York.

[**Vosko et al. 1980**] S.J. Vosko, L. Milk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).

[**Waddell et al. 1982**] Waddell, W.G. Sitzer, G.K. Hubler, J.E. Fredrickson, J. App. Phys. 53, 5851 (1982).

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

[**Wang et al. 1991**] C.Z. Wang, C.T. Chang and K.M. Ho, Tight-binding molecular dynamics study of defects in silicon. Phys. Rev. Lett., 66(1), 189 (1991).

[**Watkins 1997**] G.D. Watkins, Native defects and their interactions with impurities in silicon, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 469, 139 (1997).

[**Watkins et al. 1964**] G.D. Watkins and J. W. Corbett, Defect in irradiated Silicon : Electron Paramagnetic Ressonce and Electron-Nuclear Double Resonance of Si-E center. Phys. Rev., 134 (5A), 1359 (1964).

[**Weber 1983**] E.R. Weber, Appl. Phys. A 30, 1(1983).

[**Weber 1988**] E.R. Weber, Properties of Silicon (INSPEC, New York, 1988) pp. 409 – 429.

[**Wieringen et al. 1965**] A.van Wieringen and N. Warmoltz, Physica 22 (1965) 849.

[**Wilde et al. 2000**] J. Wilde, A. Cerezo and G. D. W. Smith, Scripta mater. 43 (2000) pp. 39 – 48.

[**Williams et al. 1993**] J.S. Williams, R.G. Elliman, M.C. Ridway, C. Jagadish, S.L. Ellingboe, R. Golberg, M. Petravic, W.C. Wong, Z. Dezhang, E. Nygren, B.G. Svensson, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 80/81, 507 (1993).

[**Wilson et al. 1981**] W.D. Wilson, C.L. Bisson, and M.I. Baskes, Phys. Rev. B 24, 5616 (1981).

[**Wong-Leung et al. 1994**] J. Wong-Leung, C.E. Ascheron, M. Petravic, R.G. Elliman, and J.S. Williams, Appl. Phys. Lett. 66 (10), 1994.

[**Wong-Leung et al. 1995**] J. Wong-Leung, E. Nygren, and J.S. Williams, Appl. Phys. Lett. 67 (3), 17 July 1995.

[**Wong-Leung et al. (1) 1995**] J. Wong-Leung, C.E. Ascheron, M. Petravic, R.G. Elliman, J.S. Williams, Appl. Phys. Lett., 1995. 66 (10) : p. 1231-1233.

[**Wong-Leung et al. (2) 1995**] J. Wong-Leung, J.S. Williams and E. Nygren, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res., 1995. B 106: p. 424 – 428.

[**Wong-Leung et al. 1999**] J. Wong – Leung, J.S. Williams, A. Kinomura, Y. Nakano, Y. Hayashi, and D.J. Eaglesham, Phys. Rev. B 59, 7990 (1999).

[**Xiao et al. 2004**] Wei Xiao, P. Alex Greaney, and D.C. Chrzan, Phys. Rev. B 70, 033402 (2004).

[**Yamagushi et al. 1963**] Y. Yamagushi, M. Yoshida and H. Aoki Jap. J. App. Phys. 2, 714, (1963).

[**Yoshida et al. 1964**] M. Yoshida, K. Furusho, Jpn. J. Appl. Phys. 3 (1964), 521.

[**Yoshida et al. 1967**] M. Yoshida, K. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 6(1967) 573.

[**Zhang et al. 1999**] M. Zhang, C. Lin and X. Duo, T. Appl. Phys. 1999. 85 N°1 : p. 94.

[**Zhang et al. 2000**] M. Zhang, X. Zeng, P.K. Chu, R. Scholz and C. Lin, J. Vac. Sci. Technol., 2000. A 18 (5) : p. 2249 – 2253.

[**Zhu et al. 1995**] J. Zhu, L.H. Yang, C. Mailhiot, T. Diaz de la Rubia and G.H. Gilmer. Ab initio pseudopotential calculations of point defects and boron impurity in silicon. Nuclear Instrum. And Meth. Phys. Res. B, 102(1-4), 29 (1995).

[**Ziegler et al. 1985**] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmack, The Stopping. Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.

[**Ziegler et al. 2008**] J.F. Ziegler, J.P. Biersack et M.D. Ziegler, The stopping and ranges of ions in solids (l'arrêt et la pénétration des ions dans les solides), Lulu Press Co, Morisville USA, 2008.

Synthèse de nanostructures métalliques sous faisceau d'ions

RESUME :

Ce travail présente une approche originale de la synthèse par implantation ionique de nanostructures enterrées. Cette synthèse hors équilibre thermodynamique comprend deux étapes, la première consiste à maîtriser la formation de nanocavités dans la matrice semi-conductrice, la seconde à utiliser les surfaces libres ainsi générés pour favoriser la croissance de siliciure en piégeant les défauts ponctuels (lacunes interstitiels) liés à l'implantation ou encore les éléments implantés.

La maitrise de la première étape implique le contrôle de la distribution en taille, de la densité et de la localisation des nanocavités. Cette thèse présente, à travers la variation des paramètres expérimentaux tels que l'énergie d'implantation, la température ou encore le temps de recuit, une étude détaillée de la formation des nanocavités. Les mécanismes de germination croissance impliqués ont été étudiés et sont présentés. Un résultat remarquable de cette première étape est la mise en évidence d'un processus de croissance faisant intervenir deux contributions pondérées dans le temps. Dans les tous premiers instant du recuit un processus de migration coalescence de nanobulles et complexes lacunes-hélium prédomine conduisant à la formation des cavités. Puis, associé à l'exodiffusion d'hélium un mécanisme de murissement d'Oswald apparaît progressivement entre les nanocavités et les cavités.
La deuxième étape a été abordée dans le cas du cobalt et du nickel. Nous avons notamment mis en évidence que la présence des nanocavités conduit à une croissance épitaxiale de nano précipités de $CoSi_2$ lors de l'implantation de Co à 650°C, alors que la synthèse classique de précipités de $CoSi_2$ cohérents avec la matrice de Si nécessite un recuit à 1000°C.
Nous faisons le lien entre ce résultat et les modèles de germination croissance de ce type de siliciure métallique, et proposons une explication liée au piégeage des lacunes par les nanocavités.

À coté des techniques d'implantation et de caractérisation par faisceau d'ions, utilisées lors de la synthèse des échantillons, la technique d'investigation principale sur laquelle repose ce travail est la Microscopie Electronique à Transmission conventionnelle (MET). Les observations en champ clair, ont permis d'identifier et de quantifier la formation des nanocavités alors qu'à partir des observations en champ sombre, j'ai pu déterminer la nature des précipités (interface de croissance cohérente ou semi-cohérente avec la matrice).

Metallic nanostructure synthesis under ion beam

ABSTRACT :

This work presents an original approach of the synthesis by ion implantation of buried nanostructures. This non-equilibrium thermodynamics synthesis includes two steps : the first is to control the formation of nanocavities in the semiconductor matrix, the second is to use the created free surfaces in order to favor the growth of silicide by trapping the point defects (vacancies, interstitials) associated to implantation or the implanted elements.

The management of the first stage involves the control of the size distribution, density and location of nanocavities. This thesis presents a detailed study of the formation of nanocavities, through the variation of experimental parameters such as the implantation energy and temperature or the annealing time. The nucleation-growth mechanisms involved have been studied. A noticeable result of this first step get the point about the balance time dependence of the 2 mechanisms involved in the growth process of (nano)cavities. At the very beginning of the annealing the main mechanism occurring is a migration-coalescence including nanobulles and vacancy-helium complexes leading to the cavities formation. Then, related to the helium exodiffusion, an Ostwald ripening mechanim, progressively appeared between the nanocavities and cavities.
The second step approach was made in the case of cobalt and nickel. In particular, we have shown that the nanocavities allow the epitaxial growth of $CoSi_2$ nanoprecipitates during Co implantation at 650 ° C, while the classical synthesis of CoS_2 precipitates coherent with the matrix of Si requires annealing at 1000 ° C.
We discuss this result in the light of the nucleation-growth model associated with those disilicide metals, and propose an explanation related to the trapping of vacancies by nanocavities.

Besides the technical implantation and characterization of ion beam, used in the sample synthesis, the main investigative technique used in this work is the conventional Transmission Electron Microscopy (TEM). The observations under bright field allowed to identify and quantify nanocavities formation while, from dark field observations, I was able to determine the nature of precipitates (coherent or semi-coherent interface growth with the matrix).