



**HAL**  
open science

# Évolution microstructurale et transition de phase induites par faisceaux d'ions dans des couches minces épitaxiées d'oxydes de terres rares

Najah Mejai

► **To cite this version:**

Najah Mejai. Évolution microstructurale et transition de phase induites par faisceaux d'ions dans des couches minces épitaxiées d'oxydes de terres rares. Physique des accélérateurs [physics.acc-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS468 . tel-01739769

**HAL Id: tel-01739769**

**<https://theses.hal.science/tel-01739769>**

Submitted on 21 Mar 2018

**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.

NNT :  
2017SACLS468

# Évolution microstructurale et transition de phase induites par faisceaux d'ions dans des couches minces épitaxiées d'oxydes de terres rares

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
Préparée à l'université Paris-Sud au Centre de sciences de la matière et  
sciences nucléaires

École doctorale n°576 Particules, Hadrons, Énergie, Noyau, Instrumentation,  
Imagerie, Cosmos et Simulation(PHENIICS)  
Spécialité de doctorat: Energie nucléaire

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 27 avril 2017, par

**Mme Najah Mejai**

Composition du Jury :

Jean-Luc BECHADE Ingénieur CEA, Saclay	Président
Nathalie MONCOFFRE Directeur de recherche CNRS, Lyon	Rapporteur
Isabelle MONNET Ingénieur CEA, Caen	Rapporteur
Alexandre BOULLE Directeur de recherche CNRS, Limoges	Examineur
Anny MICHEL Maître de conférences, Université Poitiers	Examineur
Aurélien DEBELLE Maître de conférences, Université Paris Saclay	Directeur de thèse
Gaël SATTONNAY Maître de conférences, Université Paris Saclay	Co-Directeur de thèse



NNT :  
2017SACLS486

# Évolution microstructurale et transition de phase induites par faisceaux d'ions dans des couches minces épitaxiées d'oxydes de terres rares

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
Préparée à l'université Paris-Sud au Centre de sciences de la matière et  
sciences nucléaires

École doctorale n°576 Particules, Hadrons, Énergie, Noyau, Instrumentation,  
Imagerie, Cosmos et Simulation(PHENIICS)  
Spécialité de doctorat: Energie nucléaire

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 27 avril 2017, par

**Mme Najah Mejai**

Composition du Jury :

Jean-Luc BECHADE Ingénieur CEA, Saclay	Président
Nathalie MONCOFFRE Directeur de recherche CNRS, Lyon	Rapporteur
Isabelle MONNET Ingénieur CEA, Caen	Rapporteur
Alexandre BOULLE Directeur de recherche CNRS, Limoges	Examineur
Anny MICHEL Maître de conférences, Université Poitiers	Examineur
Aurélien DEBELLE Maître de conférences, Université Paris Saclay	Directeur de thèse
Gaël SATTONNAY Maître de conférences, Université Paris Saclay	Co-Directeur de thèse



## Avant-propos

Ce travail a été réalisé au Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) d'Orsay dans le cadre d'une thèse financée par le DIM OxyMORE, le « Réseau d'excellence francilien sur les Matériaux oxydes ».

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Nathalie MONCOFFRE, Directeur de Recherche à IPN de Lyon et Madame Isabelle MONNET, Ingénieur au CEA de Caen qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je remercie également Monsieur Jean-Luc BECHADE, Ingénieur au CEA de Saclay, Alexandre BOULLE, Directeur de Recherche CNRS à Limoges et Anny MICHEL, Maître de Conférences de l'Université de Poitiers qui ont accepté de faire partie de ce jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude à Aurélien DEBELLE, Maître de Conférences de l'Université de Paris-Sud qui a encadré ce travail. Je lui suis très reconnaissante pour ses nombreux conseils et pour la confiance qu'il m'a manifestée pendant ces trois années. Je suis également très reconnaissante envers Gaël SATTONNAY, Maître de Conférences à Paris-Sud, co-encadrant de ma thèse, pour la qualité de ses enseignements en physico-chimie de l'irradiation et sa patience à les transmettre. Leurs compétences scientifiques, leur disponibilité et de nombreuses discussions passionnées ont permis de mener à son terme cette thèse.

Je remercie toutes les personnes qui ont, de près, contribué à ce travail : Lionel THOME pour son explication de la technique de caractérisation RBS/C et surtout pour sa grande disponibilité, ses conseils toujours judicieux. Sandrine MIRO pour sa gentillesse et son appui dans l'apprentissage de la technique de spectroscopie Raman. Frédéric GARRIDO pour son soutien et pour l'aide qu'il m'a offerte à de nombreuses reprises. Toute mon amitié va aux personnes que j'ai côtoyées : les doctorants et stagiaires de l'équipe PCI du CSNSM, particulièrement à Diana BACHILLER PEREA, Yara HADDAD, etc.

Je remercie également ceux qui ont contribué, de plus loin, à cette thèse et particulièrement le personnel de SEMIRAMIS pour leur aide pour les irradiations et les caractérisations RBS/S et beaucoup d'autres encore que je ne peux citer ici.

J'exprime enfin ma plus profonde gratitude à mes parents, qui m'ont soutenue pendant toutes mes études, et à mon frère sur qui je peux compter à tout moment.



# Table des matières

<b>Avant-propos</b>	5
<b>Introduction</b>	9
Chapitre 1 .....	11
1 Contexte de l'étude .....	13
1.1 Les terres rares et leurs oxydes.....	13
1.1.1 Les terres rares.....	13
1.1.2 La stabilité de l'état d'oxydation des ions tripositifs .....	14
1.1.3 Les sesquioxides de lanthanides .....	16
1.2 Intérêts de $Gd_2O_3$ et de $Er_2O_3$ .....	19
1.3 Etat de l'art sur les oxydes de terres rares sous irradiation .....	21
1.3.1 Effet de l'irradiation à basse énergie .....	21
1.3.2 Effet de l'irradiation à haute énergie.....	24
2 Techniques et procédures expérimentales .....	29
2.1 L'irradiation aux ions .....	29
2.1.1 Interactions des ions avec la matière .....	29
2.1.2 Parcours des ions dans la matière .....	32
2.1.3 SRIM : Logiciel de simulation de la pénétration des ions dans la matière .....	33
2.1.4 Endommagement dans le domaine du ralentissement nucléaire.....	34
2.1.5 Endommagement dans le domaine du ralentissement électronique .....	35
2.1.6 Les modèles phénoménologiques des cinétiques d'endommagement.....	36
2.2 La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS/C).....	41
2.2.1 Principe de la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) .....	41
2.2.2 La Canalisation .....	45
2.3 La diffraction des rayons X .....	49
2.3.1 Principe de la diffraction des rayons X .....	49
2.3.2 Diffusion des rayons X dans la matière.....	49
2.4 La spectroscopie Raman.....	59
2.4.1 Principe de la spectroscopie Raman .....	59
2.4.2 La spectroscopie Raman pour caractériser les effets de l'irradiation .....	61
2.5 Présentation des échantillons .....	62

3	Effet de l'irradiation des ions de basse énergie dans des couches minces d'oxydes de terres rares	71
3.1	Effets de la composition chimique : $\text{Er}_2\text{O}_3$ vs $\text{Gd}_2\text{O}_3$	72
3.1.1	Conditions d'irradiation	72
3.1.2	Oxyde d'erbium ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) sous irradiation $\text{Au}^{2+}$ de 4 MeV	74
3.1.3	Résumé et discussion des résultats obtenus pour $\text{Er}_2\text{O}_3$ sous irradiation	81
3.1.4	Oxyde de gadolinium ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) sous irradiation $\text{Au}^{2+}$ de 4 MeV	82
3.1.5	Résumé et discussion des résultats obtenus dans $\text{Gd}_2\text{O}_3$ sous irradiation	91
3.2	Influence de l'épaisseur : $\text{Gd}_2\text{O}_3$ – 130 nm vs $\text{Gd}_2\text{O}_3$ – 400 nm	94
3.2.1	Conditions d'irradiation	94
3.2.2	Résumé et discussion des résultats obtenus dans $\text{Gd}_2\text{O}_3$ cubique de 400 nm d'épaisseur	106
3.2.3	Discussion sur l'influence de l'épaisseur des couches	107
3.3	Influence du niveau d'endommagement du substrat	109
3.3.1	Conditions d'irradiation	109
3.3.2	Résumé et discussion des résultats obtenus dans $\text{Gd}_2\text{O}_3$ cubique irradié avec des ions Au de 1 MeV et comparaison avec les irradiations Au de 4 MeV	118
3.4	Évolution sous traitement thermique des défauts dans $\text{Gd}_2\text{O}_3$	121
3.4.1	Recuit des couches irradiées à 4 MeV	122
3.4.2	Recuit des couches irradiées à 1 MeV	128
3.4.3	Résumé et discussion sur les effets du traitement thermique	132
4	Conclusions	135
5	Perspectives	139
6	Annexes	141
6.1	Annexe 1 : L'irradiation avec des ions de basse énergie : SCALP	141
	Bibliographie	143

## Introduction

Les sesquioxides de terres rares  $RE_2O_3$  ( $RE = La \text{ à } Lu$ ), aussi appelés plus simplement oxydes de terres rares (OTR), présentent de nombreux aspects qui en font des matériaux d'intérêt pour des études fondamentales et appliquées. Tout d'abord, ils possèdent différentes structures cristallographiques [ZIN 07]-l'oxyde de gadolinium (Gd) a par exemple une forme cubique, bixbyite (C) à pression et température ambiante et la forme monoclinique (B) devient stable à 1500 K à la pression ambiante – ce qui fait que l'étude des transitions de phases sous diverses sollicitations est un domaine riche d'un point de vue physico-chimie du solide. Ensuite, ces oxydes possèdent des propriétés physiques qui les rendent incontournables pour de nombreuses applications dans plusieurs domaines tels que la microélectronique ou l'énergie nucléaire.

Concernant la microélectronique, les couches minces épitaxiées sur un substrat de silicium ont une constante diélectrique élevée et sont attractives pour le développement des dispositifs modernes métal-oxyde-semiconducteur [SHE 14] ; elles peuvent aussi être des tampons pour la croissance de semiconducteurs alternatifs dont le choix dépend de la phase de la couche d'oxyde [DAR 14]. Enfin, après dopage (notamment Eu), certains oxydes comme  $Gd_2O_3$  acquièrent des propriétés optiques qui en font de bons candidats pour des applications en optoélectronique [Choi11].

Dans le domaine de l'énergie nucléaire, les OTR peuvent intervenir dans les aciers base fer renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) qui présentent une forte résistance mécanique à haute température et sont envisagés comme matériaux de structure dans les réacteurs à neutrons rapides ; l'oxyde de gadolinium est l'une des phases oxyde envisagées dans ces nouveaux alliages. Dans certains concepts de réacteurs à fission, les oxydes d'erbium et de gadolinium sont candidats comme absorbeurs de neutrons rapides car ils présentent une grande section efficace de capture des neutrons. Les oxydes d'erbium et d'euprotium possèdent un signal de luminescence qui fait d'eux de potentiels outils de diagnostic des flux de neutrons dans le futur réacteur à fusion ITER.

Que ce soit pour la microélectronique et notamment lors du dopage ou pour l'énergie nucléaire, ces oxydes sont ou seront soumis à des environnements radiatifs intenses et la compréhension de leur comportement sous irradiation est cruciale. Une façon d'aborder ce type d'études est d'utiliser les faisceaux d'ions délivrés par les accélérateurs de particules afin de reproduire expérimentalement et de manière contrôlée l'endommagement subi par les matériaux. De cette manière, leur comportement à long

terme peut être évalué. C'est cette approche que nous avons menée dans le cadre de ce travail de thèse. Nous avons étudié le comportement d'oxydes de terres rares, sous la forme de couches minces épitaxiées, irradiés aux ions lourds de basse énergie.

Les principaux objectifs de ce travail, soutenu par la région Ile-de-France via le Domaine d'Intérêt Majeur (DIM) OxyMORE, ont été : (i) d'étudier le comportement sous irradiation de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  de structure initiale bixbyite, (ii) de déterminer les modifications structurales induites par effet balistique, (iii) de comprendre les mécanismes d'endommagement intervenant dans ce régime d'irradiation, (iv) d'évaluer l'influence du composé lui-même et de sa structuration en couche mince sur la stabilité structurale, (v) d'examiner la stabilité thermique des phases formées par irradiation. Pour atteindre ces buts, plusieurs techniques de caractérisation ont été combinées pour sonder, à des échelles spatiales variées et avec des sensibilités différentes, l'endommagement et les transformations structurales induits par irradiation : la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS/C), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman (Raman). La confrontation de l'ensemble des résultats expérimentaux a permis l'édification d'un scénario relativement complet du comportement sous irradiation des matériaux étudiés.

Le premier chapitre présente le contexte de l'étude et définit plus en détails les principaux axes de recherche de cette thèse. Des généralités sur les oxydes de terres rares sont ensuite énoncées, suivies de l'état de l'art sur le sujet traité. Dans le second chapitre, les processus de création de défauts sous irradiation sont décrits, avec un rappel théorique sur l'interaction ion-matière. Les principes de chaque technique d'analyse sont ensuite exposés. Le troisième chapitre présente les résultats et discussions des expériences concernant l'étude des modifications microstructurales et structurales induites par irradiation et après traitement thermique.

# Chapitre 1

<u>1</u>	<u>Contexte de l'étude</u> .....
<u>1.1</u>	<u>Les terres rares et leurs oxydes</u> .....
<u>1.1.1</u>	<u>Les terres rares</u> .....
<u>1.1.2</u>	<u>La stabilité de l'état d'oxydation des ions tripositifs</u> .....
<u>1.1.3</u>	<u>Les sesquioxydes de lanthanides</u> .....
<u>1.2</u>	<u>Intérêts de <math>Gd_2O_3</math> et de <math>Er_2O_3</math></u> .....
<u>1.3</u>	<u>Etat de l'art sur les oxydes de terres rares sous irradiation</u> .....
<u>1.3.1</u>	<u>Effet de l'irradiation à basse énergie</u> .....
<u>1.3.2</u>	<u>Effet de l'irradiation à haute énergie</u> .....



# 1 Contexte de l'étude

## 1.1 Les terres rares et leurs oxydes

De par leurs propriétés physiques particulières et leur disponibilité (le thulium, par exemple, est plus abondant que l'argent), les terres rares sont devenues un enjeu scientifique et économique qui ne cesse de prendre de l'importance. Elles ont de nombreuses applications utilisant notamment leurs propriétés optiques : coloration des verres et des céramiques ou agents de dopage pour les lasers. Par ailleurs, du fait de leurs propriétés neutroniques, un certain nombre de ces terres rares sont envisagées comme matériau absorbant neutronique. Le gadolinium est par exemple déjà utilisé comme poison neutronique consommable dans des combustibles nucléaires et l'euporium est introduit à l'intérieur des barres de commande des réacteurs nucléaires aux états Unis [DAR 14]. L'oxyde d'erbium est lui envisagé, comme détecteur de flux de neutrons, dans les futurs réacteurs à fusion [TOH 04].

### 1.1.1 Les terres rares

Les terres rares constituent une série d'éléments appelés lanthanides auxquelles s'ajoutent le scandium et l'yttrium du fait des similitudes des couches électroniques de valence. La série des lanthanides va du lanthane qui a une configuration électronique  $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$  au lutétium  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ . Les propriétés remarquables des terres rares (par exemple leurs propriétés optiques) sont liées à leur configuration électronique. Elles ont des propriétés chimiques similaires puisque les orbitales atomiques 4f ont une extension radiale plus petite que les orbitales atomiques 6s et 5d dans lesquelles se trouvent les électrons de valence. Les orbitales f sont dites « enterrées » à l'intérieur de l'atome et à l'abri de l'environnement extérieur. Les différences de propriétés chimiques des lanthanides seront donc en fait plutôt déterminées par leur rayon ionique ou atomique plutôt que par leur configuration électronique.

Le terme de terres rares est en fait un abus de langage. Le cérium est le vingt-cinquième élément le plus abondant de la terre et est aussi courant que le cuivre. Même la terre rare la moins abondante, le thulium, est plus présente que le mercure et l'argent. Comme les terres rares ont des propriétés chimiques semblables, ils ont tendance à se retrouver associés naturellement ensemble dans les minerais. Historiquement, leur séparation a été difficile, donnant ainsi l'impression de leur rareté.

### 1.1.2 La stabilité de l'état d'oxydation des ions tripositifs

La structure électronique de l'atome de lanthane est  $[\text{Xe}]5d^16s^2$ . Il est donc facile d'expliquer l'existence de l'état d'oxydation +3 par la perte des trois électrons externes. En supposant que les électrons  $5d^16s^2$  sont conservés à travers la série des atomes de  $[\text{Xe}]5d^16s^2$  à  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$  et que la transition d'un lanthanide à l'autre se fait par le remplissage de la couche 4f, il y a prédominance de l'état d'oxydation +3 car chaque atome peut perdre les électrons  $5d^16s^2$  pour former l'ion tripositif. Les configurations électroniques des lanthanides non chargés et leurs ions trois fois chargés positivement sont donnés dans le tableau 1. Pour les atomes, les orbitales 4f sont généralement plus stables que les orbitales 5d, car celles-ci sont occupées uniquement dans quelques cas. Après le lanthane, les orbitales 5d sont vides, c'est seulement à partir du gadolinium, donc lorsque les orbitales 4f sont à demi-remplies, que l'orbitale 5d est à nouveau occupée. Les configurations électroniques des ions tripositifs révèlent un remplissage séquentiel de l'orbitale atomique 4f du lanthane au lutétium de  $f^0$  à  $f^{14}$ . On remarque que le rayon ionique diminue du lanthane au lutécium donc lorsque le numéro atomique augmente.

Ainsi, lorsqu'on passe du lanthane,  $Z = 57$  au lutécium,  $Z = 71$  une contraction progressive des lanthanides est observée (figure 1).

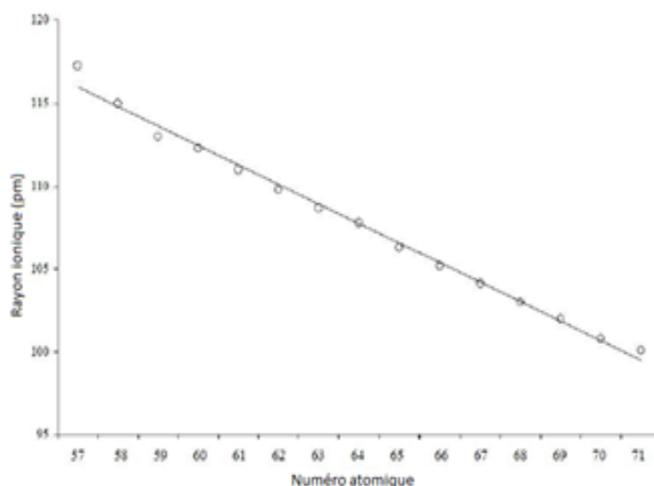


Figure 2 : Rayons ionique des ions tripositifs  $Z = 57$  à  $71$  [SHA 1976].

LES TERRES RARES ET LEURS OXYDES

Z	Élément	Configuration électronique	Rayon ionique (pm) 6CN*	Configuration électronique de l'ion Ln <sup>3+</sup>
57	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	117.2	f <sup>0</sup>
58	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	115	f <sup>1</sup>
59	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	113	f <sup>2</sup>
60	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	112.3	f <sup>3</sup>
61	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	111	f <sup>4</sup>
62	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	109.8	f <sup>5</sup>
63	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	108.7	f <sup>6</sup>
64	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	107.8	f <sup>7</sup>
65	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	106.3	f <sup>8</sup>
66	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	105.2	f <sup>9</sup>
67	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	104.1	f <sup>10</sup>
68	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	103	f <sup>11</sup>
69	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	102	f <sup>12</sup>
70	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	100.8	f <sup>13</sup>
71	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	100.1	f <sup>14</sup>

*Tableau 1: Configuration électronique des lanthanides et de leurs ions tripositif. (\* ces cations métalliques possèdent une coordinence de 6 [SHA 1976].)*

### 1.1.3 Les sesquioxydes de lanthanides

Les sesquioxydes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  sont des oxydes stables à température et à pression ambiante, à l'exception de ceux du cérium, du praséodyme et du terbium. Pour ces derniers, les oxydes contiennent le métal à l'état d'oxydation +4 en totalité (cérium) ou partiellement (praséodyme et terbium). On trouve ainsi que l'oxyde de cérium stable est  $\text{CeO}_2$  qui cristallise en structure fluorine. Historiquement, les sesquioxydes de lanthanide ont été largement étudiés, la première publication marquante date de 1925[GOL 25]. Cette première étude a mis en évidence les trois types structuraux : A (hexagonale), B (monoclinique) et C (cubique). Leurs formes cristallographiques et le polymorphisme ont été examinés à de nombreuses occasions[GOL 25], [BRA 68], [HAI 94], [ADA 98] et [ZINK 07]. A température ambiante et à pression atmosphérique, les sesquioxydes avec les terres rares La, Ce, Pr, Nd (possédant les rayons ioniques les plus élevés ou les plus faibles masses molaires parmi les lanthanides) présentent la structure cristalline de type A. Pour les sesquioxydes contenant les autres terres rares, la structure stable est la forme C. Il est à noter que la phase B a été observée à température ambiante pour les sesquioxydes avec du samarium, de l'euprimum ou du gadolinium, mais il semble qu'il s'agisse dans ce cas d'une phase métastable. Pour les sesquioxydes présentant la structure A, celle-ci reste stable jusqu'à des températures supérieures à 2000°C. Pour les sesquioxydes présentant la structure cubique de type C à température ambiante, des transitions de phase successives  $C \rightarrow B \rightarrow A$  sont observées lorsque la température augmente pour certains lanthanides (Sm, Eu), ou seulement la transition  $C \rightarrow B$  pour d'autres (Tb, Dy, Ho) et enfin la phase C reste stable jusqu'à des températures élevées pour les lanthanides de plus petits rayons ioniques (de l'erbium au lutécium). Enfin, il a été répertorié deux phases de hautes températures observées à partir de 2000 °C, juste avant la fusion, désignées par H et X[FOEX 66]. Celles-ci sont considérées comme des modifications des phases hexagonale (A) et cubique (C), respectivement[ALD 79]. Seul l'oxyde de lutécium reste cubique jusqu'à la fusion. Un diagramme de phase montrant la stabilité des cinq structures de sesquioxydes en fonction de la composition et de la température est donné à la figure 2.

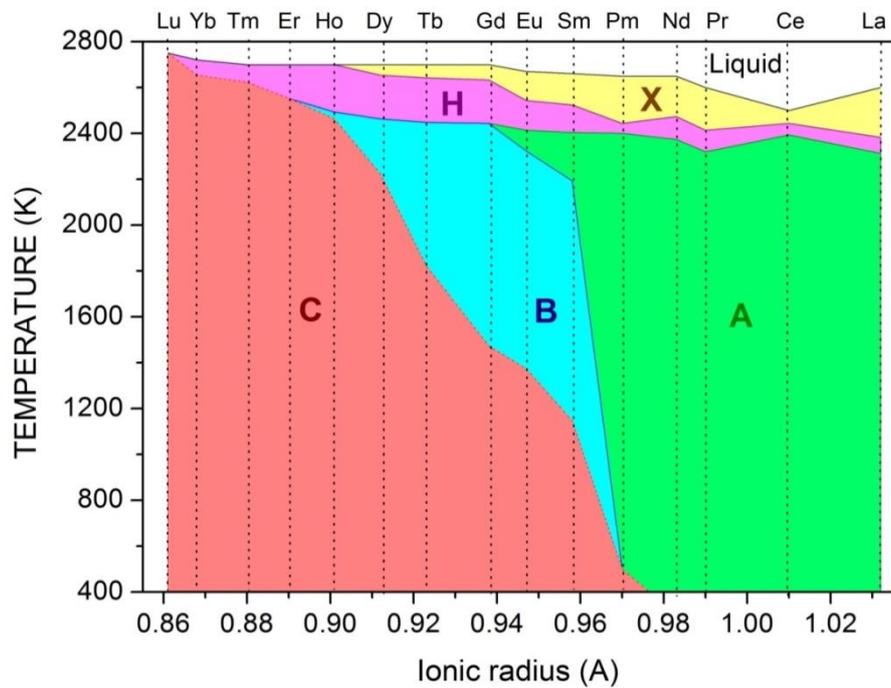


Figure 3: Diagramme de phase des sesquioxydes lanthanides C : cubique ; B : monoclinique ; A : hexagonale ; X : cubique haute température ; H : monoclinique haute température.

Le diagramme de phase accepté pour ces 5 formes de polymorphes a été construit à partir de deux données sources [WAR 61], [FOEX 66].

La structure cubique C dite bixbyite appartient au groupe spatial  $Ia-3$ . C'est une structure isotrope de type fluorine, elle est déficitaire en oxygène. Les cations sont entourés par 6 oxygènes (Figure 3). La cellule unitaire contient 32 atomes de métal et 48 atomes d'oxygène. Les lanthanides se répartissent dans deux types de sites : 3/4 dans les sites de symétrie  $C2v$  et 1/4 dans les sites de symétrie  $S6$ . Pour les sites de symétrie  $C2v$ , les deux atomes d'oxygènes manquants se situent à deux sommets opposés d'une même face. Pour les sites de symétrie  $S6$ , les lacunes en oxygène sont sur deux sommets opposés du cube.

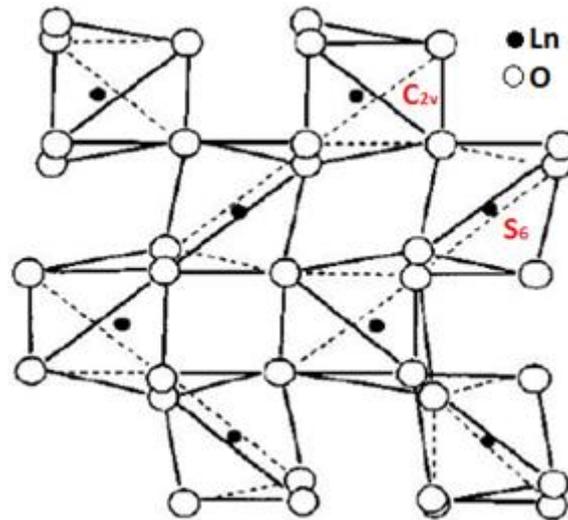


Figure 4: Structure cubique (C) de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (où Ln représente les lanthanoïdes). Les cercles pleins représentent des centres métalliques[EYR 62].

La structure monoclinique B(Figure 4) est anisotrope, elle appartient au groupe spatial  $C2/m$  avec six cellules unités par maille élémentaire. Les 12 atomes métalliques occupent des sites  $4i$ . 16 atomes d'oxygène occupent également les sites  $4i$ , et 2 oxygènes occupent le site  $2b$ . Les atomes de métal dans cette phase sont six fois et sept fois coordonnés à l'oxygène.

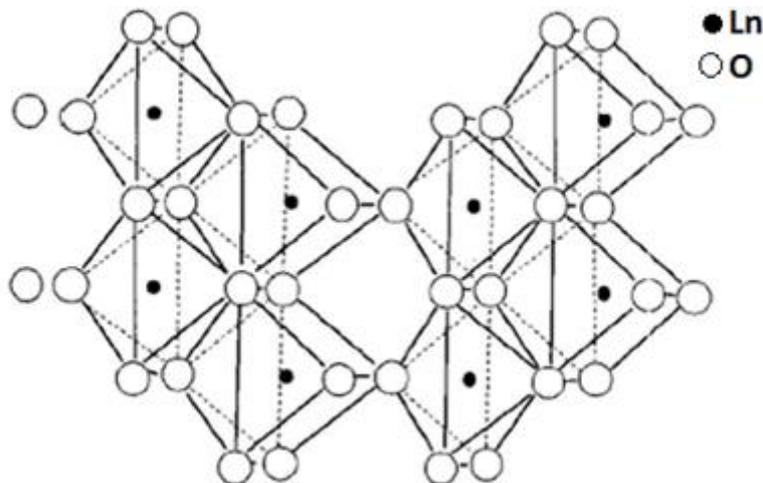


Figure 5: Structure monoclinique (B) de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ [EYR 62].

La structure hexagonale A (Figure 5) existe dans le groupe d'espace  $P-3m1$  avec une cellule unitaire par maille élémentaire. Les atomes métalliques sont sept fois coordonnés à l'oxygène avec quatre atomes d'oxygène plus proches que les trois autres.

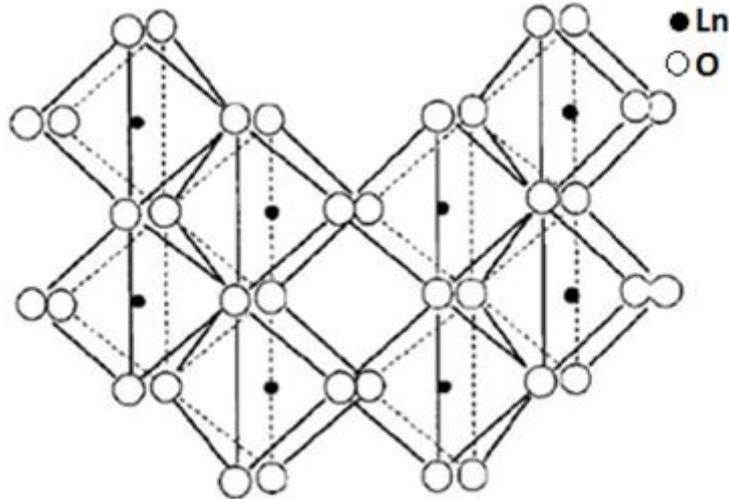


Figure 6: Structure hexagonale de (A)  $Ln_2O_3$ [EYR 62].

## 1.2 Intérêts de $Gd_2O_3$ et de $Er_2O_3$

Les oxydes de terres rares ont des applications dans de nombreux domaines. Ici nous présentons les intérêts de  $Gd_2O_3$  et de  $Er_2O_3$ .

L'amélioration des performances des circuits logiques peut se faire par l'augmentation de la permittivité diélectrique en utilisant des oxydes *high-k* ; ceci conduit à envisager le remplacement de la silice comme oxyde de grille par des oxydes à haute permittivité diélectrique. Parallèlement au fait de posséder une permittivité diélectrique élevée, les matériaux envisagés doivent satisfaire des critères importants, qui sont de trois ordres : thermodynamiques, structuraux et électroniques. Ces différents aspects sont largement documentés dans la littérature [WIL 00], [LOC 06], [ROB 00].

L'oxyde de terre rare le plus étudié actuellement comme matériau de remplacement de la silice est  $Gd_2O_3$ , de structure bixbyite. En effet, il a une permittivité diélectrique de 24 (en comparaison avec la valeur de  $SiO_2$  : 3.8) [CZE 06], une bande interdite de 5,3 eV [NOR 04], des discontinuités de bande de conduction et de valence avec le silicium

respectivement égales à 1,8 eV et 2,4 eV [LAN 01] et un paramètre de maille de 10,813 Å sensiblement égal à 2 fois celui de Si [NOR 04]. Les couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> épitaxiées sur un substrat de silicium sont des matériaux possédant une constante diélectrique élevée et il a été montré que la constante diélectrique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure monoclinique est supérieure à celle de la structure cubique [GRA 12]. De plus, ils peuvent être des tampons pour la croissance des semi-conducteurs alternatifs, dont le choix dépend de la phase de la couche de l'oxyde de terre rare [DARI 14]. En ce qui concerne la phase oxyde de terre rare, dans le cas des applications micro-électriques, la conception de couches avec un contrôle sur la composition, la concentration de dopant et de la structure cristallographique serait souhaitable pour des matériaux à haute performance. À cet effet, l'irradiation et/ou l'implantation ionique peut être une voie prometteuse. En effet, l'implantation ionique est un procédé qui permet le contrôle de la concentration de dopant en profondeur [LAR 11].

Les sesquioxydes de terres rares (comme l'oxyde de gadolinium, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) présentent également des propriétés structurales et physiques intéressantes qui les rendent des matériaux appropriés pour de nombreuses applications potentielles dans plusieurs domaines notamment dans l'industrie électronucléaire. Les aciers base fer renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) présentent une forte résistance mécanique à haute température et sont envisagés comme matériaux de structure dans les réacteurs à neutrons rapides; l'oxyde de gadolinium est l'une des phases oxyde envisagées dans ces nouveaux alliages. Dans certains concepts de réacteurs, les oxydes d'erbium et de gadolinium sont envisagés comme absorbeur de neutrons rapides car ils présentent une grande section efficace de capture des neutrons [GOS 07]. Les oxydes d'erbium et d'euporium possèdent un bon signal luminescent, ce qui fait d'eux de potentiels outils de diagnostic des flux de neutrons dans le futur réacteur à fusion ITER [TOH 04]. Pour la microélectronique (dopage) et le nucléaire, comprendre le comportement de ces oxydes sous irradiation s'avère donc très important.

## 1.3 Etat de l'art sur les oxydes de terres rares sous irradiation

Pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique où un dopage est nécessaire ou dans le domaine de l'énergie nucléaire, ces oxydes sont ou seront soumis à des irradiations ioniques. Quelques études ont été menées concernant le comportement de certains sesquioxides sous irradiation dans les domaines de ralentissement nucléaire et électronique, elles sont ci-dessous résumées.

### 1.3.1 Effet de l'irradiation à basse énergie

L. Kittiratanawasin *et coll.* ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire afin d'analyser les effets de l'irradiation de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  dans le cas de collisions atomiques purement balistiques sans tenir compte des effets électroniques. Dans [KIT 09] ont été identifiés les principaux types de défauts formés dans le domaine des basses énergies, les énergies seuil de déplacement et la structure des cascades de collisions. Selon les auteurs il se forme majoritairement des défauts ponctuels, et notamment des lacunes d'oxygènes qui ont en outre la barrière de diffusion la plus basse. La grande différence de masse et également la grande différence de section efficace de collision entre les ions Er et les ions O sont à l'origine de la différence de type de cascades de collisions induites par ces deux atomes. Lorsque l'atome primaire (*pka*, *primary knocked-on atom*) est l'oxygène, les cascades ont une longue portée et présentent de nombreuses ramifications. Si le *pka* est Er les cascades seront plus denses, il va transférer plus d'énergie cinétique et donc produire plus de défauts. Le *pka* Er produit principalement des bi-lacunes et des couples d'interstitiels Er et O. Le *pka* O produit plutôt des défauts dans le sous-réseau oxygène, principalement des lacunes et des interstitiels.

B. Antic *et coll.* [ANT 09] ont analysé les effets de l'irradiation dans trois types de polycristaux d'oxydes de terres rares de structure bixbyite dans le domaine du ralentissement nucléaire à température ambiante (RT).  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ont été irradiés avec des ions  $\text{O}^{2+}$  de 30 keV jusqu'à une fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les analyses en diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante et par spectroscopie Raman montrent que  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  subit une transformation partielle de la structure cubique C en une structure monoclinique B ; les spectres Raman dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  témoignent d'un fort désordre dans la structure cubique initiale, alors que  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a conservé une structure très bien cristallisée, peu affectée par l'irradiation.

M. Tang *et coll.* [TAN 04], [TAN 06], [TAN 06]<sup>2</sup>, [TAN 06]<sup>3</sup>, [TAN 07] et [TAN 07]<sup>2</sup> ont mené une vaste étude sur le comportement sous faisceau d'ions de polycristaux de divers oxydes de terres rares (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Dans [TAN 06] M. Tang *et coll.* ont analysé les effets de l'irradiation des ions Kr<sup>2+</sup> de 300 keV à une fluence de 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> à température cryogénique dans des polycristaux de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les trois oxydes se comportent différemment sous irradiation dans ce domaine des pertes d'énergie nucléaires. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> subit une transformation de structure de la phase C à la phase B quasi complète et Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transforme partiellement, contrairement aux résultats présentés par B. Antic *et coll.* [ANT 09]. Pour ces deux composés le changement de structure s'accompagne d'une diminution de 9% (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et 9.6% (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) du volume molaire. En revanche, la structure cristalline de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas affectée par l'irradiation, seul un élargissement des pics de diffraction est observé quand la dose d'ions augmente, associé à la présence de défauts étendus et/ou à une diminution de la taille des grains suite à l'irradiation.

Dans [TAN 06]<sup>2</sup> M. Tang *et coll.* ont augmenté la dose d'irradiation avec des ions Kr dans les polycristaux Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jusqu'à une fluence de 5x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. Deux transformations de phase successives ont lieu : à 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>, la structure monoclinique de type B est formée comme observé dans [TAN 04]. La structure hexagonale de type H apparaît à 5x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. Les données de DRX montrent que la phase B diminue alors que la phase H augmente lorsque la dose d'ions croît.

Dans [TAN 07]<sup>2</sup> M. Tang *et coll.* ont comparé les effets d'irradiation à température cryogénique de deux types d'ions : lourd (Kr) et léger (Ne). Ils ont sélectionné les conditions expérimentales (Kr<sup>2+</sup> de 300 keV à une fluence de 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> et Ne<sup>2+</sup> de 150 keV à une fluence de 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>) de façon à avoir pour ces deux types d'irradiation le même niveau de dpa soit environ 2.5 déplacements par atome. Quel que soit l'ion, l'irradiation conduit dans les trois composés, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à une transformation ordre-désordre (à ce niveau de dpa) : la structure bixbyite ordonnée a été transformée en une structure fluorine désordonnée (à noter que dans l'étude présentée ci-dessus, la fluence était 10 fois plus élevée pour les ions Kr).

Enfin dans [TAN 07] les auteurs ont testé l'effet de la température sur la transformation de phase induite par irradiation dans Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique. Comme indiqué précédemment, l'irradiation à température cryogénique avec des ions Kr<sup>2+</sup> de 300 keV à une fluence de 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> induit le passage de la phase C à une structure fluorine désordonnée et cette transformation est totale. En revanche, l'irradiation à température ambiante n'induit qu'une transformation partielle, même à une fluence dix fois plus élevée.

R.J. Gaboriaud *et coll.* [GAB 12], [GAB 13] et [GAB 14] ont étudié la résistance vis-à-vis de l'irradiation de couches minces de  $Y_2O_3$  telles que déposées par pulvérisation ionique et aussi subséquemment recuites. Avec la pulvérisation par faisceau d'ions les couches minces de  $Y_2O_3$  ont une structure cristallographique très particulière quel que soit le substrat. Les échantillons présentent un pic de Bragg qui est non-symétrique avec un sommet non loin de la valeur de l'angle théorique des plans (222) de la structure cubique. Le résultat est la coexistence de trois phases cristallographiques: la structure cubique, la structure monoclinique et une structure fluorine-désordonnée. Après un recuit il ne reste que la structure cubique. Ces couches minces ont été irradiées dans le domaine des basses énergies à température cryogénique avec des ions  $Xe^{2+}$  à différentes énergies et différentes fluences. Les principaux résultats sont présentés ci-après.

Dans [GAB 12] et [GAB 13] R.J. Gaboriaud et coll. ont montré qu'en fonction de l'énergie du faisceau de Xe, trois transformations de phases différentes sont observées lors de l'irradiation des couches minces recuites. À 70 keV un processus de polygonisation qui conduit à la formation d'une couche nanocristalline constituée de petits grains désorientés est observée. Les films minces irradiés à 100 keV sont principalement constitués d'une forte densité de nanocristaux de structure cubique entourés de régions amorphes. Enfin, à 200 keV, les couches présentent une structure monoclinique. Les données de DRX de cet échantillon montrent que l'intensité du pic de Bragg de la structure C diminue, mais il ne disparaît pas lorsque des pics supplémentaires de la structure B apparaissent. Dans ce dernier cas, le film mince est toujours cristallin. Alors que, pour l'échantillon tel que déposé étudié dans [GAB 13], deux régimes sont identifiés en fonction de l'énergie des ions. Tout d'abord, pour les basses énergies, quand l'énergie du faisceau d'ions augmente jusqu'à 180 keV, l'intensité de diffraction du pic cubique diminue régulièrement sans la présence de pics supplémentaires. À des énergies plus élevées, entre 200 et 380 keV, le pic cubique initial disparaît et de nouvelles réflexions caractéristiques de la structure monoclinique apparaissent. La microstructure des échantillons tels que déposés a été observée par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) après irradiation d'ions à différentes énergies pour une même dose d'ions. Après irradiation à 70 keV, un processus de polygonisation conduisant à la formation d'une couche nanocristalline constituée de petits grains désorientés est observé dans la partie supérieure du film. Après irradiation à 100 keV, cette même moitié du film présente un caractère amorphe. Dans l'échantillon irradié à 200 keV l'ensemble de la couche de  $Y_2O_3$  est modifiée et deux nouvelles microstructures se forment. La couche supérieure est bien cristallisée et correspond à la structure monoclinique. La couche inférieure est similaire à la couche nanocristalline/amorphe de 100 keV. Lors de l'augmentation de l'énergie jusqu'à 380 keV, l'échantillon présente de gros grains de structure monoclinique sur toute l'épaisseur du film.

Les conclusions à tirer de cette étude sont que l'évolution de la microstructure et de la structure cristalline sont déterminées par l'énergie déposée et que la qualité cristalline de la phase cubique initiale (*i.e.* présence ou pas de la phase de fluorine-désordonnée) de  $Y_2O_3$  est d'une importance primordiale dans le processus de changement de phase induite par irradiation.

Dans [GAB 14] les auteurs ont analysé les effets de l'irradiation avec des ions  $Xe^{2+}$  de 260 keV à différentes fluences sur des couches minces de  $Y_2O_3$  recuites afin d'établir une cinétique de transformation de phase cubique à monoclinique qu'ils avaient précédemment identifiée dans [GAB 12] et [GAB 13]. Deux étapes sont clairement mises en évidence. La première étape correspond à la création et migration de défauts ponctuels conduisant à la nucléation de boucles de dislocations qui génèrent un champ de contrainte hydrostatique. Cette contrainte, de l'ordre du GPa (en compression), favorise la montée des dislocations et donc la polygonisation d'une part et le passage à la phase monoclinique ensuite, ce qui constitue la seconde étape.

M. Jublot *et coll.* [JUB 07] ont étudié les effets de l'irradiation avec des ions Xe dans le domaine du ralentissement nucléaire à température cryogénique, dans des couches minces de  $Y_2O_3$  telles que déposées où coexistent les trois phases cristallographiques précédemment décrites. Les résultats de MET de ces films minces de  $Y_2O_3$  irradiés avec des ions  $Xe^{2+}$  de 220 keV montrent qu'ils sont divisés en trois zones où la cristallographie est différente: une zone de surface, une zone à l'interface avec le substrat et une zone médiane entre les deux régions précédemment décrites. Les zones de surface et d'interface restent de structure cubique alors que la partie médiane de la couche mince devient monoclinique, tandis que le dépôt d'énergie est constant sur les 50 premiers nanomètres puis il diminue progressivement et s'annule vers 100 nm. Une des conclusions à tirer de ces travaux est que les transformations ne sont pas uniquement liées au dépôt d'énergie.

### 1.3.2 Effet de l'irradiation à haute énergie

S. Hémon *et coll.* [HEM 97] ont publié la première étude montrant la transformation de phase cubique à monoclinique de polycristaux d' $Y_2O_3$  irradiés avec des ions lourds rapides. Ils ont effectué deux séries d'irradiations à température cryogénique : la première avec des ions Pb de 0.86 GeV soit une perte d'énergie électronique (cf. 2.1.5)  $Se = 3.8$  keV/nm jusqu'à une fluence de  $3 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>, la seconde avec des ions Ta de 1 GeV afin d'avoir une perte

d'énergie électronique quasi similaire soit  $Se = 3.4 \text{ keV/nm}$  et à une fluence de  $1.77 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Pour les deux types d'irradiations les auteurs observent une transformation de la structure initiale cubique en un mélange de phases cubique et monoclinique. Les données de DRX montrent que la proportion de la phase B augmente avec la fluence d'ions ; les auteurs supposent que la nouvelle phase apparaît dans de petits domaines et qu'elle croît à mesure que la dose d'ions augmente.

R.J. Gaboriaud et coll. [GAB 13] ont irradiés des films minces de  $Y_2O_3$  tels que déposés (mélange d'une structure fluorine désordonnée et de la structure cubique bixbyite) et recuits (structure uniquement cubique) à température ambiante avec des ions Xe de 92 MeV soit un  $Se=18 \text{ keV/nm}$ , jusqu'à une fluence de  $4.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . L'analyse de DRX couplée aux données HRTEM indique clairement une transformation de la structure cubique en une structure monoclinique. Aucune différence de comportement entre les échantillons tels que déposés et recuits n'est observée (contrairement à ce que ces auteurs ont vu à basse énergie, cf. 1.3.1).

Cameron L. et coll. [TRA 15] ont récemment publié une étude sur les effets de l'irradiation avec des ions lourds rapides sur des polycristaux d'oxydes de terres rares cubiques,  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Sm, Gd, Ho, Tm$  et  $Lu$ ) réalisées à température ambiante. Les transformations structurales résultant de l'exposition à des faisceaux d'ions Xe de 185 MeV et d'ions Au de 2246 MeV à des fluences allant jusqu'à  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  pour les deux types d'irradiations ont été caractérisées par diffraction de rayons X en incidence rasante et par spectroscopie Raman. L'irradiation avec des ions Au de 2246 MeV induit une transformation de phase progressive C à B des polycristaux  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  et  $Ho_2O_3$ , alors que les polycristaux  $Tm_2O_3$  et  $Lu_2O_3$  restent cubiques. L'analyse des fractions des phases C et B de chaque oxyde de terre rare en fonction de la fluence des ions montre que le taux de transformation diminue à mesure que le numéro atomique du lanthanide augmente (et donc que le rayon atomique du cation diminue, du fait de la contraction des lanthanides, cf. 1.1.2). En effet, pour les trois sesquioxydes avec des lanthanides de numéro atomique relativement faible, à savoir  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  et  $Ho_2O_3$  l'irradiation induit une forte diminution de la cristallinité jusqu'à un état quasi amorphe et quelques pics caractéristiques de la phase B de faibles intensité sont observés dans les diffractogrammes de rayons X. L'augmentation du numéro atomique ralentit la cinétique de transformation de phase C à B. Ces mêmes conditions d'irradiation sur les sesquioxydes de lanthanides avec des cations de petit rayon ( $Tm_2O_3$  et  $Lu_2O_3$ ) n'induisent qu'une transformation partielle de la phase C à la phase X. Les auteurs ont identifié les mécanismes induisant ces diverses transformations de phases : la phase B résulte de la production de défauts anti-Frenkel et l'agrégation des lacunes anioniques dans des clusters plans, selon un mécanisme très semblable à celui proposé par Gaboriaud et coll., tandis que la formation de la phase de type X et de la phase amorphe sont dues à la création de traces latentes qui se forment le long de la trajectoire des ions.

Sattonnay *et al.* [SAT 16] ont récemment initié une étude sur des polycristaux de  $Gd_2O_3$  et  $Eu_2O_3$  irradiés avec des ions Pb de 94 MeV (Se = 20 keV/nm ; Rp = 8.3  $\mu m$ ) et Xe de 1042 MeV (Se = 29 keV/nm ; Rp = 42  $\mu m$ ) à des fluences allant de  $2 \times 10^{11}$  à  $5 \times 10^{14}$   $cm^{-2}$ . Ils ont montré pour les deux matériaux étudiés, lors des deux types d'irradiation, que la phase monoclinique formée présente une forte orientation préférentielle selon la dose d'ions. Les intensités relatives des pics évoluent avec l'augmentation de la fluence des ions. Ils ont également effectué un traitement thermique durant 1h à 800°C. Ils observent une recristallisation de la structure monoclinique. Cela indique que le recuit améliore la cristallinité de la phase B produit par l'irradiation.

En conclusion, l'irradiation aux ions initie dans la plupart des oxydes de terres rares un changement de structure cristal à cristal et notamment, le plus fréquemment, une transformation de phase cubique à monoclinique ; parfois, une transformation de la phase C à la phase X est observée, et certains auteurs ont relevé la présence de zones amorphes.

Que ce soit dans le domaine du ralentissement nucléaire ou du ralentissement électronique, la transformation de phase C à B semble suivre une cinétique en plusieurs étapes. Tout d'abord, l'irradiation génère des défauts ponctuels qui s'agglomèrent pour former des défauts étendus, notamment des boucles de dislocations d'oxygène. La croissance et l'augmentation de densité de ces défauts étendus induit une fragmentation du cristal, c'est-à-dire la formation de nanocristaux (polygonisation) qui demeurent cubiques ; la relaxation de la contrainte interne de ce système se produit par réarrangement de ces boucles pour donner la structure monoclinique.

# Chapitre 2

<u>2</u>	<u>Techniques et procédures expérimentales</u> .....	
<u>2.1</u>	<u>L'irradiation aux ions</u> .....	
<u>2.1.1</u>	<u>Interactions des ions avec la matière</u> .....	
<u>2.1.2</u>	<u>Parcours des ions dans la matière</u> .....	
<u>2.1.3</u>	<u>SRIM : Logiciel de simulation de la pénétration des ions dans la matière</u> ..	
<u>2.1.4</u>	<u>Endommagement dans le domaine du ralentissement nucléaire</u> .....	
<u>2.1.5</u>	<u>Endommagement dans le domaine du ralentissement électronique</u> .....	
<u>2.1.6</u>	<u>Les modèles phénoménologiques des cinétiques d'endommagement</u> .....	
<u>2.2</u>	<u>La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS/C)</u> .....	
<u>2.2.1</u>	<u>Principe de la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)</u> .....	
<u>2.2.2</u>	<u>La Canalisation</u> .....	
<u>2.3</u>	<u>La diffraction des rayons X</u> .....	
<u>2.3.1</u>	<u>Principe de la diffraction des rayons X</u> .....	
<u>2.3.2</u>	<u>Diffusion des rayons X dans la matière</u> .....	
<u>2.4</u>	<u>La spectroscopie Raman</u> .....	
<u>2.4.1</u>	<u>Principe de la spectroscopie Raman</u> .....	
<u>2.4.2</u>	<u>La spectroscopie Raman pour caractériser les effets de l'irradiation</u> .....	



## 2 Techniques et procédures expérimentales

### 2.1 L'irradiation aux ions

L'irradiation aux ions consiste à utiliser des atomes chargés énergétiques (les projectiles) pour modifier – endommager, restaurer, structurer... - un matériau (la cible). Si l'objectif de l'irradiation est d'introduire le projectile en quantité et à une profondeur données, on parle d'implantation ionique. Dans les deux cas, les changements microstructuraux induits par le transfert d'énergie des projectiles à la cible peuvent alors affecter les caractéristiques de la matrice (comme son volume ou sa structure cristalline) ainsi que ses propriétés physico-chimiques. La nature des modifications est liée à deux paramètres principaux : l'état physico-chimique de la matrice, c'est-à-dire cristalline ou amorphe, métallique, isolante ou conductrice, et le domaine énergétique des particules incidentes (leur nature chimique étant aussi un facteur important, notamment lorsqu'il s'agit de gaz, H, He ou Xe, généralement peu solubles dans les matériaux et ayant tendance à former des bulles).

Les processus de ralentissement des projectiles dans la matière, ainsi que ceux de création de défauts, sont présentés brièvement ci-après.

#### 2.1.1 Interactions des ions avec la matière

Une particule chargée, et notamment un ion, passant à travers la matière, interagit avec celle-ci en lui cédant son énergie. Cette interaction entre la particule incidente et les atomes (noyaux et électrons) de la cible est décrite par deux processus de ralentissement :

**Interactions nucléaires** : ce sont des diffusions élastiques des projectiles par les noyaux (écrantés) des atomes constituant la cible. Elles constituent la source principale des déplacements atomiques. Ces collisions élastiques sont prépondérantes pour des ions ayant une énergie de quelques keV.uma<sup>-1</sup>. Ce domaine correspond aux ions lourds de faible énergie ( $10^1 - 10^3$  eV), mais aussi à la fin du parcours d'un ion d'énergie plus importante.

**Interactions électroniques** : ce sont des collisions inélastiques entre les projectiles et des électrons de la cible. Ce processus peut conduire à l'excitation et l'ionisation des atomes

de la cible et s'accompagne de nombreux processus secondaires (émission d'électrons et de photons). Dans ce domaine, la particule incidente a une trajectoire rectiligne sur la majorité de son parcours (du fait de sa forte masse relative par rapport aux électrons, elle ne subit que de faibles déviations à chaque interaction). Ces interactions sont prédominantes pour des énergies supérieures à la centaine de keV.uma<sup>-1</sup>.

Les contributions respectives de ces deux mécanismes d'interaction dépendent, outre de l'énergie de la particule incidente, de sa masse (et donc de sa vitesse), de son état de charge effectif et de la nature des atomes cibles. L'énergie des ions peut notamment être ajustée afin d'étudier spécifiquement les effets balistiques (ions de quelques centaines de keV) ou électroniques (ions de quelques centaines de MeV)(Cf. Figure 6).

Le ralentissement des ions dans la matière est caractérisé par la perte d'énergie par unité de longueur,  $-dE/dx$ , généralement exprimée en keV.nm<sup>-1</sup>. Si on se place du point de vue de la cible, cette valeur devient positive. La perte d'énergie totale est la somme des pertes d'énergie nucléaire et électronique, considérées comme indépendantes l'une de l'autre :

Équation 1:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucléaire} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{électronique}$$

Il est d'usage de confondre perte d'énergie et pouvoir d'arrêt, S, bien qu'en toute rigueur, ce dernier soit la perte d'énergie divisée par le nombre d'atomes cible par unité de volume (N) :

Équation 2

$$S_{total} = S_n + S_e = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx}\right)_e$$

L'expression de la perte d'énergie totale par unité de parcours a largement été décrite dans de nombreux ouvrages tels que<sup>[HOI 63]</sup>.

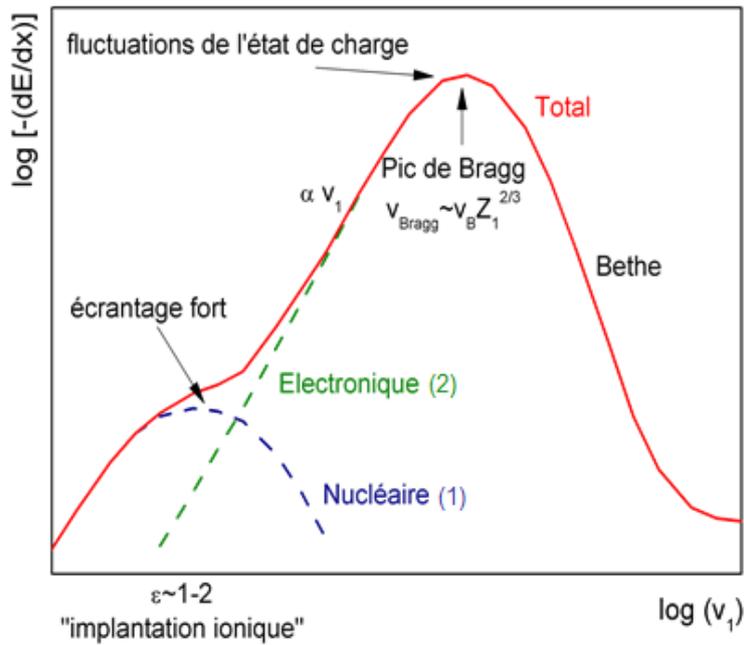


Figure 7: Schématisation des composantes nucléaire (bleu) et électronique (vert) du pouvoir d'arrêt total (rouge) en fonction de la vitesse de l'ion incident. (1) les ions de basse énergie (courbe bleue) ( $E < 10 \text{ keV/uma}$ ) se ralentissent principalement par des collisions élastiques avec les noyaux des atomes de la cible. (2) les ions de grande énergie (courbe verte) ( $E > 1 \text{ MeV/uma}$ ) perdent leur énergie par des collisions inélastiques avec les électrons des atomes de la cible.

### Le domaine des grandes vitesses :

L'ion incident est complètement « épluché » de ses électrons et peut donc être considéré comme un ion de charge ponctuelle égale à  $Z_1e$ . Il interagit à travers un potentiel coulombien (Rutherford) avec les électrons de la cible. Le domaine de validité de la formule de Bethe est restreint par deux conditions essentielles : l'ion doit être « nu » dans la matière, sa vitesse  $V_1$  doit donc être supérieure à la vitesse de ses propres électrons et à celle des électrons de la cible. Dans ce domaine, le pouvoir d'arrêt décroît avec la vitesse du projectile.

Suit la zone Bethe-Block : zone où le pouvoir d'arrêt décroît quand la vitesse de l'ion augmente.

### Le domaine des vitesses intermédiaires :

Quand la vitesse du projectile diminue, le processus de capture entre en concurrence avec celui d'ionisation. Dans ce domaine, l'ion projectile n'est alors plus totalement épluché :

il capture des électrons de la cible et son état de charge diminue. Sa charge électrique moyenne devient inférieure à  $Z_1e$ , et le pouvoir d'arrêt électronique devient ainsi plus faible que ne le prévoit la formule de Bethe. Le domaine de validité de cette dernière peut alors être étendu en introduisant une charge effective  $Z_1^*$ . Ainsi, aux vitesses intermédiaires, du fait des effets antagonistes entre la variation de la vitesse et de la charge effective, le dépôt d'énergie passe par un maximum, appelé pic de Bragg, et finit par décroître lorsque l'énergie des ions diminue.

### Le domaine des basses vitesses :

À faible vitesse, l'ion possède la plus grande partie de ses électrons. Au cours de la collision entre l'ion et un atome cible, les nuages électroniques des deux partenaires se recouvrent, un réarrangement des niveaux électroniques a lieu au cours de l'interaction, engendrant la formation d'une quasi-molécule possédant ses propres états électroniques. Seuls les électrons faiblement liés de la cible contribuent à la perte d'énergie de l'ion [LUN 61].

Avec :

$Z_1$  numéro atomique de l'ion incident

$v_1$  vitesse de l'ion incident

$e$  charge de l'électron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C)

### 2.1.2 Parcours des ions dans la matière

Le parcours d'un ion dans la matière est par définition la distance qu'il peut parcourir avant de s'arrêter par thermalisation. Ce parcours total de l'ion peut être donné par la formule suivante :

Équation 3

$$R = \int_{E_0}^0 \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE$$

La notion la plus communément utilisée représentée dans la Figure 7 est celle du parcours projeté ( $R_p$ ), qui est la projection de  $R$  sur la direction incidente de l'ion et qui correspond à la profondeur de pénétration moyenne de l'ion par rapport à la surface du

matériau cible. Le calcul du parcours tient compte des effets combinés des interactions électroniques et nucléaires. Par ailleurs, la répartition statistique en profondeur des parcours, si on la considère comme gaussienne, est centrée sur  $R_p$  et est caractérisée par un écart-type  $\Delta R_p$  (et donc une largeur à mi-hauteur, FWHM,  $\Delta X_p = 2.356 \Delta R_p$ ).

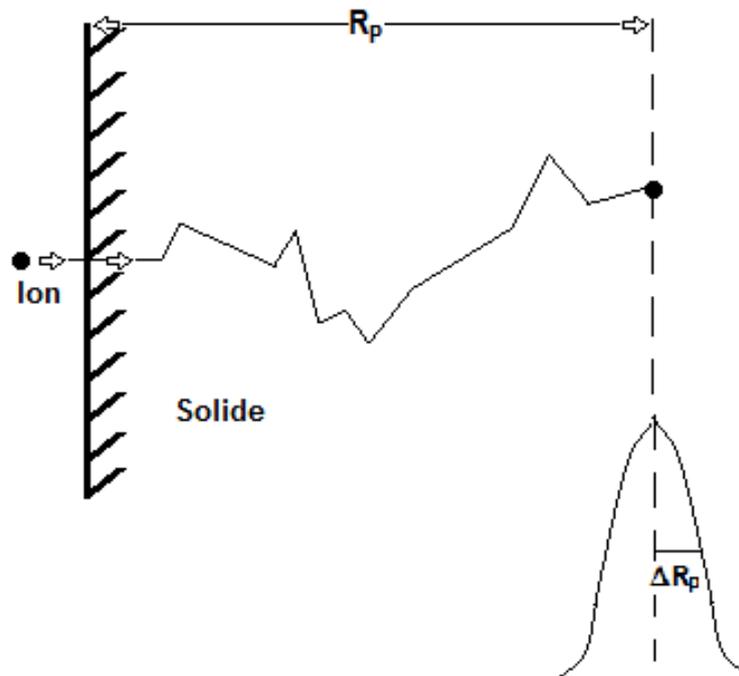


Figure 8: Schéma du parcours d'un ion dans la matière.

### 2.1.3 SRIM : Logiciel de simulation de la pénétration des ions dans la matière

Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [ZIE 00] permet de simuler l'interaction entre tout couple projectile/cible sur une très large gamme en énergie, typiquement du keV au GeV. Dans cette méthode Monte-Carlo (le paramètre d'impact est tiré au hasard à chaque nouveau projectile), les valeurs des pouvoirs d'arrêt utilisées ont été établies à partir de tables semi-empiriques et l'énergie transférée à un atome-cible est analysée pour donner les résultats suivants :

- la distribution en profondeur des ions incidents et le parcours moyen  $R_p$ ,
- la distribution en profondeur des déplacements atomiques et des défauts générés, ce qui permet de calculer le nombre de dpa (cf. Équation 4),
- les distributions en profondeur de l'énergie déposée par ionisation ( $S_e$ ) et par collisions élastiques ( $S_n$ ).

Le code SRIM couple deux méthodes: celle de Kinchin-Pease [[KIN 55] « *Ion Distribution and Quick Calculation of Damage* » permet d'estimer le nombre total d'atomes déplacés dans le matériau dans le cas du modèle de Kinchin-Pesse (cf. 2.1.4) et celle de la cascade de collisions « *Detailed Calculation with full Damage Cascades* », qui permet le suivi des atomes-cibles jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à l'énergie seuil de déplacement atomique  $E_d$  (i.e. l'énergie minimale nécessaire pour déplacer de manière définitive un atome-cible de son site, dont la valeur est de l'ordre de quelques dizaines d'eV). Il est important de préciser que cette simulation ne tient pas compte de la cristallographie du matériau, ni des processus thermiquement activés.

#### 2.1.4 Endommagement dans le domaine du ralentissement nucléaire

Les processus élastiques peuvent conduire à la mise en mouvement des atomes de la cible lorsque l'énergie transférée par la particule incidente est supérieure à l'énergie seuil de déplacement atomique  $E_d$ . Cet atome déplacé, appelé premier atome de recul ou PKA (*Primary Knock-on Atom*), est éjecté de son site. Une paire de Frenkel, i.e. une lacune et un interstitiel, est alors créée. Si l'énergie cinétique transmise est suffisamment grande par rapport à  $E_d$ , les atomes de recul peuvent induire un ensemble de déplacements d'autres atomes, dans un volume limité, formant une cascade de collisions.

Kinchin *et al.* [KIN 55]<sup>2</sup> ont modélisé le nombre moyen d'atomes déplacés  $N_d$  par un atome animé d'une énergie transmise  $E_t$ . Ils distinguent trois cas :

1.  $E_t < E_d$        $N_d = 0$       l'atome cible n'est pas déplacé ;
2.  $E_d < E_t \leq 2E_d$ ,       $N_d = 1$       l'atome cible est éjecté de son site ;
3.  $E_t > 2E_d$ ,       $N_d = E_t / 2E_d$ ,      l'atome cible est éjecté de son site et devient à son tour projectile, conduisant à une cascade de collisions.

Ainsi, en plus des atomes directement en interaction avec la particule incidente, des atomes sont déplacés par un transfert d'énergie venant des atomes préalablement touchés : c'est donc le phénomène de cascade de déplacements. Le nombre d'atomes déplacés sera nettement supérieur au nombre d'ions bombardant la cible. Le paramètre pour rendre compte du niveau d'endommagement (présumé et non mesuré car tous les défauts créés ne sont pas stables) est le déplacement par atome (dpa). Le nombre de dpa représente le rapport entre le nombre d'atomes déplacés lors d'une irradiation et le nombre d'atomes présents dans le volume irradié. Ce nombre sert de comparaison entre les taux d'endommagement créés par des ions de nature et d'énergie différentes dans le domaine du ralentissement nucléaire. Il peut être obtenu grâce au code de calculs SRIM, et, dans le cas (utilisé ici) d'une simulation en mode « Full cascades », il est donné par la relation :

Équation 4

$$dpa = \frac{D_{TRIM} * 10^8 * \Phi}{d}$$

- $D_{TRIM}$  est le nombre total d'atomes mis en mouvement, par unité de longueur, par ion incident (at. Å<sup>-1</sup>.ion<sup>-1</sup>);
- $\Phi$  est la fluence d'irradiation en ions par unité de surface (cm<sup>-2</sup>);
- $d$  est la densité atomique (at.cm<sup>-3</sup>).

Les processus élastiques entraînent, *via* les cascades de collisions, des modifications importantes de la microstructure d'un solide irradié, allant de la création de défauts à l'échelle microscopique, *i.e.* paires de Frenkel (lacune-interstitiel), défauts de Schottky (lacunes stœchiométriques), jusqu'à la formation de défauts étendus, *i.e.* agglomérats de défauts ponctuels, pouvant être uni- (dislocation), bi- (boucle de dislocations) ou tridimensionnels (cavités).

### 2.1.5 Endommagement dans le domaine du ralentissement électronique

L'excitation électronique peut induire la création de traces latentes (excitation collective et dense d'atomes de la cible) : le matériau est endommagé par le biais d'une réponse collective du matériau. Différents modèles ont été développés pour rendre compte

de la formation de traces latentes dans les matériaux cristallins. Le modèle le plus utilisé est celui dit de la pointe thermique. Dans ce modèle, la particule incidente produit dans une région localisée près de son trajet une augmentation intense de la température locale du matériau. Celle-ci peut entraîner, si elle devient supérieure à la température de fusion du matériau, l'apparition d'une zone liquide (voire « gazeuse ») amorphe. La conductivité thermique du matériau influant sur la vitesse de refroidissement de la zone en fusion, une trempe rapide peut empêcher la réorganisation du réseau cristallin et conduire à l'amorphisation [TOU 92] et [SAT 12], ou, au contraire, dans certains matériaux (comme SiC) [DEB 12] une recristallisation peut avoir lieu lors de la phase de refroidissement.

### 2.1.6 Les modèles phénoménologiques des cinétiques d'endommagement

Différents modèles phénoménologiques ont été proposés pour rendre compte de l'évolution d'un matériau irradié. Ils ont été initialement développés pour décrire l'amorphisation dans le domaine du ralentissement nucléaire dans le cas spécifique des semi-conducteurs [GIB 62], puis appliqués à un grand nombre de matériaux, notamment des céramiques [WEB 98]. Ces modèles, indépendants de la nature précise des défauts, ont également été largement utilisés pour décrire l'endommagement par irradiation dans le domaine du ralentissement électronique pur. Ils reproduisent l'évolution de la fraction du matériau transformée par irradiation (fraction amorphe, fraction d'atomes déplacés, transition de phases suivant les cas) en fonction de la fluence. Parmi les modèles proposés dans les articles de revue consacrés à ce sujet [WEB 00], retenons à titre d'exemples (Figure 8):

- **Le modèle d'impact direct** [GIB 62] :

*Équation 5*

$$f_t = f_t^S [1 - \exp(-S\Phi)]$$

où  $f_t$  est la fraction transformée,  $\Phi$  la fluence ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $S$  la section efficace d'endommagement ( $\text{cm}^2$ ) et  $f_t^S$  la fraction transformée à saturation.

Ce modèle suppose que chaque ion crée une zone entièrement transformée (soit dans la trace latente pour le cas où le ralentissement électronique est prépondérant, soit dans les cascades de collisions atomiques lors d'un ralentissement purement nucléaire). Bien évidemment, lorsque la transformation est totale  $f_t^S = 1$ .

- **Le modèle à double recouvrement de cascade** (ou double impact<sub>[WEB 00]</sub>) :

*Équation 6*

$$f_t = 1 - \left[ \left( 1 + S\Phi + \frac{S^2\Phi^2}{2} \right) \exp(-S\Phi) \right]$$

Le projectile crée une région contenant des défauts ponctuels ou étendus. La concentration locale de défauts croît avec la fluence jusqu'à la transformation totale de la zone endommagée après deux impacts.

- **Le modèle MSDA (Multi Step Damage Accumulation)**

Pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le modèle phénoménologique MSDA (Multi-Step Damage Accumulation) [JAG 09]. Il repose sur l'hypothèse que la création de défauts résulte d'une série de réorganisations atomiques déclenchées par des sollicitations d'ordre microscopique et/ou macroscopique. Chaque nouvelle étape se produit lorsque la structure du matériau irradié est déstabilisée par les défauts accumulés, c'est-à-dire lorsque cette structure devient énergétiquement moins favorable qu'une autre. Notons que l'énergie d'un cristal endommagé est généralement toujours supérieure à celle d'un cristal vierge. Néanmoins, parmi toutes les configurations possibles, l'une d'entre elles présente une énergie libre plus basse que les autres. Ainsi, le modèle suppose que chaque impact d'ion conduit à la transformation d'un volume du cristal vers une nouvelle configuration qui, en dépit d'être métastable, présente une énergie libre inférieure dans les conditions d'irradiation. Le volume transformé par l'impact d'une particule correspond à une cascade de collisions pour les ions de basse énergie et à une trace pour les ions de grande énergie. Toutefois, la migration des défauts à courte distance peut également influencer, en augmentant de manière significative, le volume de matière transformée. Le concept de ce modèle ne se limite pas seulement à la description du processus d'amorphisation, mais peut s'étendre aux transitions de phase cristal-cristal [GAB 13]<sup>2</sup> ou aux transformations microstructurales [MOL 09] qui se produisent durant l'irradiation.

Selon les hypothèses décrites ci-dessus, l'équation représentant les séquences d'accumulation de défauts dans les cas les plus complexes, c'est-à-dire impliquant des processus à plusieurs étapes, peut s'exprimer de la façon suivante. La première étape, qui décrit la transformation d'un cristal sans défaut vers une structure partiellement endommagée, s'écrit :

*Équation 7*

$$\eta_1 = \eta_1^{\text{sat}} [1 - \exp(-\sigma_1\phi)] \quad \text{pour } 0 < \phi < \phi_1$$

où :

$\eta_1$  est le taux d'endommagement (représenté dans notre étude par  $f_{\text{Dou}} \epsilon_N$ , cf. chapitre 3) dans la première étape ;

$\eta_1^{\text{sat}}$  est le taux d'endommagement à saturation dans la première étape ;

$\sigma_1$  est la section efficace d'endommagement ;

$\phi$  est la fluence d'irradiation.

L'endommagement généré par l'impact d'ions supplémentaires mène à la déstabilisation de la structure désordonnée initiale et conduit à une nouvelle transformation structurale, qui marque la deuxième étape. La seule différence avec la transformation précédente est que le paramètre décrivant le taux de défauts cumulés varie de  $\eta_1^{\text{sat}}$  à  $\eta_2^{\text{sat}}$ , c'est-à-dire de la saturation à la fin de l'étape 1 vers la saturation à la fin de l'étape 2.

Cette équation s'écrit alors :

*Équation 8*

$$\eta_2 = \eta_1^{\text{sat}} + (\eta_2^{\text{sat}} - \eta_1^{\text{sat}})[1 - \exp(-\sigma_2(\phi - \phi_1))] \quad \text{pour } \phi_1 < \phi < \phi_2$$

D'une manière générale, on peut étendre la représentation ci-dessus à une expression plus globale qui décrit la transformation de l'étape  $i-1$  vers l'étape  $i$  :

*Équation 9*

$$\eta_i = \eta_{i-1}^{\text{sat}} + (\eta_i^{\text{sat}} - \eta_{i-1}^{\text{sat}})[1 - \exp(-\sigma_i(\phi - \phi_{i-1}))] \quad \text{pour } \phi_{i-1} < \phi < \phi_i$$

L'équation finale, qui définit une série de transformations se produisant en plusieurs étapes, est ainsi la somme de chaque étape individuelle  $m$  décrite par les équations

Équation 10

$$\eta = \sum_{i=1}^m (\eta_i^{sat} - \eta_{i-1}^{sat}) G[1 - \exp(-\sigma_i(\Phi - \Phi_{i=1}))]$$

où :  $G$  est une fonction *ad hoc* qui transforme les valeurs négatives en 0 et laisse les valeurs positives inchangées.

Il est important de noter que, dans cette approche, les paramètres clés des processus déterminants, c'est-à-dire les forces déclenchant les transformations structurales et modifiant la structure du matériau à la fin de chaque étape (comme des contraintes mécaniques ou une densité de défauts données), peuvent être expérimentalement identifiés et reliés au modèle. Par ailleurs, le modèle suppose que les étapes sont distinctes :  $\eta$  varie en fonction de  $(\Phi - \phi_i)$ , ce qui implique que l'endommagement suit un processus discontinu dans lequel des mécanismes variés peuvent se produire aux différentes étapes de l'irradiation, c'est-à-dire au-dessus de fluences seuil ( $\phi_i$ ). Cependant, il s'avère que dans la plupart des cas, cette évolution discontinue n'est qu'apparente et liée à la sensibilité des techniques utilisées pour caractériser les matériaux irradiés<sup>[PEL 15]</sup>.

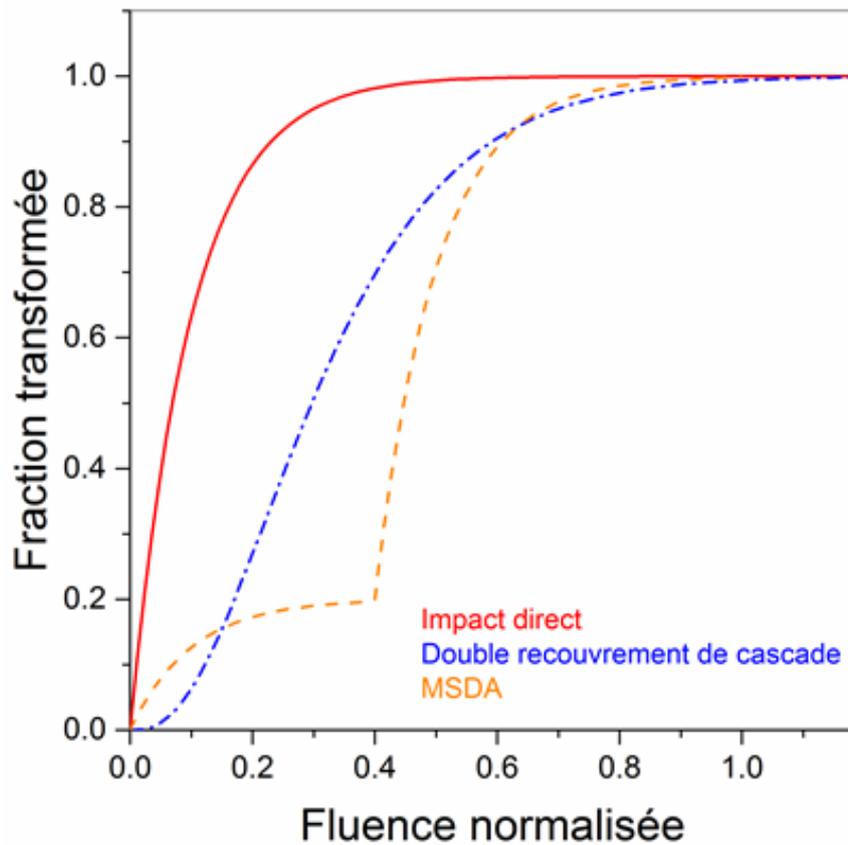


Figure 9: Cinétique d'endommagement illustrée pour différents modèles : Impact Direct (courbe rouge), recouvrement de cascade (courbe bleu), MSDA (courbe orange).

La figure 8 regroupe les cinétiques d'endommagement des trois modèles pour rendre compte de l'évolution des matériaux sous irradiation dans le domaine du ralentissement nucléaire précédemment décrit.

## 2.2 La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS/C)

De nombreuses techniques de microanalyse nucléaire utilisant un faisceau d'ions (RBS, NRA, PIXE, PIGE, ERDA ...) peuvent être utilisées pour caractériser les matériaux. Parmi elles, la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) présente des caractéristiques remarquables qui sont indispensables pour l'analyse en science des matériaux. Elle permet notamment de déterminer et de quantifier la composition des matériaux. Associée à la technique de canalisation, elle permet également d'estimer le désordre cristallin dans un solide.

### 2.2.1 Principe de la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La RBS est mise en œuvre grâce à un accélérateur produisant des faisceaux d'ions monocinétiques légers, le plus souvent des ions hélium. L'énergie du projectile est comprise entre quelques centaines de kilo électron-volts (keV) et quelques méga électron-volts (MeV), ce qui conduit à une profondeur analysée de l'ordre du micromètre. Cette technique permet donc de sonder toute l'épaisseur de nos couches minces.

La RBS est basée sur l'interaction coulombienne élastique entre le projectile et le noyau de la cible. Elle est généralement non destructive et peut distinguer les isotopes. L'identification d'isotopes d'éléments ayant un numéro atomique élevé ( $Z$ ) est difficile à cause des limites de résolution des détecteurs. La sensibilité est limitée également pour les éléments légers, notamment s'ils sont incorporés dans une matrice lourde.

La figure 9 présente un schéma descriptif de la technique de rétrodiffusion Rutherford. Le principe consiste à détecter des projectiles diffusés vers l'arrière (cf. Figure 9), l'angle de détection typique étant autour de  $165^\circ$ .

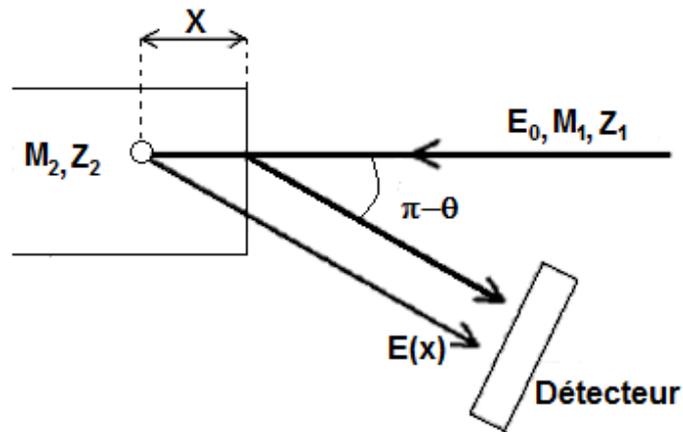


Figure 10: Géométrie de la RBS

Cette technique donne accès à une triple information concernant le système étudié :

- le caractère élastique de la diffusion permet d'effectuer une analyse en masse par l'intermédiaire du facteur cinématique  $K$  en se référant à l'équation (11).
- la détermination du nombre de particules détectées à une énergie donnée définit la stœchiométrie de la cible considérée via la section efficace de diffusion Rutherford  $\sigma$  selon l'équation (12).
- le ralentissement des ions par excitation électronique pendant la traversée de la cible permet une analyse de la distribution en profondeur des différents éléments la composant.

Les paramètres essentiels de la spectrométrie RBS sont donc le facteur cinématique de collision  $K$ , la section efficace de diffusion  $\sigma$  et le pouvoir d'arrêt  $S$ . Est dressé ci-dessous l'inventaire des symboles utilisés dans ce paragraphe.

$Z_1, M_1$  numéro atomique et masse de l'ion incident

$Z_2, M_2$  numéro atomique et masse de la cible

$E_0$  énergie de l'ion incident (MeV)

$E_1$  énergie de l'ion rétrodiffusé (MeV)

$q$  état de charge de l'ion incident

$e$  charge de l'électron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C)

$I$  courant du faisceau d'ions (A)

$N$  concentration atomique de la cible (atomes/cm<sup>3</sup>)

$\Omega$  angle solide du détecteur (stéradian)

$\theta$  angle de diffusion (degrés)

$B$  facteur de perte d'énergie

Considérons une particule de masse  $M_1$  et d'énergie  $E_0$  arrivant sur une particule de masse  $M_2$  immobile. Après le choc, la particule incidente est diffusée avec un angle  $\theta$  et une énergie  $E_1$  inférieure à  $E_0$  (figure 9).

### Le facteur cinématique K

Le facteur cinématique K est défini par le rapport entre les énergies  $E_1$  et  $E_0$  selon l'expression :

Équation 11

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2$$

Ainsi le facteur cinématique K ne dépend que des masses  $M_1$  et  $M_2$  et de l'angle  $\theta$ . Pour un angle  $\theta$  donné, la valeur de l'énergie de la particule rétrodiffusée permet d'identifier la nature des atomes de la cible.

### La section efficace de diffusion

L'applicabilité de la technique dépend fortement de la probabilité de diffusion du projectile. Cette probabilité est caractérisée par la section efficace de la réaction de dispersion  $d\sigma/d\Omega$  dans l'angle solide  $\Omega$  selon la direction  $\theta$ . Dans la théorie de l'interaction Rutherford, cette section est calculée comme suit :

Équation 12

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4 \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \sin^{-4} \theta \frac{\left[ \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right]^2}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Si  $M_2 \gg M_1$ , l'équation (12) devient :

Équation 13

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \sin^{-4}\theta}{2}$$

Cette formule indique que la section efficace de la réaction de diffusion Rutherford est inversement proportionnelle au carré de l'énergie de la particule incidente. Cela signifie que plus l'énergie de la particule est élevée, plus la section efficace de diffusion est petite. Il est important de remarquer que dans cette formule, la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du numéro atomique de l'atome cible. En conséquence, dans un composé, la sensibilité de la technique pour les éléments légers est beaucoup plus faible que pour les éléments lourds. Il est à noter que le signal enregistré pour un élément léger sera enveloppé dans celui d'un élément plus lourd, si le matériau est massif ou la couche épaisse.

**L'échelle en profondeur**

Afin d'avoir l'échelle en profondeur en RBS il faut relier l'énergie de l'ion rétrodiffusé à la profondeur à laquelle la rétrodiffusion a lieu dans l'échantillon [TES 94]. Cette relation dépend de la perte d'énergie des ions lors de la traversée de l'échantillon, du facteur cinématique K et de l'angle de diffusion  $\theta$ . La mise à l'échelle de l'épaisseur du matériau est alors estimée en supposant que le pouvoir d'arrêt des ions dans la matière ainsi que celui à la sortie des ions sont constants (approximation de surface). En conséquence, l'énergie des ions rétrodiffusés à une profondeur x de la surface peut être déterminée comme suit:

Équation 14

$$E_1(x) = KE_0 - xS$$

où  $E_1(x)$  est l'énergie de l'ion rétrodiffusé à la profondeur x.

Dans cette formule, B est calculé comme suit (avec la connaissance du facteur cinématique, de l'angle de diffusion et des pouvoirs d'arrêt entrants  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{entré}$  et sortants  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sortie}$ ):

Équation 15

$$B = k \left(\frac{dE}{dx}\right)_{entré} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{sortie} \frac{1}{\cos \theta_2}$$

Ainsi, la profondeur à laquelle la rétrodiffusion se fait sera :

Équation 16

$$\chi = \frac{KE_0 - E(x)}{B}$$

À noter qu'il existe des codes de simulation basés sur des algorithmes itératifs qui permettent de déterminer la composition en profondeur sans utiliser l'approximation de surface, tels que SIMNRA [SIM] ou RUMP [DOO 85].

## 2.2.2 La Canalisation

### Alignement du cristal

La technique de canalisation qui utilise les principes de la RBS ne s'applique qu'aux monocristaux ou aux couches minces épitaxiées de bonne qualité. En effet, pour mettre en œuvre cette technique, le réseau cristallin doit être bien aligné avec le faisceau d'ions, les rangées atomiques de la cible sont pratiquement considérées comme des lignes ou des plans périodiques entre lesquels le faisceau ionique progresse (Figure 10). La majeure partie des ions pénètrent dans le cristal avec une faible probabilité d'être rétrodiffusés. Seule une petite fraction (environ 1%) des ions sont rétrodiffusés par rapport à la situation dans laquelle le faisceau d'ions est dirigé de façon aléatoire vers le cristal.



Figure 11: Illustration du phénomène de canalisation

Dans ce travail, les couches minces irradiées d'oxydes de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (où Ln représente les lanthanides) épitaxiées sur un substrat de silicium orienté selon la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$  ont été caractérisées avec la technique RBS en géométrie de canalisation. Un faisceau d'hélium ( $\text{He}^+$ ) accélérés à une énergie de 1.4 MeV a été utilisé et le détecteur a été placé à  $165^\circ$  ; les spectres typiques correspondants sont représentés sur la Figure 11.

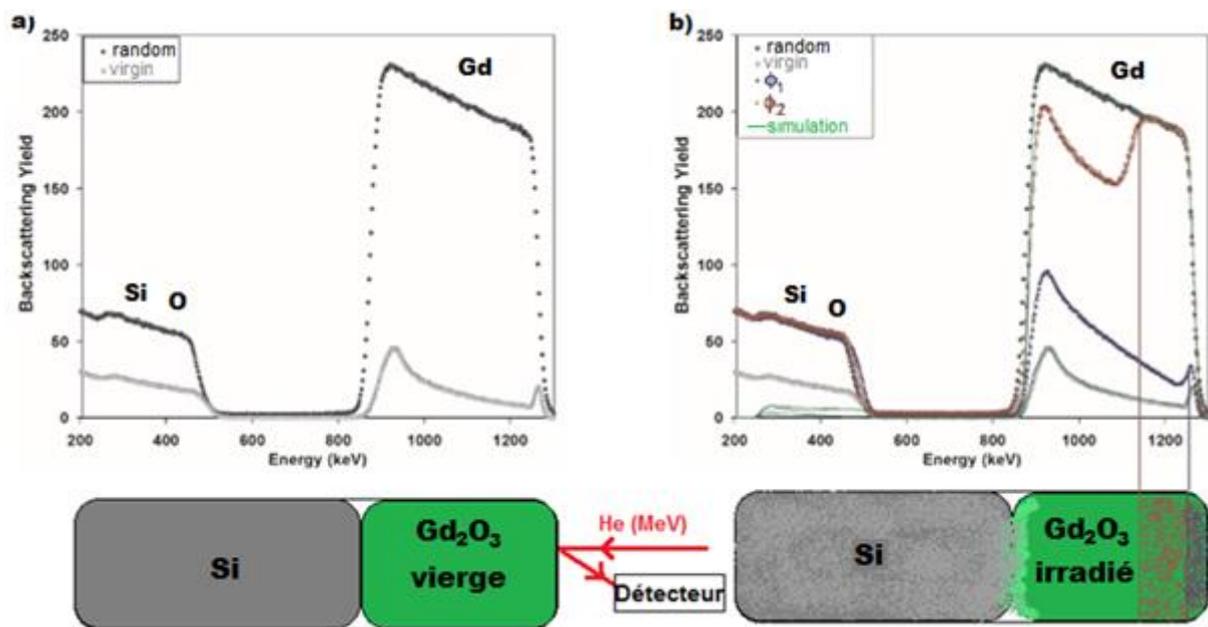


Figure 12: a) Spectres typiques de RBS enregistrés sur une couche mince épitaxiée vierge de  $Gd_2O_3$  en géométries aléatoire (noire) et orientée dans la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$  (gris). b) Spectres RBS enregistrés en direction aléatoire (noir) et axiale  $\langle 111 \rangle$  de l'échantillon vierge et spectre RBS/C des échantillons irradiée avec  $\Phi_1 < \Phi_2$  en couleur.

Généralement, les spectres de rétrodiffusion sont enregistrés dans trois conditions différentes. Le spectre « rotationnel aléatoire » (symboles noirs) est obtenu en faisant tourner le cristal autour du faisceau incident avec un angle ouvert de  $+5^\circ$ . Lorsque le faisceau d'ions est orienté selon la direction cristallographique du cristal vierge (sans aucune présence de défaut), les événements de rétrodiffusion diminuent de manière spectaculaire car la majeure partie des ions incidents pénètrent dans le cristal. Dans cette configuration, seule une très petite fraction des ions est diffusée élastiquement sur les atomes du réseau et en conséquence le spectre de rétrodiffusion présente un signal très faible par rapport au spectre aléatoire. La courbe grise de la Figure 11.a illustre le phénomène de canalisation dans une couche épitaxiée non défectueuse (vierge). Au fur et à mesure que le faisceau pénètre dans l'échantillon, il subit une décanalisation qui est caractérisée sur le spectre RBS par une augmentation du rendement en fonction de la profondeur. Les pics situés à la surface et à l'interface avec le silicium du spectre aligné sont dus à la diffusion des ions incidents par des atomes de surface et d'interface de l'échantillon. La partie du spectre localisée immédiatement derrière le pic de surface correspond au minimum de la composante aléatoire du faisceau ( $\chi_{\min}$ ). C'est le rapport de rendement de rétrodiffusion du

spectre de canalisation axiale sur celui du spectre aléatoire intégré dans une fenêtre d'énergie donnée. La valeur théorique de  $\chi_{\min}$  d'un cristal parfait est généralement comprise entre 1 et 2% selon les cristaux.

Si le faisceau d'ions est orienté selon la direction cristallographique d'un cristal contenant des défauts (figure 11.b), la rétrodiffusion des ions sera supérieure à celle dans le cristal parfait. Si les défauts sont répartis de façon aléatoire à l'intérieur de la structure cristalline, ils sont à la fois une obstruction directe (rétrodiffusion) et indirecte (déviation) à la canalisation du faisceau incident. L'obstruction au faisceau d'ions incident à une profondeur donnée à partir de la surface du cristal est liée à la concentration locale des défauts. Le cristal contenant des défauts présente un rendement de rétrodiffusion plus élevé que celui du cristal vierge. Les courbes bleu et rouge représentées sur la Figure 11.b sont des exemples typiques de spectres de canalisation enregistrés sur des cristaux défectueux (irradiés). Comme on peut le voir, le spectre se compose de : un pic de surface en raison de la rétrodiffusion d'ions sur des atomes situés à la surface du cristal et à l'augmentation de la concentration locale du désordre atomique induite par l'irradiation, d'un pic d'interface avec le silicium et d'une région entre les deux pics où le rendement de rétrodiffusion augmente du fait de la création de désordre dans la couche entre ces deux profondeurs.

### **Analyse des spectres de canalisation par simulations numériques**

Les spectres expérimentaux de canalisation ont été analysés par simulations numériques à l'aide d'un code qui s'appuie sur une approche statistique de type Monte-Carlo : le code McChasy (Monte-Carlo CHanneling SYmulations) [MOW 05]. Ce code permet de déterminer un taux d'endommagement  $f_D$  (%) du cristal et sa distribution en profondeur (Figure 12). La version du code utilisée se basait sur l'hypothèse que l'endommagement est créé par un déplacement aléatoire des atomes du cristal. En préambule des simulations numériques nous avons constitué une cellule unitaire représentant la configuration atomique de  $Gd_2O_3$  cubique, à savoir, une structure bixbyite proche de la structure fluorine de paramètre de maille égal à 1.08 nm (cf. 1.1.3). Cette cellule est alors multipliée  $n$  fois dans le code afin de reconstituer un cristal massif de  $Gd_2O_3$ . Les lacunes d'oxygène constituant cette structure particulière influencent peu la canalisation des particules d'analyse. En revanche, le faible décalage de leur site initial des atomes voisins de ces lacunes a une influence sur la canalisation des particules d'analyse et doit donc être pris en considération dans la configuration de la cellule unitaire. Pour tenir compte de cet effet et conformément aux données cristallographiques de la structure bixbyite nous avons créé deux sites d'occupation des ions gadolinium.

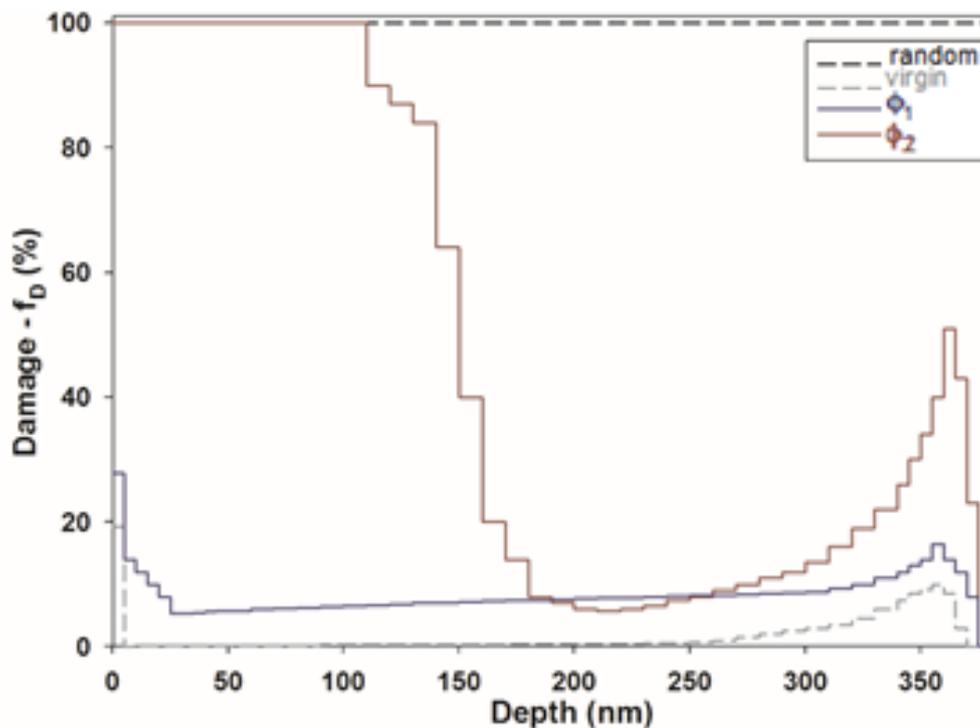


Figure 13: Profils en profondeur du niveau de désordre des ions Ln des couches minces vierges alignées (gris), random (noir) et irradiées avec  $\Phi_1 < \Phi_2$ .

Pour utiliser le code il faut dans un premier temps introduire les paramètres de calcul liés à : (i) la cible (structure cristallographique, composition chimique, amplitude des vibrations thermiques de chaque espèce d'atomes), (ii) l'ion incident (nature et énergie), (iii) la configuration expérimentale (géométrie de l'expérience : angle solide du détecteur, angle de rétrodiffusion), (iv) la conversion en énergie. Lors de la seconde étape il faut définir la profondeur simulée ainsi que son découpage par tranches d'épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres usuellement. L'ajustement du taux d'endommagement  $f_D$  pour chaque tranche prédéfinie est alors réalisé au fur et à mesure des simulations. À la fin de la simulation, on obtient le profil de désordre en fonction de la profondeur. Ceci est illustré à la figure 12 où sont représentés le  $f_D$  en fonction de la profondeur de l'échantillon vierge acquis en mode canalisé et en mode random (ligne discontinue gris et noir, respectivement) ainsi que les  $f_D$  de deux échantillons irradiés aux fluences  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  avec  $\Phi_1 < \Phi_2$  (ligne continue bleu et rouge, respectivement).

## 2.3 La diffraction des rayons X

### 2.3.1 Principe de la diffraction des rayons X

L'utilisation d'un rayonnement dont la longueur d'onde ( $\lambda$ ) est voisine des distances interréticulaires constitue un puissant outil d'analyse pour déterminer l'organisation atomique d'un cristal : avec une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström, les rayons X sont particulièrement bien adaptés pour obtenir une information structurale globale dans les matériaux cristallins.

### 2.3.2 Diffusion des rayons X dans la matière

#### Diffusion de Thomson

La diffusion des rayons X par un atome est due à une diffusion de Thomson de l'onde électromagnétique incidente sur les électrons de valence, considérés comme des électrons libres dans ce cas (l'énergie des rayons X étant beaucoup plus grande que l'énergie des couches de valence) : l'onde électromagnétique incidente induit l'oscillation de ces électrons, qui réémettent l'onde de manière élastique (i.e. cohérente : la longueur d'onde est conservée). Cette diffusion se produit sur le nuage électronique de l'atome. L'amplitude a donc une intensité proportionnelle à la densité de ce nuage électronique et l'origine de son émission correspond à la position de cet atome.

#### Diffusion par plusieurs sources

**Principe d'interférences** : Dans un cristal, le nuage électronique de chaque atome peut donc être considéré comme un diffuseur unitaire et cohérent. Les rayons diffusés monochromatiques, de longueur d'onde  $\lambda$ , par ces différentes sources vont produire des interférences. Par exemple, entre deux éléments A et B du cristal de volume élémentaire  $d^3\vec{r}$ , l'amplitude  $A_{AB}(\vec{K})$  d'un rayon diffusé s'écrit :

Équation 17

$$A_{AB}(\vec{K}) = \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{r} \cdot \vec{K}) d^3\vec{r}$$

- $\vec{r}$  est le vecteur de l'espace repérant le volume B par rapport à A,
- $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique en  $\vec{r}$ ,
- $\vec{K}$  est le vecteur de diffusion,

Ceci est illustré dans la Figure 13.

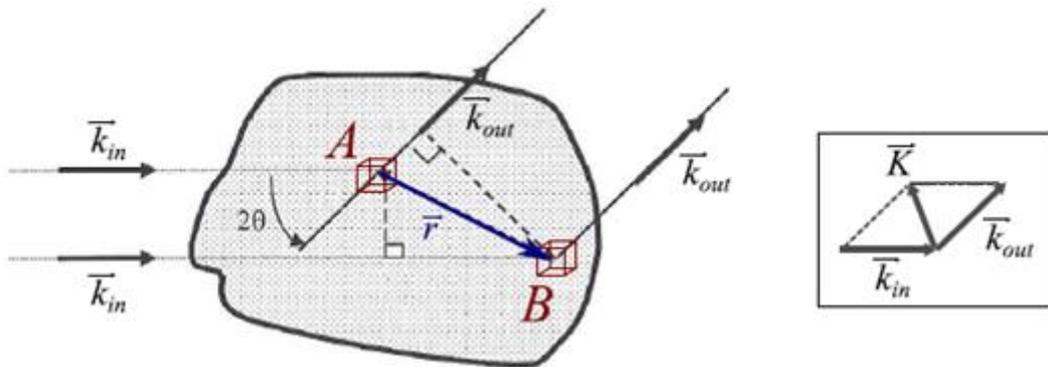


Figure 14: Illustration de la diffusion d'un rayon monochromatique par deux volumes élémentaires A et B dans un cristal.

**Vecteur de diffusion :** le vecteur de diffusion  $\vec{K}$  est défini à partir des vecteurs d'onde des rayons incidents et diffusés  $\vec{k}_{in}$  et  $\vec{k}_{out}$ :

Équation 18

$$\vec{K} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_{out}$$

où ces vecteurs d'onde sont définis par rapport aux directions des rayons incidents et diffusés  $\vec{u}_{in}$  et  $\vec{u}_{out}$ .

$$\vec{k}_{in} = \|\vec{k}_{in}\| \cdot \vec{u}_{in} \quad \text{et} \quad \vec{k}_{out} = \|\vec{k}_{out}\| \cdot \vec{u}_{out}$$

La diffusion étant élastique, les normes de ces vecteurs sont égales et valent :

Équation 19

$$\|\vec{k}_{out}\| = \|\vec{k}_{in}\| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi E}{hc}$$

**Diffusion sur la totalité du cristal** : Ainsi, en intégrant sur tout le volume, le rayon diffusé dans la direction  $\vec{u}_{out}$  par la totalité du cristal est :

Équation 20

$$A_{cristal}(\vec{K}) = \int_{cristal} \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{r} \cdot \vec{K}) d^3\vec{r}$$

### Diffusion par un réseau périodique d'atomes

**Facteur de diffusion atomique** : Chaque atome  $j$  peut être considéré comme une source discrète positionnée en  $\vec{r}_j$ , dont la densité du nuage électronique est désignée par  $\rho_j(\vec{r})$ . La densité électronique dans le cristal peut s'écrire :

Équation 21

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Ainsi l'expression de l'amplitude diffusée (équation 20) peut s'écrire :

Équation 22

$$A_{cristal}(\vec{K}) = \sum_j f_m(\vec{K}) \exp(i\vec{r}_j \cdot \vec{K})$$

Où  $f_m(\vec{K})$  est le facteur de diffusion atomique :

Équation 23

$$f_m^j(\vec{K}) = \int f_m^j(\vec{K}) \exp(i\vec{R} \cdot \vec{K}) d^3\vec{r}$$

avec  $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_j$ . L'amplitude du rayon diffusé par un atome est donc proportionnelle au facteur de diffusion.

**Réseau réciproque** : Le vecteur de l'espace direct noté  $\vec{r}$  peut se décomposer en un vecteur  $\vec{r}_n$ , repérant la maille élémentaire étudiée, et en un vecteur  $\vec{r}_a$  repérant l'atome étudié dans cette maille élémentaire :

Équation 24

$$\vec{r} = \vec{r}_n - \vec{r}_a$$

où :

Équation 25

$$\vec{r}_n = u\vec{e}_1 + v\vec{e}_2 + w\vec{e}_3 \quad \text{et} \quad \vec{r}_a = x_a\vec{e}_1 + y_a\vec{e}_2 + z_a\vec{e}_3$$

Les vecteurs unitaires  $\vec{e}_1$ ,  $\vec{e}_2$  et  $\vec{e}_3$  constituent la base de la maille élémentaire du cristal. Les coordonnées  $x_a$ ,  $y_a$  et  $z_a$  sont réelles, alors que  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont des entiers. Cette décomposition est illustrée dans la Figure 14.

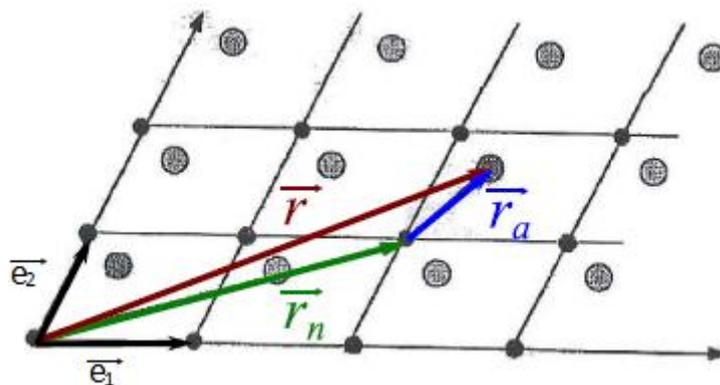


Figure 15: Illustration de la décomposition de tout vecteur  $\vec{r}$  de l'espace direct. Ce vecteur se décompose en un vecteur ( $\vec{r}_n$ ), repérant la maille élémentaire, et en un vecteur ( $\vec{r}_a$ ) repérant l'atome dans cette maille élémentaire.

L'amplitude diffusée par le cristal peut donc s'écrire avec la somme des amplitudes de toutes les mailles élémentaires :

Équation 26

$$A_{\text{cristal}}(\vec{K}) = F(\vec{K}) \cdot L(\vec{K})$$

avec les facteurs de structure  $F(\vec{K})$  et de forme  $L(\vec{K})$  définis par :

Équation 27

$$F(\vec{K}) = \int_{\text{maille}} f_m(\vec{r}) \exp(i\vec{r}_a \cdot \vec{K}) d\vec{r}_a$$

Équation 28

$$L(\vec{K}) = \sum_{\text{mailles}} \exp(i\vec{r}_n \cdot \vec{K})$$

où  $f_m(\vec{r})$  est le facteur de diffusion en un point du cristal repéré par le vecteur  $\vec{r}_a$  défini en (23). Le facteur de structure est non-nul si  $\vec{K}$  vérifie l'équation de Laue :

Équation 29

$$\vec{r}_n \cdot \vec{K} = hu + kv + lw$$

où  $h, k, l$  sont des entiers.

Pour que l'amplitude soit non-nulle, le vecteur  $\vec{K}$  doit donc être un vecteur de composantes  $h, k, l$  entières dans le réseau réciproque. Ce réseau réciproque est défini par les vecteurs de bases  $(\vec{e}^*_1, \vec{e}^*_2 \text{ et } \vec{e}^*_3)$  qui satisfont :

Équation 30

$$\vec{e}_j \cdot \vec{e}^*_j = 1 \quad \text{et} \quad \vec{e}_j \cdot \vec{e}^*_m = 0 \quad \forall j, m \in [1,3] \text{ avec } j \neq m$$

**Intensité de l'onde diffractée** : L'intensité  $I_{hkl}$  de l'onde diffractée associée à des plans  $(hkl)$  est proportionnelle au carré de la norme du facteur de structure :

Équation 31

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}(\vec{K}_{hkl}, \lambda)|^2$$

Ce facteur de structure, défini dans l'équation 31, s'exprime en fonction des facteurs de diffusion atomiques.

$f_j$ , de la longueur d'onde  $\lambda$ , sur chaque élément  $j$  de la famille de plans  $(hkl)$ , dont les positions dans la maille élémentaire sont repérées par  $\vec{r}_j$ :

Équation 32

$$F_{hkl}(\vec{K}_{hkl}, \lambda) = \sum_j f_j(\vec{K}_{hkl}, \lambda) \cdot \exp(\vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}_j)$$

Le facteur de structure est dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  de par le vecteur de diffusion  $\vec{K}$  (cf. équation 18). Cette relation implique que la longueur d'onde  $\lambda$  et l'intensité  $I_{hkl}$  de l'onde diffractée doivent être connues pour déterminer la structure du cristal.

### Conditions de diffraction

**Distance interréticulaire** : Le vecteur  $\vec{K}$  est normal à une série de plans  $(hkl)$  parallèles entre eux, où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller, entiers et premiers entre eux. La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans  $(hkl)$  voisins.

Le vecteur  $\vec{K}$  peut être repéré en n'importe quel point du réseau réciproque (cf. équation 32), il peut donc :

- prendre pour coordonnées  $(h, k, l)$ , et être associé à tous les plans d'une série,
- prendre pour coordonnées  $(n \cdot h, n \cdot k, n \cdot l)$ , et être associé à tous les plans de cette série séparés deux à deux par  $n-1$  autres plans. Le facteur  $n$  est appelé « ordre de diffraction ».

**La loi de Bragg** : Pour un rayon incident  $\vec{k}_{in}$  monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ , un rayon  $\vec{k}_{out}$  est diffracté par des plans  $(hkl)$  s'il satisfait la loi de Bragg.

Équation 33

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

La loi de Bragg dépend de l'angle de diffraction  $\theta$ , tel que  $2\theta$  soit l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}_{out}$  et  $\vec{k}_{in}$ , définis par l'équation 19 (cf. figure 13). Cette loi est illustrée en Figure 15.

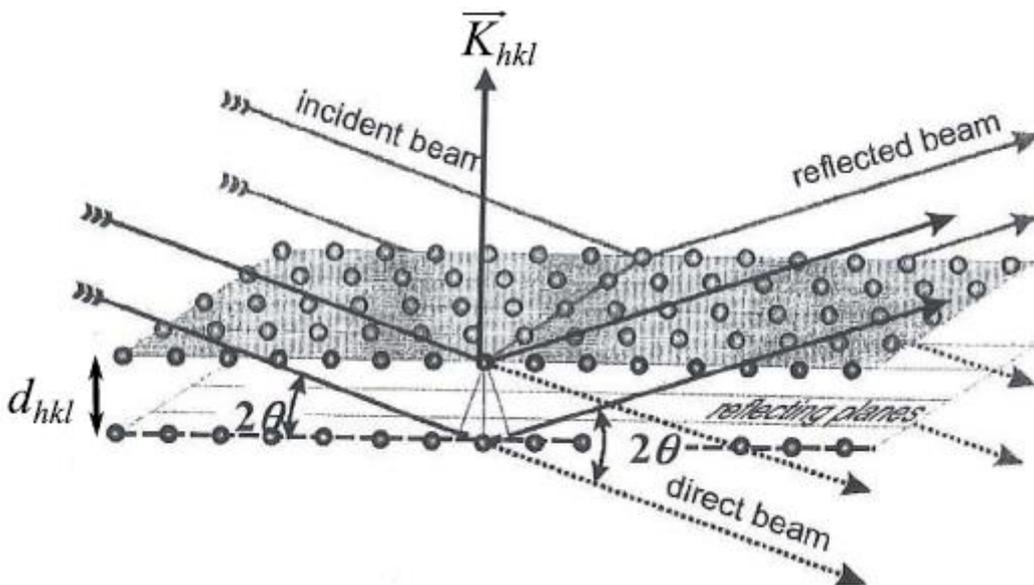


Figure 16: Illustration de la loi de Bragg sur la diffraction des plans  $(hkl)$ .

### La diffraction pour caractériser la matière

Afin de caractériser les effets de l'irradiation aux ions sur les couches minces de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , la DRX a été utilisée suivant deux modes d'analyse : en condition symétrique  $\theta$ - $2\theta$  et en condition asymétrique  $\omega$ - $2\theta$  ( $\omega$  est l'angle d'incidence).

**Présentation de l'analyse en mode  $\theta$ - $2\theta$  (ou mode symétrique)**

Dans la géométrie symétrique  $\theta$ - $2\theta$  (figure 16), l'angle d'incidence  $\theta_1$  (entre le rayonnement incident et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence  $\theta_2$  (entre la surface de l'échantillon et le détecteur). Dans ce cas, l'angle entre les faisceaux incident et diffracté est égal à  $2\theta$ . Dans cette géométrie, les plans diffractants sont parallèles à la surface de l'échantillon. Dans ce cas précis, les expériences ont été réalisées avec un diffractomètre Philips X4Perd MRD.

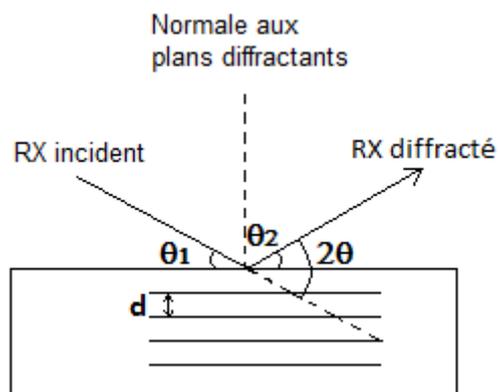


Figure 17: Schéma illustrant la géométrie symétrique

Dans cette géométrie, grâce à la loi de Bragg (Eq. 33), il est donc possible de déterminer la distance  $d_{hkl}$  des plans de croissance des couches de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  épitaxiées étudiées. On peut en déduire la déformation normale  $\varepsilon_N^{(hkl)}$ , qui est la variation relative de la distance interplanaire. La relation entre  $\varepsilon_N^{(hkl)}$  et la distance interréticulaire de ces plans est :

Équation 34

$$\varepsilon_N^{(hkl)} = \frac{d_{i,hkl} - d_{v,hkl}}{d_{v,hkl}}$$

avec  $d_{v,hkl}$  et  $d_{i,hkl}$  les distances interréticulaires des échantillons vierges et irradiés, respectivement.

**Présentation de l'analyse en mode  $\omega$ - $2\theta$  à faible incidence (ou mode asymétrique)**

Contrairement au mode  $\theta$ - $2\theta$ , l'angle d'incidence  $\omega$  est initialement imposé et les plans diffractants sont les plans perpendiculaires à la bissectrice de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (Figure 17). Ce mode permet d'analyser une profondeur de matière plus faible qu'en condition  $\theta$ - $2\theta$ . De ce fait, elle est particulièrement adaptée à l'étude de nos couches minces car elle nous permet de limiter la contribution du substrat (ce qui peut néanmoins être réalisé par ailleurs en désorientant très légèrement l'échantillon par rapport aux conditions de diffraction optimales du substrat, la qualité des couches étant moindre que celle du Si). De plus, en faisant varier  $\omega$ , on peut modifier la profondeur de pénétration des RX et donc avoir accès à des informations en profondeur.

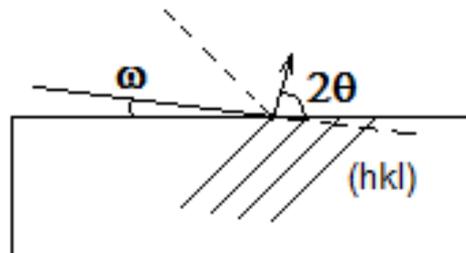


Figure 18: Schéma illustrant la géométrie asymétrique

La détermination de la profondeur sondée pour chaque angle d'incidence  $\omega$  ainsi que les conditions d'analyses sont détaillées dans l'article [SIM 13].

La figure 18 présente les profondeurs analysées dans  $Gd_2O_3$  en fonction de l'angle d'incidence pour deux facteurs d'atténuation différents (90% et 63%) et pour un angle de détection  $2\theta$  fixé à  $30^\circ$ . A noter que les oxydes de terres rares étudiés ont des densités proches d'où des coefficients d'absorption des rayons X qui diffèrent peu, soit une profondeur de pénétration des rayons X quasi similaire.

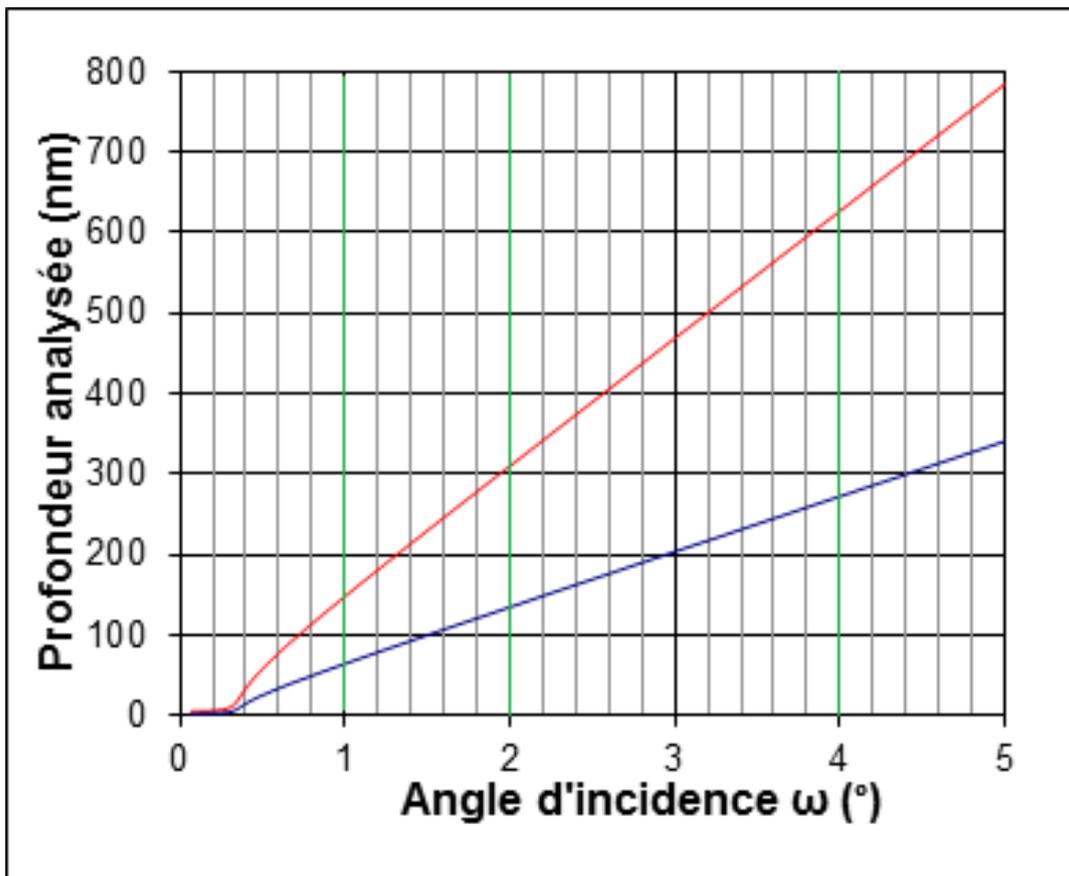


Figure 19: Profondeur analysée en fonction de l'angle d'incidence pour  $Gd_2O_3$  pour les facteurs d'atténuation 90% (rouge) et 63% (bleu).

## 2.4 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman fournit des informations de natures différentes : elle permet de caractériser aussi bien l'ordre structural à courte qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline. Il s'agit d'une méthode spectroscopique dotée d'une excellente résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases.

### 2.4.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'observation des états vibrationnels des molécules. Ce phénomène nécessite que les molécules puissent produire une polarisation. Le milieu peut ainsi modifier légèrement la fréquence de la lumière qui y circule. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu. La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé Raman est donc égale à l'énergie d'une vibration de la molécule. De ce fait le spectre Raman est une courbe de l'intensité de la lumière diffusée par rapport à la différence d'énergie. La mesure de ce décalage permet de remonter à certaines propriétés du milieu. La spectroscopie Raman de vibration ne se limite pas qu'à des vibrations intramoléculaires. Les vibrations du réseau cristallin sont également visibles en Raman.

L'interaction entre un réseau cristallin et une excitation d'énergie  $E$  peut se schématiser par l'introduction d'un état virtuel par lequel les atomes transiteraient, avant de retourner vers l'état fondamental ou vers un *état vibronique*. Le premier processus correspond à la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh alors que le second, beaucoup moins intense, correspond à la diffusion Raman. Le passage d'un niveau vibrationnel  $v$  à un niveau  $v+1$  conduisant à la diffusion Stokes s'accompagne de l'absorption d'un phonon ainsi que de la diffusion d'un photon d'énergie inférieure ( $E-e$ ), comme illustrée dans la figure 19 a. Le processus de diffusion faisant intervenir un photon diffusé d'énergie supérieure ( $E+e$ ) est dénommé diffusion anti-Stokes, et est schématisé dans la figure 19 b.

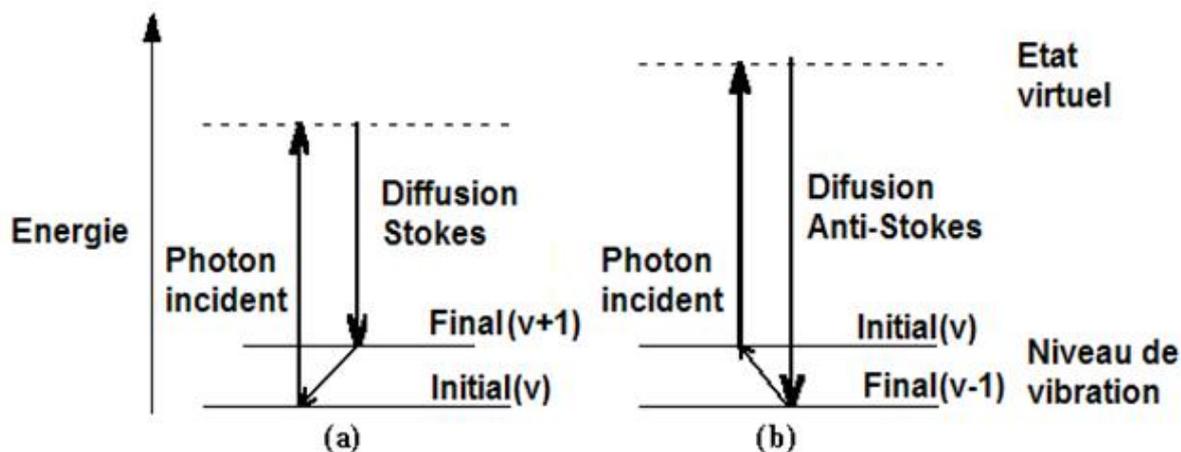


Figure 20: Diagramme des niveaux d'énergie de diffusion Raman: (a) diffusion Raman Stokes (b) diffusion Raman anti-Stokes.

La différence d'énergie entre les photons incidents et diffusés est représentée par les flèches de différentes longueurs dans la figure 19. Numériquement, la différence d'énergie entre les niveaux vibratoires initiaux et finaux, ou décalage Raman en nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ), est calculée par l'équation 35.

Équation 35

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{incident}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{diffusé}}}$$

dans laquelle  $\lambda_{\text{incident}}$  et  $\lambda_{\text{diffusé}}$  sont les longueurs d'onde (en cm) des photons incidents et diffusés, respectivement. Les spectres Stokes et anti-Stokes contiennent les mêmes informations de fréquence, mais c'est la dispersion décalée Stokes, la plus intense, qui est habituellement observée en spectroscopie Raman. La diffusion Raman des molécules excitées vibrationnellement laisse la molécule dans l'état fondamental, l'énergie vibratoire est dissipée sous forme de chaleur.

### Avantages de la spectroscopie Raman

- Cette méthode est non-destructive et non intrusive, l'échantillon analysé n'étant ni dégradé ni modifié. Elle est facile à mettre en œuvre, le temps de préparation est nul ou quasi nul
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyse microdomaine) pour lesquelles les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser.

- L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate.

### 2.4.2 La spectroscopie Raman pour caractériser les effets de l'irradiation

L'irradiation peut induire des modifications microstructurales voire structurales, (i.e. modification des distances interréticulaires, formation de défauts ponctuels, changement de phase...) et donc modifier les vibrations du réseau. La spectroscopie Raman permet d'analyser la (micro-)structure des échantillons car elle est très sensible aux variations des modes de vibration. Trois effets peuvent être mis en évidence :

- La modification de volume de la maille cristalline entraîne des variations des distances entre certains atomes et modifie les fréquences des modes de vibration. Cet effet décale la position du pic Raman.
- Une désorganisation de la structure cristalline se traduit par l'élargissement des pics Raman. Plus le nombre de défauts formés est grand, moins la structure est parfaite et plus les pics sont larges.
- L'apparition ou la disparition de pics Raman est synonyme de changement de structure cristalline ou d'amorphisation.

Les effets des irradiations sur la structure cristalline entraînent des variations de ces paramètres (apparition, disparition, position et largeur de pic). Connaître l'évolution de ces paramètres en fonction de l'irradiation est très important car cela permet d'évaluer et d'identifier le désordre dans la structure.

## 2.5 Présentation des échantillons

Pour cette étude fondamentale, nous avons choisi des couches minces épitaxiées afin de faciliter la compréhension des processus d'endommagement de ces matériaux sous irradiation.

Les échantillons d'oxydes de terres rares sont de structure cubique et d'orientation  $\langle 111 \rangle$ . Le substrat est du silicium, il est de structure cubique et d'orientation  $\langle 111 \rangle$ . L'avantage du silicium est qu'il possède un paramètre de maille deux fois plus petit que celui de l'oxyde de gadolinium cubique, il assure donc une croissance cohérente. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) à chaud ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) a été utilisée pour réaliser la croissance épitaxiale. Cela a permis une excellente cohésion à l'interface (cf. Fig. 20). Les échantillons utilisés proviennent de la société TranslucentInc (<http://www.translucentinc.com/>).

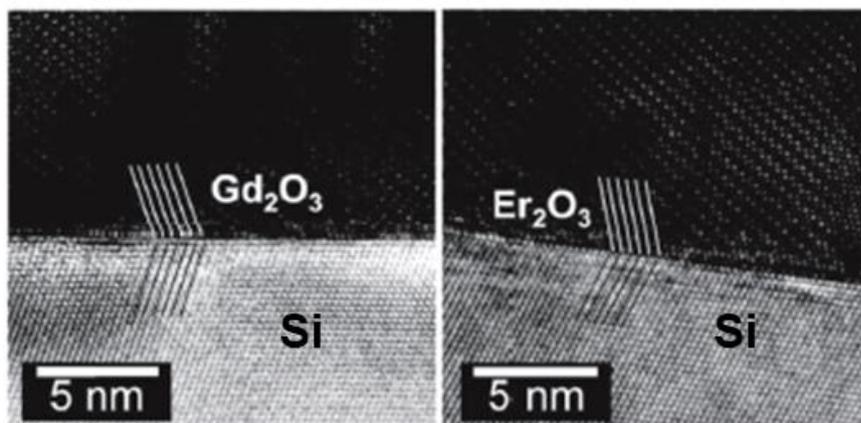


Figure 21 : Image MET des couches minces de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  épitaxiées sur Si

L'échantillon de référence décrit ci-après est l'oxyde de gadolinium vierge de structure cubique de 400 nm d'épaisseur épitaxié sur un substrat de silicium. Les analyses réalisées avec les quatre techniques de caractérisation sur  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  vierge attestent de l'excellente qualité de l'échantillon. A noter qu' $\text{Er}_2\text{O}_3$  présente la même qualité cristalline.

Les expériences de RBS en canalisation ont été effectuées avec des ions  $\text{He}^+$  de 1.4 MeV délivré par l'accélérateur ARAMIS (Cf. Annexe 1). Le principe consiste à détecter des projectiles diffusés vers l'arrière (cf. Figure 9), l'angle de détection typique étant de  $165^\circ$ . Dans les différentes conditions expérimentales utilisées pour ces expériences, la résolution en énergie est de l'ordre de 15 keV, ce qui correspond à une résolution en profondeur dans  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  de l'ordre de 10 nm. Les spectres RBS/C obtenus sur la couche mince de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  vierge randon (noir) et enregistrés avec le faisceau incident orienté selon la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$  (gris) sont présentés dans la figure 21. Le spectre obtenu en direction aléatoire présente dans les hautes énergies le signal du gadolinium dont le front de montée est à 1300 keV et dans les basses énergies les deux fronts de montée à 500 keV de l'oxygène et du silicium qui ceux superposent. Le spectre enregistré en direction axiale sur l'échantillon vierge affiche un très faible rendement de rétrodiffusion, signe d'un parfait alignement des plans atomiques.

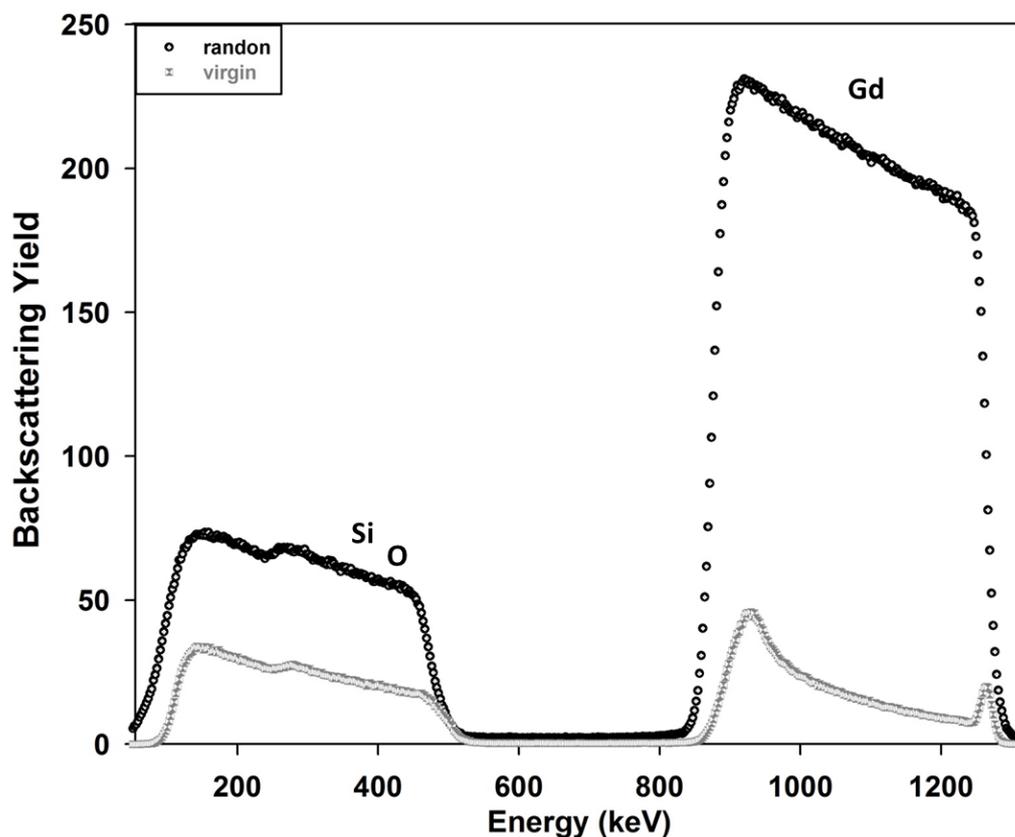


Figure 22 : Spectre RBS/C enregistrés en direction aléatoire ou random (noir) et alignée selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  (gris) sur  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  vierge.

Le graphe en histogramme de la figure 22 présente la fraction d'atomes déplacés de l'élément gadolinium ( $f_D$ ) obtenue par les simulations des spectres RBS/C random (noir) et aligné (gris) en fonction de la profondeur dans le cristal vierge. Cette distribution en profondeur de l'endommagement confirme l'excellente qualité de l'échantillon vierge.

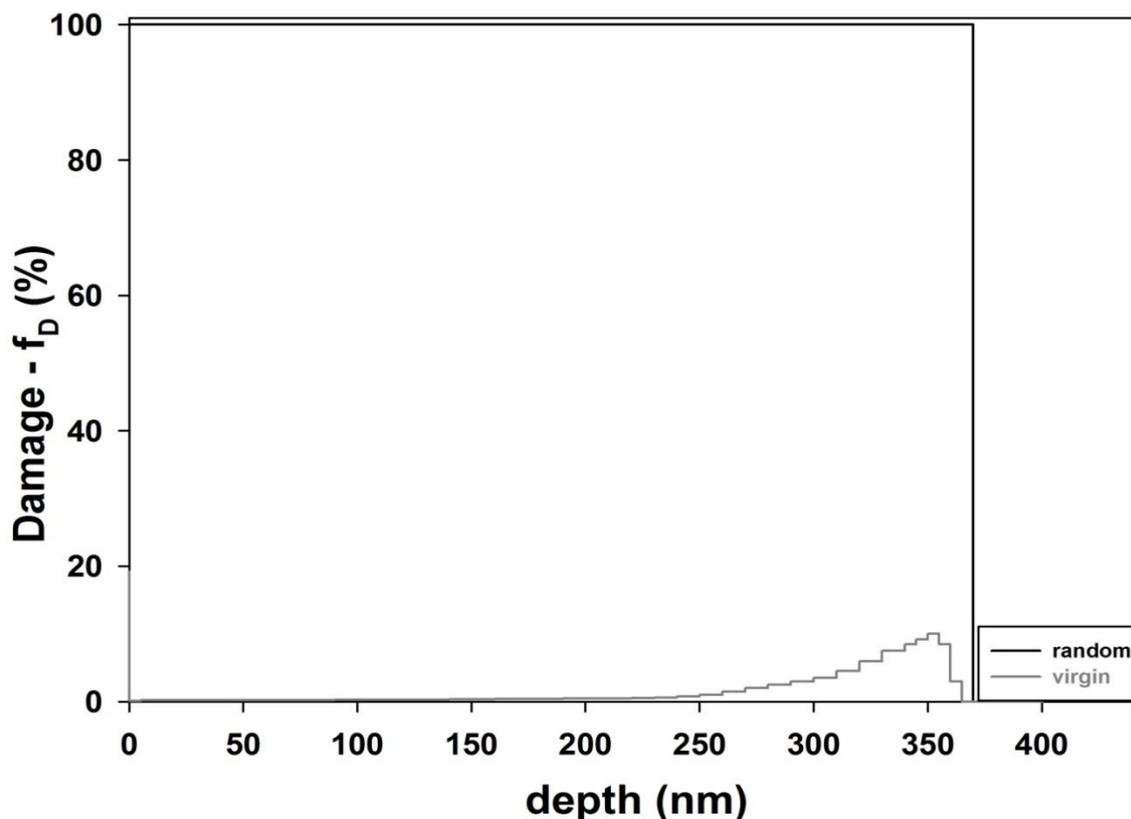


Figure 23 : Fraction d'atomes déplacés ( $f_D$ ) de gadolinium dans  $Gd_2O_3$  vierge, en fonction de la profondeur, obtenue par simulations numériques avec le code McChasy des spectres présentés à la figure 21.

Les mesures de DRX à grand angle en géométrie symétrique, aussi appelées balayages  $\theta$ - $2\theta$ , ont été réalisées avec un appareil nommé X'Pert PRO MRD. Ce diffractomètre était équipé d'un tube standard à anticathode de cuivre. Un miroir multicouches courbe ainsi qu'un monochromateur à quatre réflexions en configuration asymétrique (4xGe (220) cristaux) permettait d'obtenir un faisceau monochromatique (raie  $K_{\alpha 1}$ ), parallèle et intense ; sa divergence était d' $\sim 18$  sec.arc. ( $0.005^\circ$ ). Un cristal analyseur placé devant le détecteur a permis d'obtenir une très bonne résolution angulaire (Cf. Fig. 23).

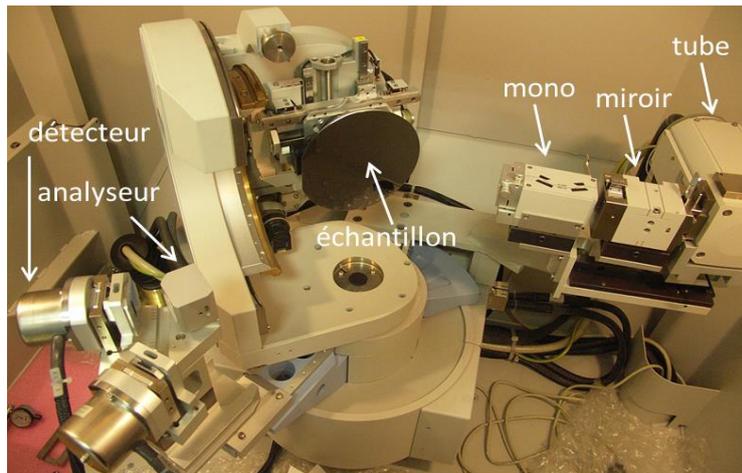


Figure 24 : Photo du diffractomètre X'Pert PRO MRD.

Le faisceau monochromatique utilisé permet d'obtenir un pic de diffraction pour chaque réflexion ; étant donné la qualité de la couches mince de  $Gd_2O_3$  vierge de structure cubique constatée en RBS/C, l'échantillon est assimilable à un monocristal, à savoir des cristaux avec une orientation cristallographique unique, de ce fait et selon les conditions d'analyse seule la réflexion (444) est ici présentée (Cf. Fig. 24). Le spectre vierge (gris) présente un pic intense à un angle proche de  $59.03^\circ$ , valeur quasiment identique à la valeur théorique, ce qui indique l'absence de contraintes d'épitaxie.

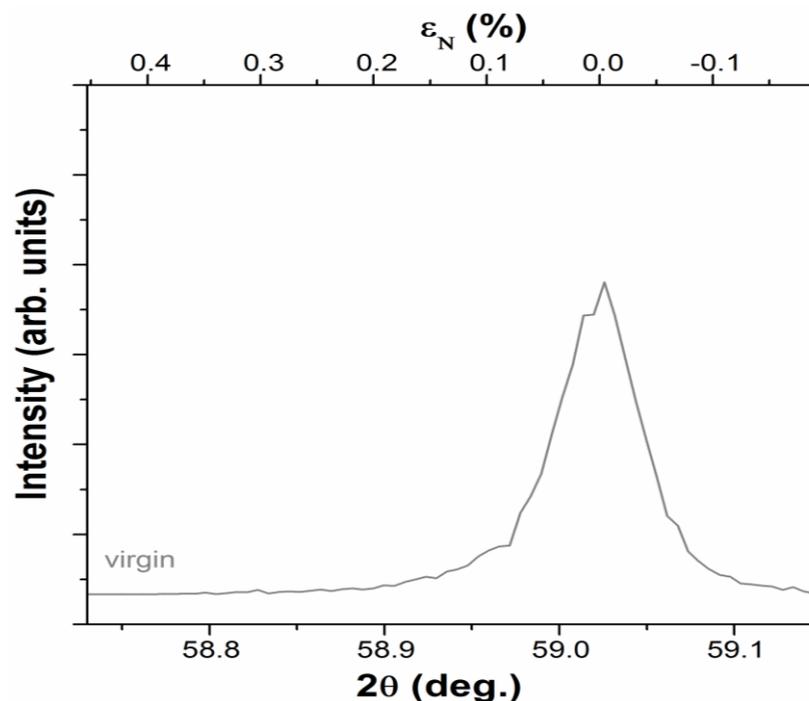


Figure 25 : Diffractogramme des rayons X enregistré en géométrie symétrique  $\vartheta$ - $2\vartheta$  autour de la réflexion (444) pour la couche mince de  $Gd_2O_3$  vierge en fonction de l'angle de diffraction (en degré, axe inférieur des abscisses) et en fonction de la déformation dans la direction normale à la surface (axe supérieur des abscisses).

Les expériences de diffraction des rayons X en géométrie asymétrique ont été effectuées sur un goniomètre équipé d'un détecteur courbe fixe (INEL CPS120) avec 4096 canaux d'environ  $0,03^\circ$  d'ouverture, ce qui permet d'enregistrer simultanément les diagrammes de diffraction des rayons X sur une plage de  $120^\circ$ . La source de rayons X est un tube classique de Cu. Un monochromateur plan Ge (111) permet d'une part de sélectionner la réflexion  $K\alpha_1$  de Cu et d'autre part d'obtenir un faisceau bien focalisé ( $80\ \mu\text{m}$  de largeur). Une fente de sélection de  $100\ \mu\text{m}$  de largeur supprime la majeure partie de l'intensité diffuse.

La figure 25 présente le diffractogramme de l'échantillon vierge de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cubique (gris) enregistrés à un angle d'incidence de  $4^\circ$ . Mis à part le pic du Si présent à environ  $70^\circ$  aucun autre pic n'est détecté dans la gamme angulaire ce qui est entièrement compatible avec la nature épitaxiale des couches minces pour laquelle aucune réflexion n'est accessible dans cette géométrie.

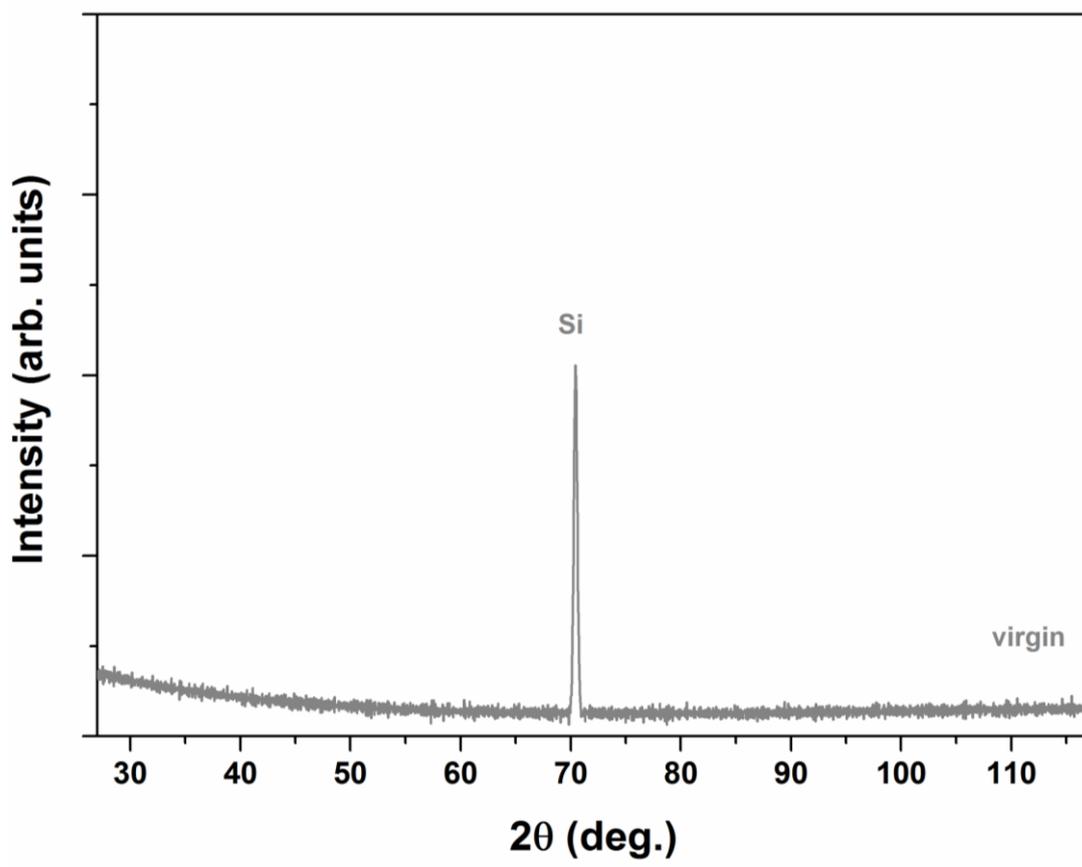


Figure 26 : Diffractogramme de rayons X réalisé en incidence rasante ( $\omega = 4^\circ$ , spin) sur une couche mince de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cubique vierge.

L'acquisition des spectres Raman a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de type Renishaw InVia Reflex (Cf. Fig. 26) équipé d'un Microscope Leica DM2500 (objectif  $\times 100$ ). Le faisceau à la surface de l'échantillon est focalisé sur un diamètre d'environ 1 mm, ce qui améliore le pouvoir de résolution. La source laser Nd-YAG utilisée est à 532 nm. Les échantillons sont placés sur un support motorisé permettant des déplacements très précis (précision de 100nm dans toutes les directions).

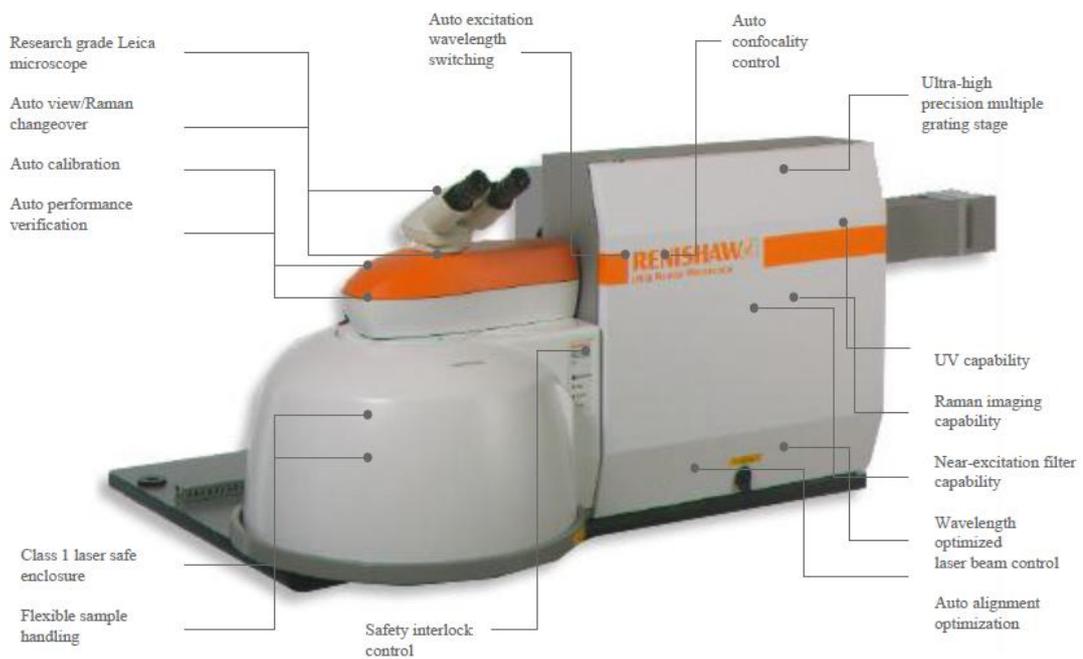


Figure 27: Spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex.

La figure 27 présente les spectres Raman de la couche mince de  $Gd_2O_3$  vierge déposé sur Si et un échantillon de silicium de référence. En comparant ces deux spectres, on observe clairement que l'essentiel du spectre provient du signal du silicium, avec les pics à  $300\text{ cm}^{-1}$  et  $520\text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins, on distingue très clairement des bandes supplémentaires correspondant au  $Gd_2O_3$  cubique : l'une à  $119\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $364\text{ cm}^{-1}$ .

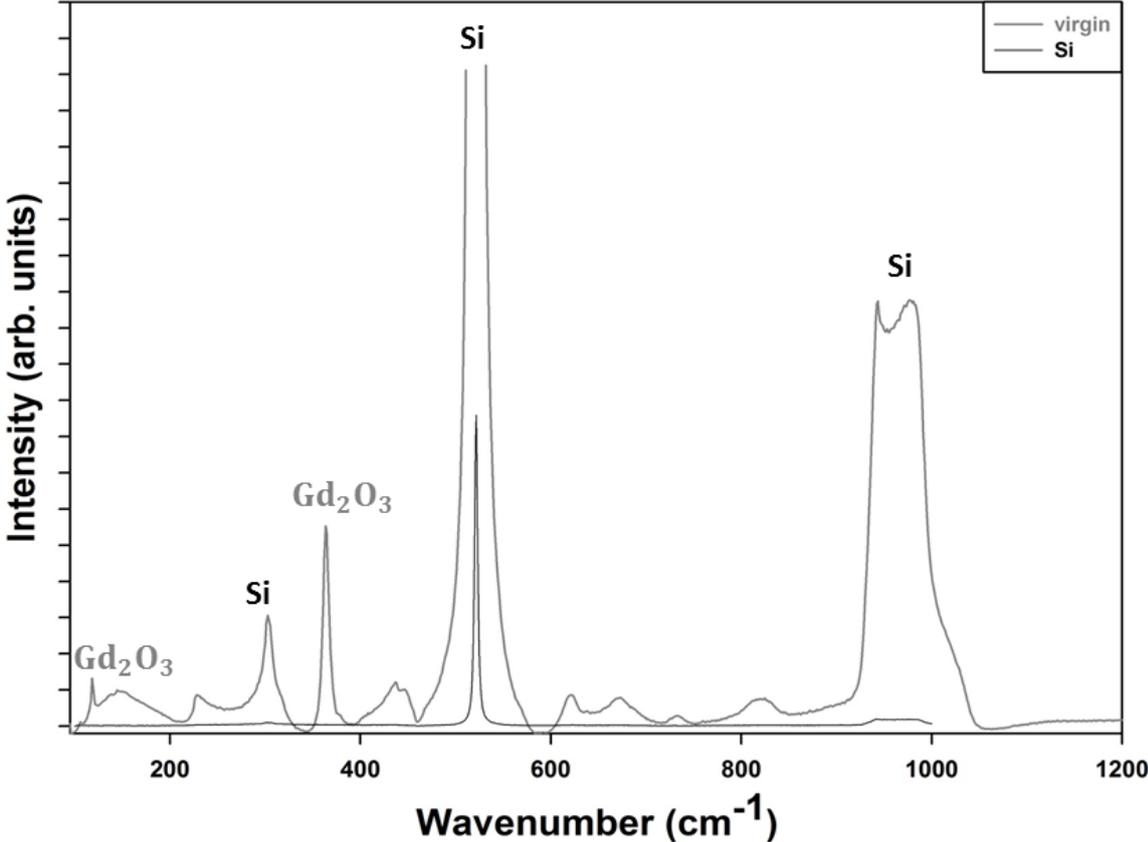


Figure 28 : Spectres Raman de la couche mince de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique vierge (gris) du silicium (noir).

## Chapitre 3 :

<b>3</b>	<b><u>Effet de l'irradiation des ions de basse énergie dans des couches minces d'oxydes de terres rares</u></b> .....
<b>3.1</b>	<b><u>Effets de la composition chimique : Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b> .....
3.1.1	<u>Conditions d'irradiation</u> .....
3.1.2	<u>Oxyde d'erbium (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous irradiation Au<sup>2+</sup> de 4 MeV</u> .....
3.1.3	<u>Résumé et discussion des résultats obtenus pour Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation</u> ...
3.1.4	<u>Oxyde de gadolinium (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous irradiation Au<sup>2+</sup> de 4 MeV</u> .....
3.1.5	<u>Résumé et discussion des résultats obtenus dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation</u> ..
<b>3.2</b>	<b><u>Influence de l'épaisseur : Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 130 nm vs Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 400 nm</u></b> .....
3.2.1	<u>Conditions d'irradiation</u> .....
3.2.2	<u>Résumé et discussion des résultats obtenus dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique de 400 nm d'épaisseur</u> .....
3.2.3	<u>Discussion sur l'influence de l'épaisseur des couches</u> .....
<b>3.3</b>	<b><u>Influence du niveau d'endommagement du substrat</u></b> .....
3.3.1	<u>Conditions d'irradiation</u> .....
3.3.2	<u>Résumé et discussion des résultats obtenus dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique irradié avec des ions Au de 1 MeV et comparaison avec les irradiations Au de 4 MeV</u> .....
<b>3.4</b>	<b><u>Évolution sous traitement thermique des défauts dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b> .....
3.4.1	<u>Recuit des couches irradiées à 4 MeV</u> .....
3.4.2	<u>Recuit des couches irradiées à 1 MeV</u> .....
3.4.3	<u>Résumé et discussion sur les effets du traitement thermique</u> .....



### 3 Effet de l'irradiation des ions de basse énergie dans des couches minces d'oxydes de terres rares

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les effets d'irradiation dans des oxydes de terres rares se présentant sous forme de couches minces épitaxiées sur un substrat de silicium, en régime de perte d'énergie nucléaire prédominant (Au de 1 MeV et 4 MeV). Pour suivre l'évolution de la microstructure de ces couches minces en fonction de la fluence d'ions, plusieurs techniques expérimentales, à savoir RBS/C, DRX et spectroscopie Raman, ont été mises à profit en combinant leurs spécificités et leur sensibilité respectives pour réaliser une analyse détaillée. Cette complémentarité des techniques a permis d'élaborer un scénario relativement complet sur le comportement sous irradiation des céramiques étudiées. Le taux et la cinétique d'endommagement (RBS/C), la distribution en profondeur des défauts (RBS/C), la déformation élastique (DRX), les modifications micro- et macrostructurales (Raman) ont été investiguées et déterminées pour les matériaux étudiés.

Nous nous sommes attachés à étudier les effets des propriétés intrinsèques de ces oxydes en modifiant leur composition. Ainsi, dans un premier temps, nous avons comparé les comportements de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ensuite, nous avons essayé de déterminer quelle était l'influence de paramètres extrinsèques à ces composés, mais caractéristiques des couches minces. Pour cela, nous avons fait varier l'épaisseur des couches de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que le taux d'endommagement du substrat. L'objectif de ces expertises était de répondre aux questions suivantes : à partir de quelle fluence observe-t-on effectivement une évolution structurale ? Y a-t-il des facteurs stimulants ou retardateurs ? Est-ce un phénomène dû uniquement au ralentissement nucléaire, ou le ralentissement électronique a-t-il un effet ? Quels sont les mécanismes mis en jeu ? Le caractère épitaxial, et le substrat de silicium jouent-ils un rôle et si oui dans quelle mesure ?

### 3.1 Effets de la composition chimique : Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans les pyrochlores, oxydes binaires possédant une structure cristalline dérivée de la fluorine, tout comme les oxydes de terres rares, il a été clairement montré que la composition chimique et donc la nature des cations jouait un rôle primordial dans la tenue sous irradiation, quel que soit le domaine d'énergie [MOL 09]<sup>2</sup>. Dans les oxydes de terres rares, deux études importantes de l'effet de la composition sur le comportement de polycristaux sous irradiation aux ions de grande énergie ont mis en évidence le rôle du sous-réseau cationique dans la stabilité de la structure initiale [TRA 15],[SAT 16]. Ici, nous nous sommes limités à tester la réponse de deux oxydes différents, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais dans le domaine des basses énergies et surtout, dans des systèmes modèles car de structure proche d'un monocristal mais atypiques car ce sont des couches minces épitaxiées.

#### 3.1.1 Conditions d'irradiation

Les couches ici étudiées ont été irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV. Le logiciel SRIM a été utilisé pour déterminer les différentes contributions de la perte d'énergie : nucléaire (rouge), électronique (bleu) et totale (noir), ainsi que le nombre de déplacements (orange) en fonction de la profondeur pour Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 28(a)) et Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 28(b)). Les valeurs de pouvoir d'arrêt indiquées sur ces figures montrent que les irradiations dans le domaine des basses énergies permettent d'étudier les effets du ralentissement nucléaire. En effet, dans les deux matériaux, la perte d'énergie des ions incidents se fait principalement par chocs élastiques avec une valeur moyenne de ~4.5 keV/nm, ce qui, d'après la littérature, est largement suffisant pour induire des déplacements atomiques. À noter, la valeur non négligeable de la perte d'énergie par collisions inélastiques qui est d'environ ~ 3 keV/nm ; dans les composés de structure fluorine ou dérivée, cette valeur est trop faible pour provoquer un dommage significatif, mais il n'est pas exclu que des défauts soient créés par ce biais. Les couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'épaisseur ~120-130 nm, sont épitaxiées sur un substrat de Si (l'interface est schématisée par une ligne continue rose dans la figure 28). La forte valeur de S<sub>n</sub> dans le Si (~2 keV/nm) peut conduire à l'amorphisation du substrat si la fluence d'irradiation est suffisante. Il est remarquable de noter que la perte d'énergie totale est constante sur l'épaisseur des couches.

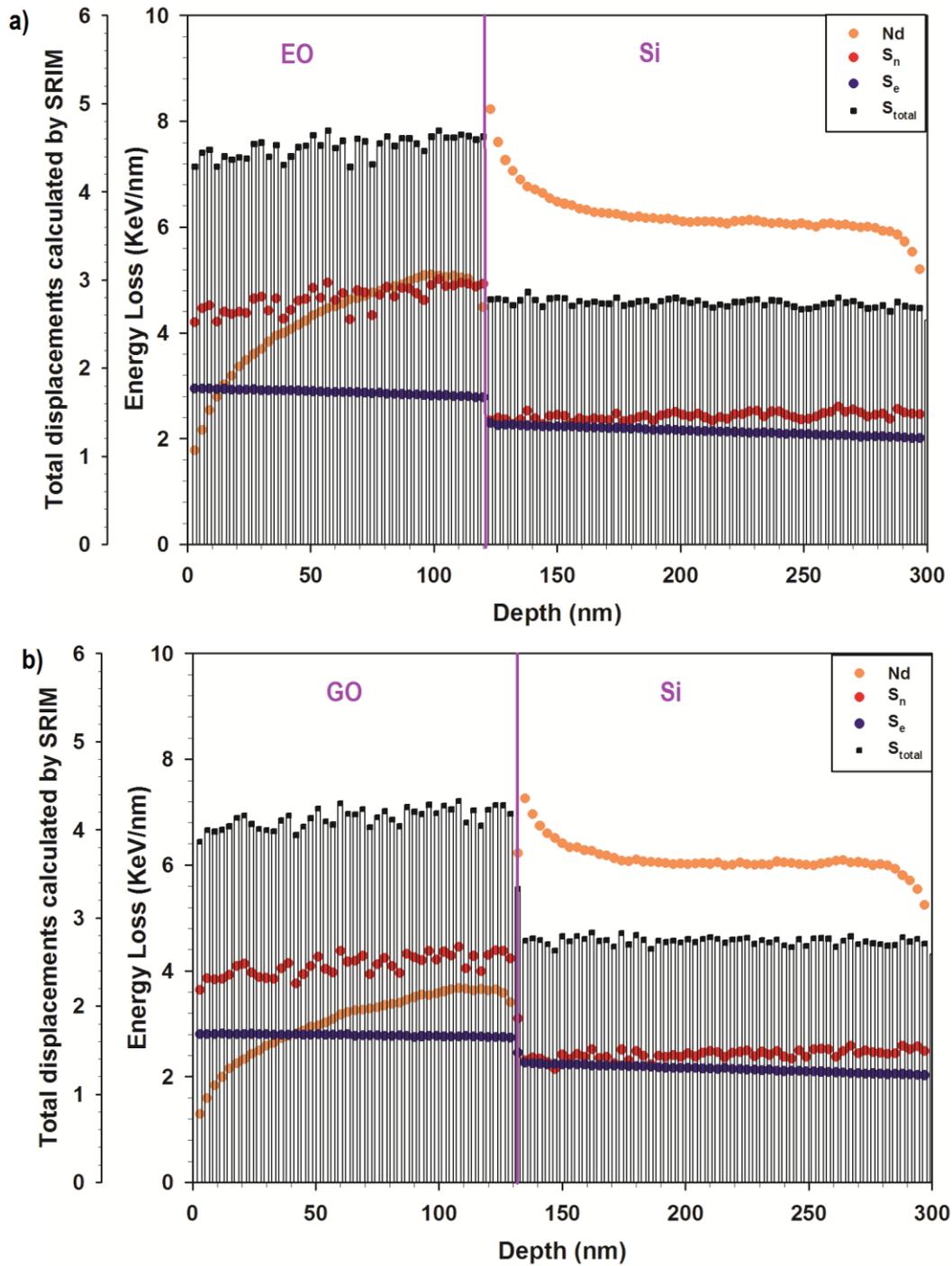


Figure 29 : Perte d'énergie par chocs élastiques (rouge), inélastiques (bleu) et perte d'énergie totale (noir) ainsi que nombre de déplacements (orange) induits par les ions  $\text{Au}^{2+}$  de 4 MeV dans  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (a) et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (b).

### 3.1.2 Oxyde d'erbium (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous irradiation Au<sup>2+</sup> de 4 MeV

Les spectres de RBS/C obtenus pour des couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierges et irradiées à des fluences d'irradiation de  $0.05 \times 10^{14}$  à  $68 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> sont présentés sur la figure 29. Nous pouvons voir le signal RBS/C en position aléatoire (noir) (random : méthode du cristal tournant afin d'être sûr de ne pas être dans une direction cristallographique) et en position canalisée, selon l'axe <111> des couches minces vierge (gris) et irradiées (couleur). Tout d'abord, il est important de rappeler que l'échelle en énergie correspond à une échelle en profondeur inverse dans le matériau. En conséquence pour une rétrodiffusion sur un atome donné, l'énergie de rétrodiffusion la plus élevée correspond à des événements se produisant à la surface de l'échantillon et les énergies les plus faibles représentent les régions les plus profondes de l'échantillon (cf. 2.2.2). Ainsi, le front de montée du signal émergeant à une énergie d'environ 1300 keV correspond aux rétrodiffusions sur les atomes de Er. Le plateau apparaissant à 700 keV correspond à la rétrodiffusion sur les atomes du substrat (Si). Vient se superposer à ce plateau un signal peu intense à environ 500 keV, qui est la signature des rétrodiffusions sur les atomes de O ; à noter que les largeurs des signaux de Er et de O sont à relier à l'épaisseur des couches minces. Le spectre en direction canalisée est caractéristique d'une couche mince déposée sur un substrat avec un pic de surface dû aux rétrodiffusions des particules d'analyse sur les premiers atomes de l'échantillon et un pic d'interface avec le substrat, ce pic d'interface témoignant de la présence de désordre avant irradiation dans cette zone des couches. Le substrat Si est amorphe sur toute l'épaisseur irradiée, soit  $\sim 1$   $\mu$ m, dès  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Le spectre enregistré en position axiale <111> sur l'échantillon vierge (gris) présente un rendement de rétrodiffusion très faible (avec  $\chi_{\min} \approx 2$  %). Les spectres des échantillons irradiés montrent eux une augmentation du rendement de rétrodiffusion sur Er et O par rapport au spectre vierge « axial » lorsque la fluence d'irradiation augmente. Néanmoins, malgré la large gamme en fluence d'irradiation, ce rendement reste peu élevé et n'atteint pas du tout le rendement maximal.

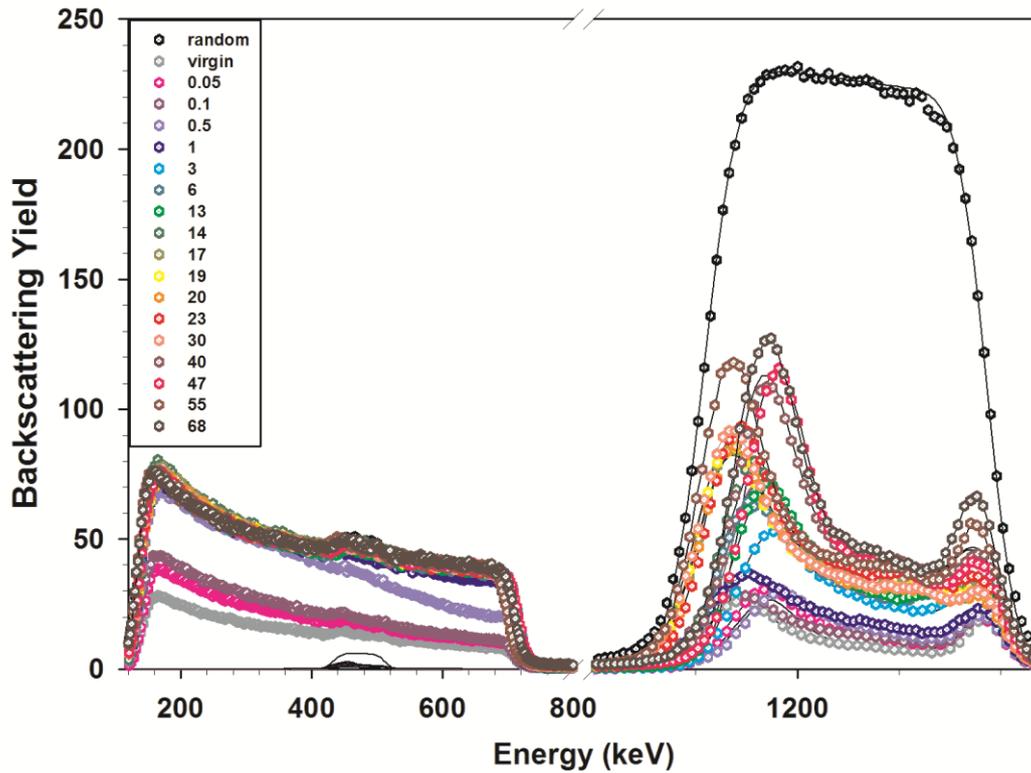


Figure 30 : Spectres RBS/C obtenus sur les couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge en positions aléatoire (noir) et axiale <111> (gris) et irradiées aux ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux fluences ( $\times 10^{14}$ ) indiquées en couleur. Les lignes pleines représentent les simulations obtenues.

### Analyse des spectres RBS/C par simulation numérique

Les simulations des spectres expérimentaux, représentées en traits pleins dans la figure 29, sont basées sur l'hypothèse d'un déplacement aléatoire des atomes dans le cristal par rapport à leur position initiale. Les profils de désordre ( $f_D$ ) en profondeur correspondants sont tracés sur la figure 30. La largeur des marches des histogrammes correspond aux tranches d'épaisseurs simulées dans le code McChasy. Un cristal vierge contient toujours une petite quantité de défauts induisant un  $f_D$  non nul. Ce désordre initial est pris en compte dans le code. Le désordre augmente légèrement avec la fluence d'irradiation. L'allure caractéristique des couches minces se retrouve dans le profil d'endommagement avec en surface (à droite) une région fortement perturbée mais très fine et en profondeur (à gauche) une région d'interface avec le substrat endommagé car vraisemblablement le léger désordre initial s'est amplifié lors de l'irradiation aux ions. S'ajoute à cela la perte totale de cohérence épitaxiale lors de l'amorphisation du Si. Est prise en « sandwich » entre ces deux régions une zone très peu endommagée sur une épaisseur d'environ 60 nm, avec un  $f_D$  moyen de l'ordre de 10 % et ce jusqu'à la plus haute fluence d'irradiation ( $68 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ).

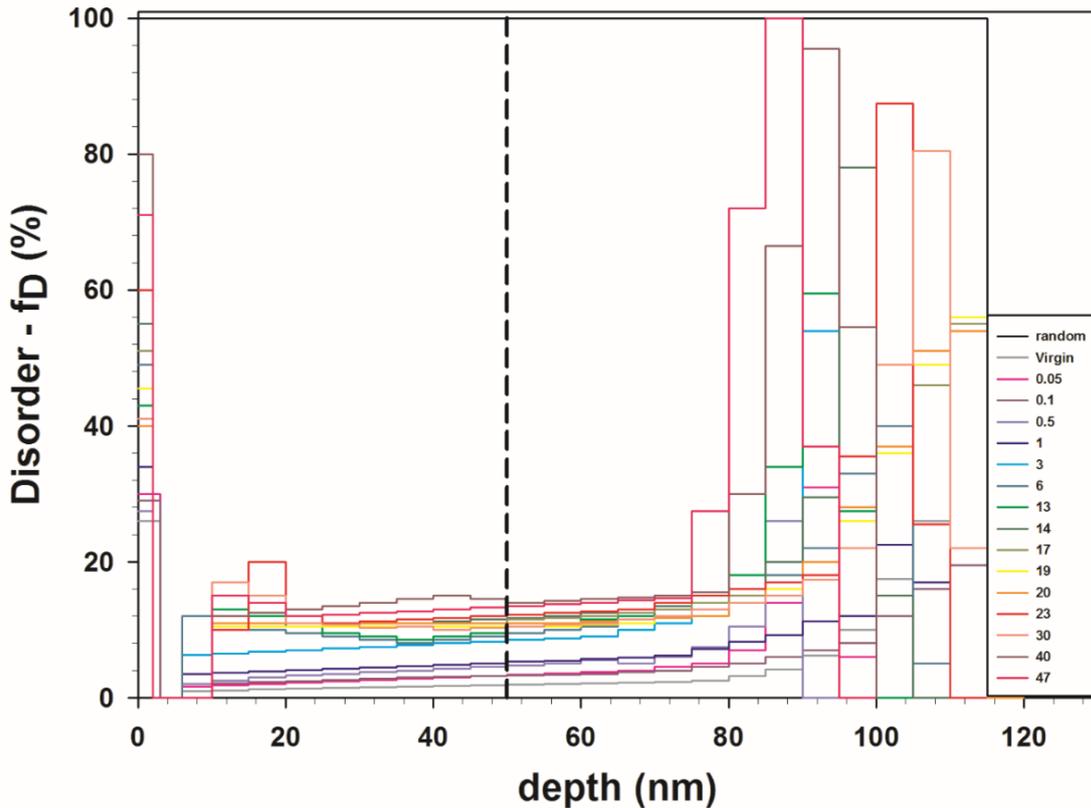


Figure 31 : Fraction d'atomes de Er déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur dans les couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiées aux ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). Courbes déduites des simulations numériques McChasy [NOW 2005].

Les profils de la figure 30 permettent d'obtenir à des profondeurs données les cinétiques d'endommagement en fonction de la fluence d'irradiation dans le sous-réseau Er. La cinétique présentée dans la figure 31 a été déterminée à une profondeur caractéristique, à savoir 50 nm (trait discontinu de la figure 30). Les valeurs de  $f_D$  ont été normalisées afin de s'affranchir du désordre initial présent dans les échantillons vierges. Les cinétiques d'endommagement obtenues à différentes profondeurs peuvent toutes être reproduites, avec un bon accord, à l'aide d'un modèle appelé « impact direct », basé sur le fait que chaque ion incident crée une région désordonnée lors de son passage dans le cristal (cf. 2.1.6). L'équation représentant ce mécanisme d'impact direct s'écrit :

Équation 36

$$f_D = f_D^S [1 - \exp(-\sigma_D \Phi)]$$

où  $f_D^S$  est la valeur de la fraction d'atomes déplacés à saturation (%),  $\Phi$  est la fluence d'irradiation (cm<sup>-2</sup>), et  $\sigma_D$  est la section efficace de transformation de la cible (cm<sup>2</sup>). Les données expérimentales montrent que l'endommagement augmente légèrement aux premières fluences d'irradiation puis à  $12 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, il sature. L'ajustement avec le modèle d'impact direct donne une valeur de  $f_D^S$  de 10 %. Ce résultat indique que les couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont très résistantes à l'irradiation aux ions lourds de basse énergie. Par ailleurs, le fait qu'il n'y ait qu'une seule étape suggère que le matériau atteint sa microstructure finale, vraisemblablement caractérisée par la présence de défauts ponctuels ou petits amas de défauts, comme suggéré par les simulations en dynamique moléculaire [KIT 09]. Aucun changement de structure cristalline ne semble intervenir (du moins à la plus haute fluence ici étudiée).

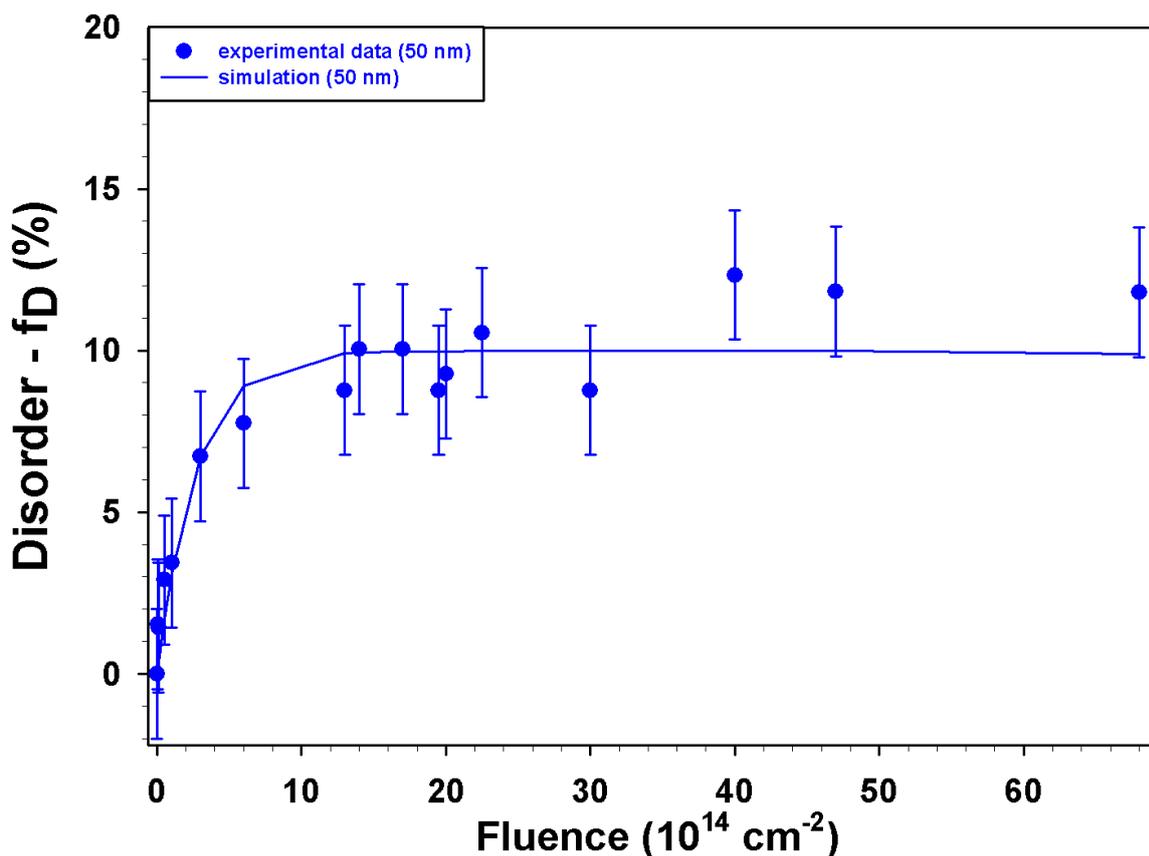


Figure 32 : Cinétique d'endommagement des couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV, obtenue en traçant la fraction d'atomes déplacés ( $f_D$ ) à 50 nm en fonction de la fluence d'ions (symboles) et ajustement avec le modèle d'endommagement d'impact direct (ligne continue).

### Évolution de la déformation

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser l'évolution de la déformation élastique dans les couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induite par l'irradiation avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV. Le faisceau monochromatique utilisé permet d'obtenir un pic de diffraction pour chaque réflexion. Étant donnée la qualité des couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constatée en RBS/C les échantillons sont comparables à des monocristaux, à savoir des cristaux avec une orientation cristallographique unique ; de ce fait, et selon les conditions d'analyse, seule la réflexion (444) est ici présentée.

La figure 32 présente des diffractogrammes de rayons X de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enregistrés en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (444) à  $2\theta = 60.72^\circ$  qui correspond aux plans (111) parallèle à la surface des échantillons. Les diffractogrammes sont présentés en fonction de l'angle de diffraction en  $2\theta$  (axe inférieur des abscisses), et de la déformation dans la direction normale à la surface  $\varepsilon_N$  (axe supérieur des abscisses). Les pics de diffraction se déplacent rapidement vers les faibles angles quand la fluence croît, ce qui indique une augmentation de la distance interréticulaire entre les plans parallèles à la surface de l'échantillon et donne une déformation en tension ( $\varepsilon_N > 0$ ). Puis, à partir de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, les pics se dirigent vers leur position d'origine et s'arrêtent aux alentours de  $2\theta = 60.63^\circ$ .

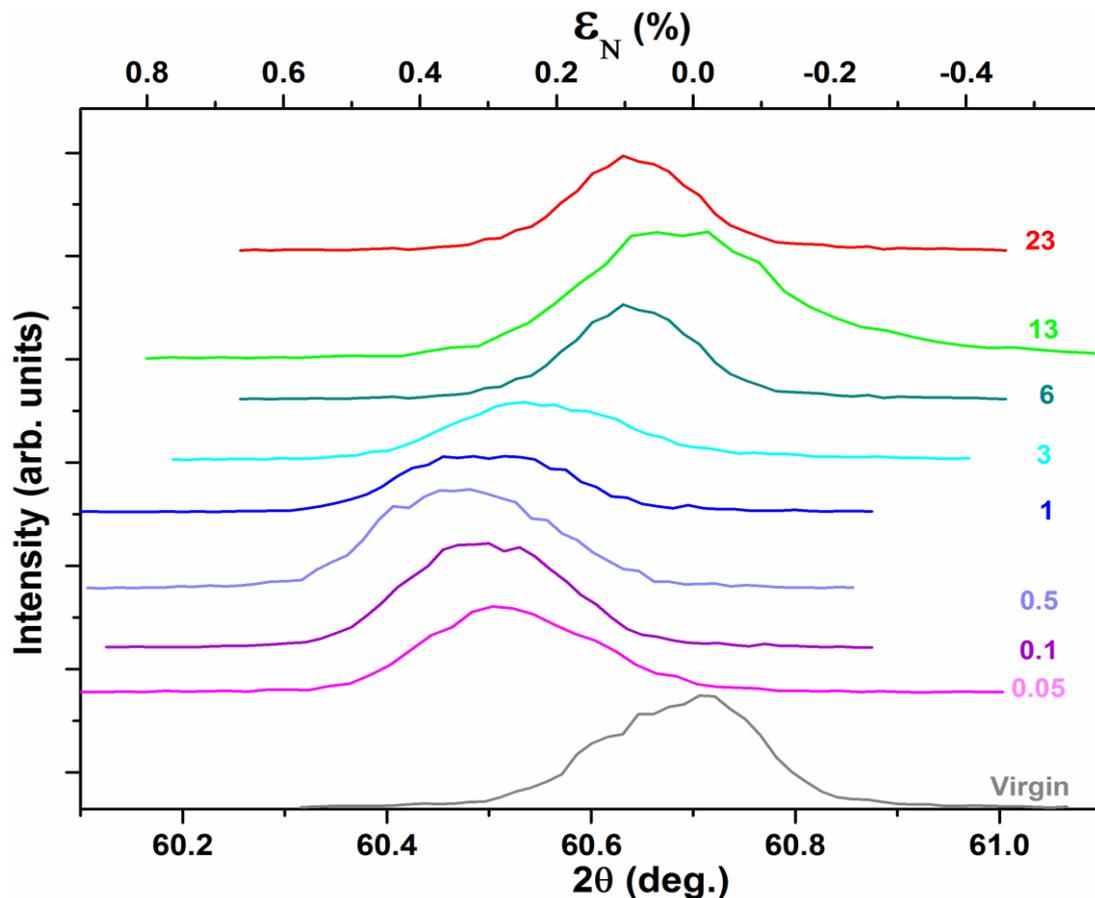


Figure 33 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique  $\vartheta$ - $2\vartheta$  autour de la réflexion (444) de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique non irradié (gris) et irradié avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux différentes fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). L'intensité est représentée en fonction de l'angle de diffraction (en degré, axe inférieur des abscisses) et en fonction de la déformation élastique dans la direction normale à la surface (axe supérieur des abscisses). Les courbes sont arbitrairement décalées en intensité pour une meilleure lisibilité.

La déformation élastique normale à la surface des couches en fonction de la fluence d'irradiation est présentée sur la Figure 33. La déformation augmente et présente un maximum avec  $\varepsilon_{max}^N = 0.33\%$  à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Cette augmentation brusque de  $\varepsilon_N$  est probablement due à la formation de défauts ponctuels lors de l'irradiation. Néanmoins, cette déformation maximale reste relativement faible, comparée à celle mesurée, dans des conditions comparables, dans d'autres oxydes de structure fluorine ou dérivées de la fluorine ( $\varepsilon_N = 0.5\%$  pour ZrO<sub>2</sub>[MOL 09],  $\varepsilon_N = 1\%$  pour UO<sub>2</sub>[DEB 11]). S'en suit une relaxation quasi-totale de  $\varepsilon_N$ . Or, la RBS/C montre que le silicium s'amorphise (sur une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'après les calculs SRIM) à cette dose d'irradiation. Ceci provoque probablement une relaxation due à la perte de cohérence épitaxiale qui apporte un degré de liberté supplémentaire à la couche pour s'adapter à la présence de défauts. Puis une déformation résiduelle de 0.05 % persiste entre les fluences  $8 \times 10^{14}$  et  $22.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

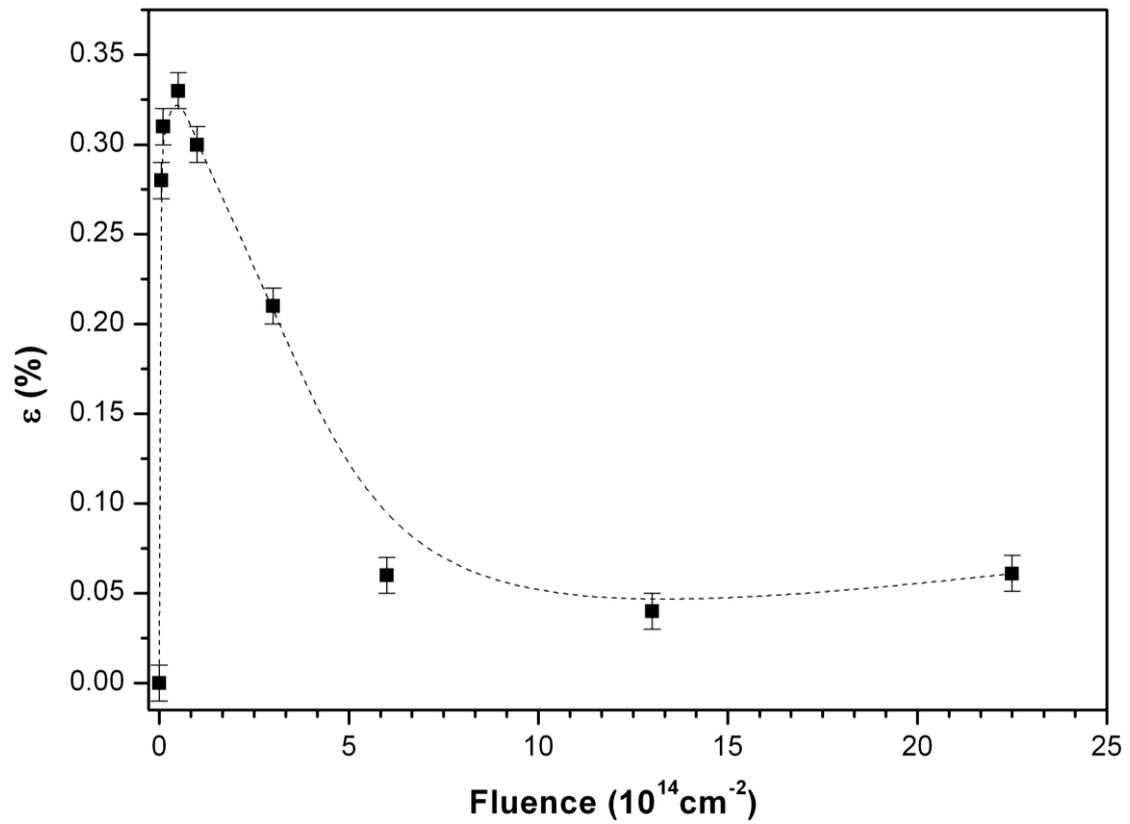


Figure 34 : Variation de la déformation normale à la surface en fonction de la fluence d'ions pour Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.

### 3.1.3 Résumé et discussion des résultats obtenus pour Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation

Le résultat marquant de cette étude sur l'oxyde d'erbium (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est que ce composé est stable sous irradiation aux ions lourds de basse énergie. En effet, non seulement il conserve sa structure cubique, en accord avec les résultats d'une précédente étude menée par B. Antic *et coll.* [ANT 09] sur des polycristaux de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais le caractère monocristallin lié à l'épitaxie des couches est également préservé. Seul un faible endommagement, inférieur à 10 %, est observé après irradiation à des fluences aussi élevées que quelques 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> ; ceci est inférieur à ce qui est mesuré dans UO<sub>2</sub>, une céramique oxyde de structure fluorine très résistante à l'irradiation [NGU 14]. Cet endommagement est vraisemblablement lié à la formation de défauts ponctuels ou très petits amas de défauts, comme le suggèrent des simulations en dynamique moléculaire [KIT 09]. Ce type de défauts n'induit qu'une faible augmentation du taux de rétrodiffusions mais une déformation élastique significative, comme cela a été montré dans de nombreux matériaux (ZrO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, MgO, ZrC). Cette déformation est relaxée (dans les matériaux susmentionnés) via une transformation des petits amas de défauts en des boucles puis des lignes de dislocations (voir par exemple [DEB 14]). Dans le cas présent, il est fort probable que la relaxation intervienne plutôt suite à l'amorphisation du substrat de silicium, ce phénomène permettant à la couche d'avoir un degré de liberté supplémentaire pour accommoder les déformations liées à la formation des défauts d'irradiation. Notons enfin qu'à environ 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> et jusqu'à ~7x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> (fluence maximale testée), le taux de désordre sature. Ce résultat indique qu'un processus d'élimination des défauts opère de façon efficace dans ce domaine de fluences. Même si un effet de l'interface EO/Si qui agirait comme un puits et piège puissant n'est pas à exclure, il est important de noter la grande stabilité sous irradiation du composé Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est également utile de mentionner qu'une étude très récente réalisée sur des pastilles frittées de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiées dans les mêmes conditions qu'ici (i.e. Au 4 MeV) révèle un début de transformation de phase dans ce composé, mais à des fluences dix fois plus élevées que celles appliquées pour les présentes couches minces [BIL 16]. Une poursuite de l'étude de ces dernières semble donc souhaitable afin de préciser leur stabilité dans ce domaine d'endommagement.

### 3.1.4 Oxyde de gadolinium (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous irradiation Au<sup>2+</sup> de 4 MeV

La figure 34 présente les spectres RBS/C obtenus sur des couches minces épitaxiées sur un substrat de Si de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge et irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV à différentes fluences, de  $0.05 \times 10^{14}$  à  $40 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> (symboles), ainsi que les simulations numériques obtenues avec le code McChasy (traits pleins). Les spectres des échantillons irradiés aux fluences supérieures à  $40 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> sont tous identiques au spectre dit « random », ils ne sont donc pas représentés sur la figure 34. Le substrat de Si s'amorphise sur environ 1  $\mu$ m dès  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Le spectre RBS/C de l'échantillon vierge (gris) enregistré dans la direction cristallographique <111> présente les mêmes caractéristiques que celui obtenu pour Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, les spectres des couches irradiées sont différents. Le niveau du pic d'interface augmente à mesure que la dose d'ions augmente et à  $40 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> il atteint le signal du spectre « random ». Le niveau du pic de surface augmente rapidement lors de l'irradiation et dès  $27.5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> il atteint le rendement de rétrodiffusion du spectre enregistré en « random ». L'épaisseur de cette couche modifiée croît à mesure que la dose d'ions augmente. Entre ces deux pics, on observe une région où le rendement de rétrodiffusion est étonnement bas.

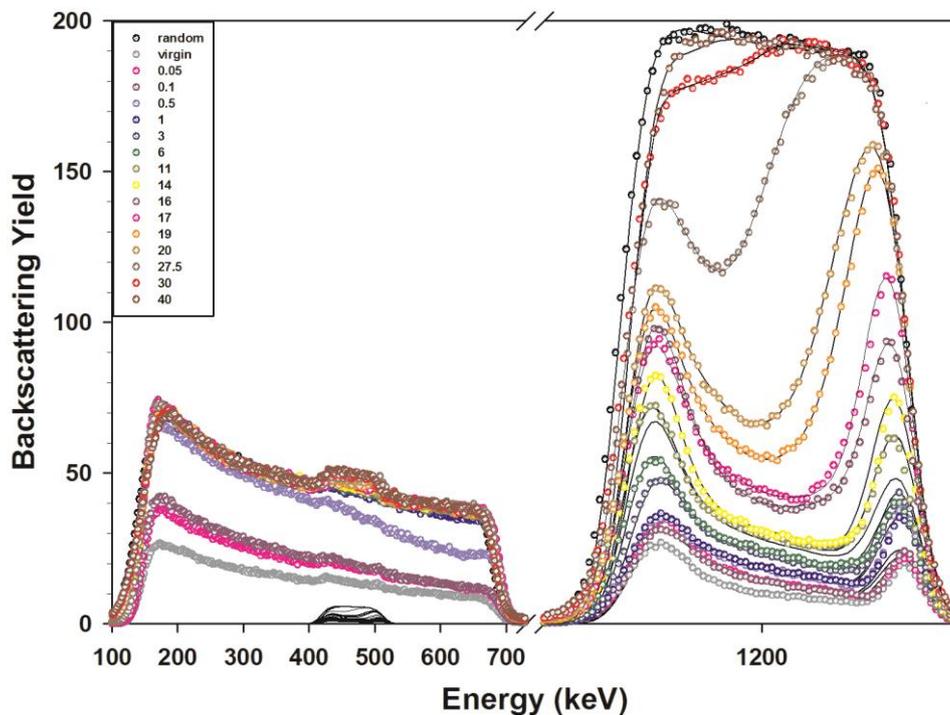


Figure 35 : Spectres RBS/C enregistés en direction aléatoire (noir) et axiale <111> de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge (gris) et irradiés aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). Les spectres des échantillons irradiés aux fluences supérieures à  $40 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> sont tous identiques au spectre dit « random », ils ne sont donc pas représentés sur la figure. Les courbes en traits pleins sont les simulations numériques à partir du code McChasy.

Les spectres RBS/C des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été simulés avec la même hypothèse que pour Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c'est-à-dire que l'endommagement induit par l'irradiation provient d'un déplacement aléatoire des atomes de leur position initiale dans le cristal avec un  $f_D$  identique dans les deux sous-réseaux Gd et O. Les simulations numériques présentées dans la figure 35 reflètent le désordre induit dans le sous-réseau gadolinium. Ces courbes en histogramme représentent la fraction d'atomes déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur dans les cristaux pour chaque fluence d'ions. Comme le laissait supposer l'observation des spectres bruts, les couches irradiées peuvent être divisées en trois zones. Si ce découpage est arbitraire car les dites zones évoluent (en épaisseur) avec la fluence d'ions, il reste utile pour la compréhension des effets de l'irradiation. La distribution en profondeur du désordre présente donc tout d'abord une zone fortement désordonnée en surface du matériau (zone I), qui croît et s'étend en profondeur avec la fluence. Ainsi, en proche surface,  $f_D$  atteint rapidement 100 % et dès  $27.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  la couche est entièrement modifiée sur les 50 premiers nanomètres ; à mesure que la dose d'ions augmente, cette modification en surface avance en profondeur et transforme progressivement la couche mince. À l'arrière de cette couche fortement modifiée, une fine zone (zone II) quasiment exempte de défauts est étonnamment observée. Suit la région interfaciale entre Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Si (zone III) qui apparaît relativement perturbée et où le désordre est de 100 % sur environ 40 nm dès  $40 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

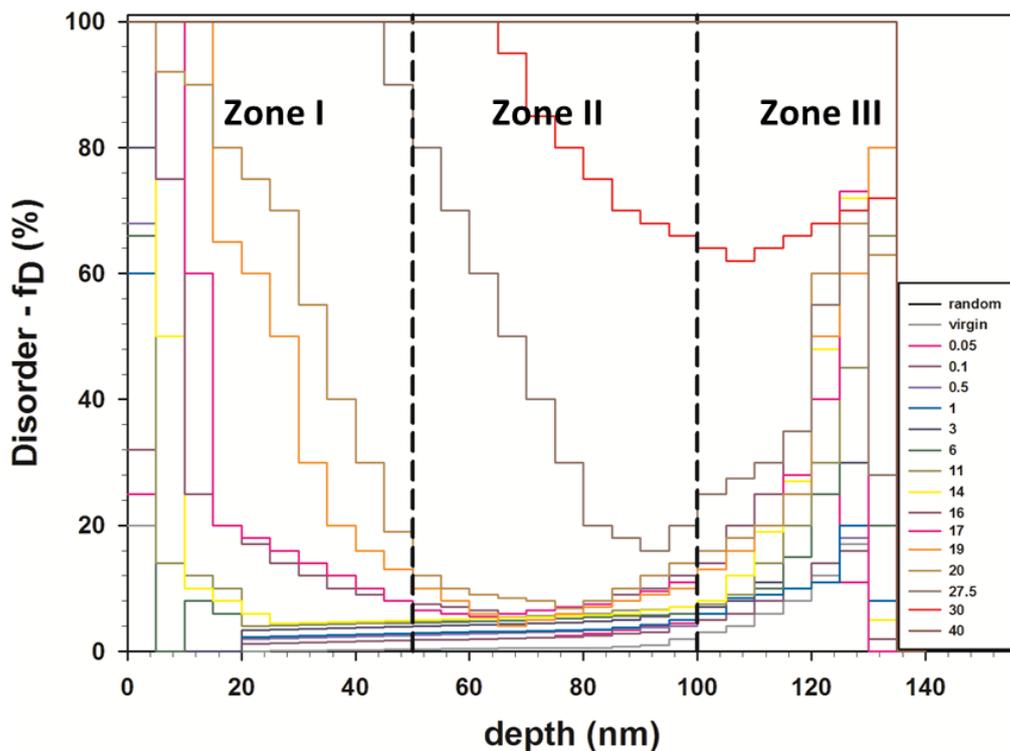


Figure 36 : Fraction d'atomes de gadolinium déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur, obtenue par simulation numérique avec le code McChasy, dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). Les profils des échantillons irradiés aux fluences supérieures à  $40 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ont tous un  $f_D$  de 100 %, ils ne sont donc pas représentés sur la figure.

Afin de déterminer l'origine de la modification qui s'est produite en surface (puis s'est propagée sur toute l'épaisseur des couches), des mesures de DRX en géométrie rasante ont été réalisées. Cette technique a été choisie pour deux raisons : (1) sonder principalement la couche de surface et (2) identifier une éventuelle nouvelle phase.

Une couche mince de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge de 400 nm d'épaisseur (gris) a été analysée par DRX en incidence rasante ( $\omega = 4^\circ$ ) en mode rotation (spin) afin de limiter un éventuel effet de texture (Figure 36). La profondeur de pénétration a été calculée selon la méthode décrite dans [SIM 13] soit, avec un facteur d'atténuation de  $(1 - 1/e)$ , soit 66 %, la profondeur d'analyse a été évaluée à environ 270 nm. Aucun pic caractéristique de la structure bixbyite n'est détecté dans la large gamme angulaire balayée ce qui est entièrement compatible avec la nature épitaxiale des couches minces pour lesquelles aucune réflexion n'est accessible dans cette géométrie. Seul le pic Si (400) du substrat est visible dans le diffractogramme de l'échantillon vierge (gris). En revanche le diffractogramme de l'échantillon irradié avec les ions Au<sup>2+</sup> à  $47 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (rouge) acquis à  $\omega = 2^\circ$  soit une profondeur d'analyse d'environ 130 nm présente plusieurs réflexions de la structure monoclinique B, ce qui signifie qu'il s'est produit une transformation de phase cubique à monoclinique (C à B). Il n'y a aucune relation d'orientation unique entre la phase B de surface et la phase C initiale, puisque cette dernière reste monocristalline (avec une orientation cristallographique unique). Néanmoins, une texture modérée est mise en évidence par la différence des intensités relatives des pics par rapport aux valeurs théoriques. Les données de RBS/C montrent que cet échantillon a été entièrement modifié sur toute son épaisseur (*ie.*  $f_D = 100\%$ ). Donc, la couche mince cubique s'est entièrement transformée en un polycristal monoclinique.

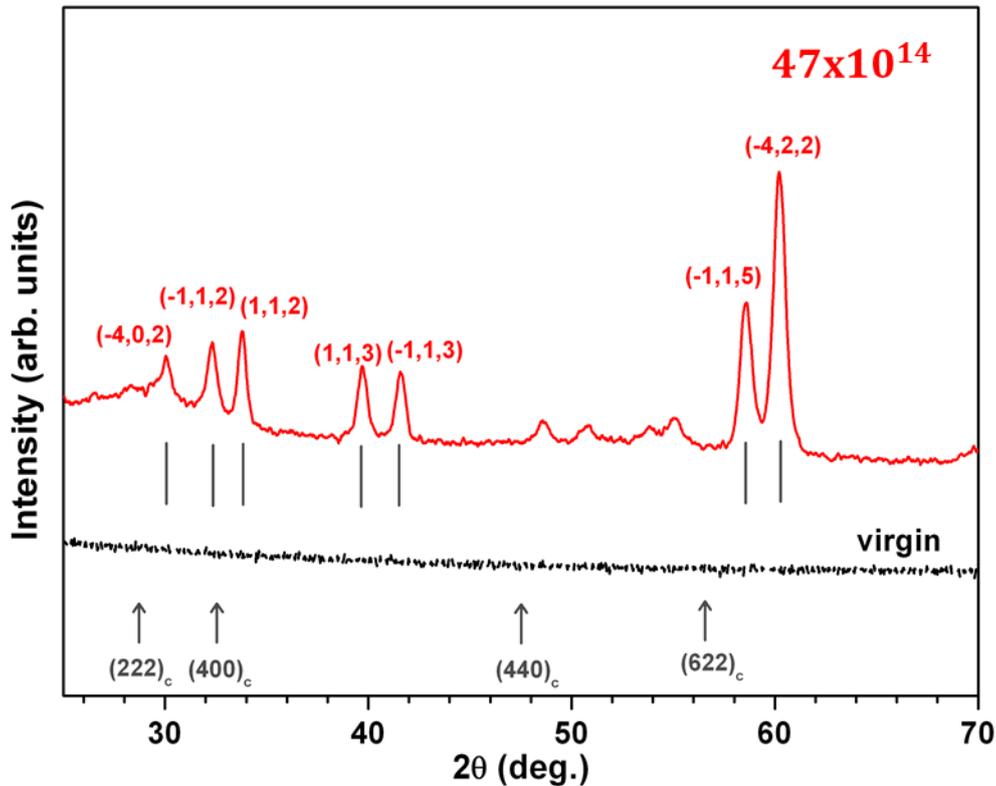


Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X réalisés en incidence rasante sur des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique vierge (noir) ( $\omega=4^\circ$ , spin) et irradiée avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV à une fluence de  $47 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (rouge) ( $\omega=2^\circ$ ). Les lignes fines verticales indiquent la position théorique des pics de la structure monoclinique.

Des cinétiques d'endommagement des zones précédemment identifiées (*ie.* surface à 50 nm et interface à 100 nm) sont présentées sur la figure 37 en reportant la valeur de la fraction d'atomes déplacés ( $f_D$ ) du sous-réseau Gd à ces profondeurs (cf. lignes discontinues sur les profils d'endommagement, figure 35) en fonction de la fluence d'irradiation.

Les différentes cinétiques d'endommagement ont été modélisées en utilisant l'approche phénoménologique MSDA exposée dans le chapitre 2.1.6. En surface (zone I), un processus d'endommagement en deux étapes est observé, alors qu'à l'interface (zone III) l'accumulation du désordre se produit en trois étapes. En surface, lors de la première étape le  $f_D$  augmente rapidement mais sature à 5 % jusqu'à  $27.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , début de la deuxième étape où le  $f_D$  augmente brutalement pour atteindre 100 %. À l'interface la première étape est similaire à celle observée en surface et la troisième étape intervient à la même fluence à laquelle l'étape 2 en surface débute, pour conduire également à un désordre total. Entre ces étapes vient s'intercaler l'étape 2, entre  $13.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et  $27.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , où le désordre passe de 5 % à 12 %.

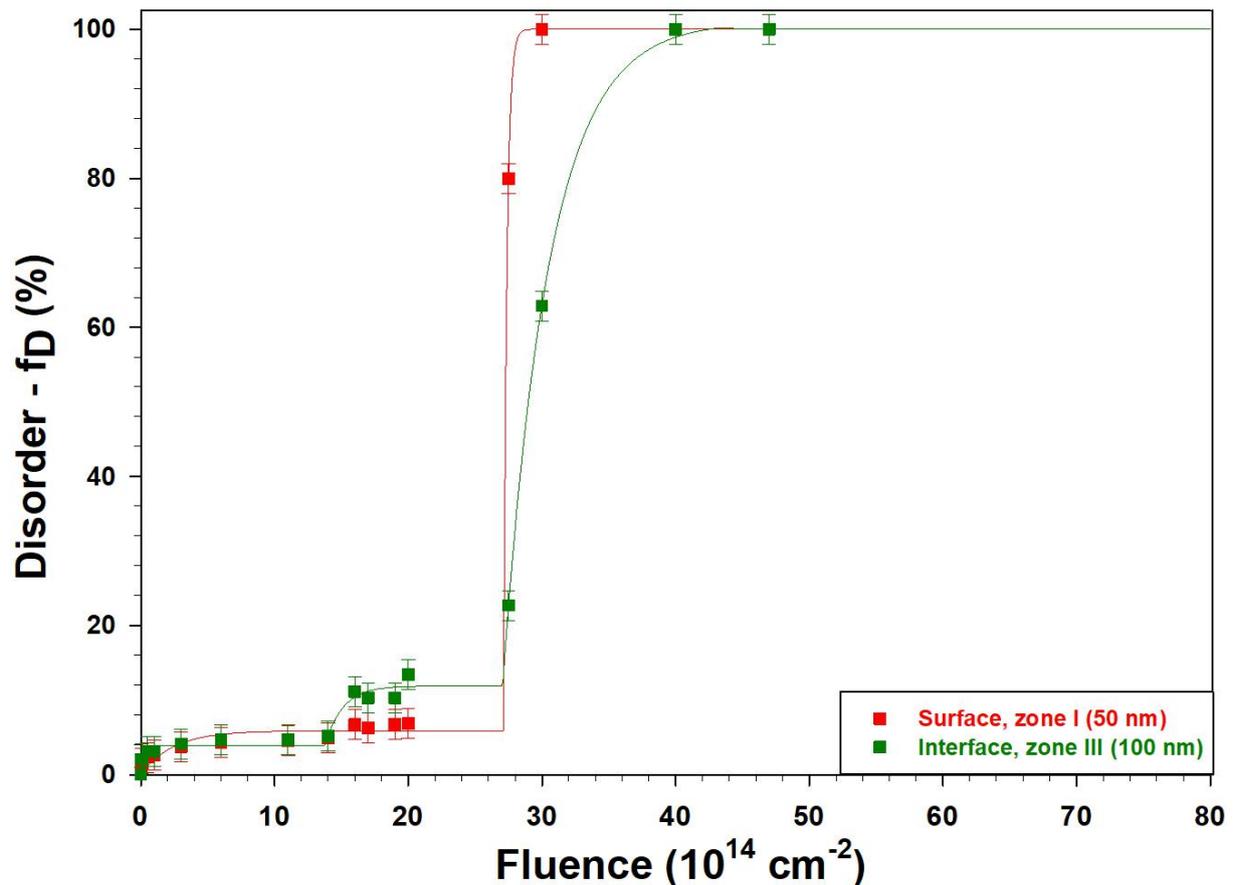


Figure 37 : Cinétiques d'endommagement des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV obtenues en traçant la fraction d'atomes déplacés ( $f_D$ ) aux profondeurs indiquées en fonction de la fluence d'ions (symboles) et ajustements avec le modèle d'endommagement MSDA (lignes continues).

Des expériences de diffraction de rayons X en géométrie symétrique  $\theta$ - $2\theta$  ont permis de mettre en évidence l'évolution microstructurale des couches minces d'oxyde de gadolinium irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV à différentes fluences.

La figure 38 présente les diffractogrammes enregistrés en géométrie symétrique  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (444) qui correspond aux plans (111) parallèles à la surface des échantillons Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge (gris) et irradiés (couleur). Les diffractogrammes sont présentés en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  (axe inférieur des abscisses) et de la déformation dans la direction normale à la surface  $\epsilon_N$  (axe supérieur des abscisses). Pour le cristal vierge un pic intense à 59.1° est détecté qui correspond au pic de Bragg de cette réflexion (444). Pour les échantillons irradiés le pic de Bragg est bien visible jusqu'à  $30 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , ce qui indique que

la structure de type monocristal cubique est conservée. Dans cette gamme de fluence, jusqu'à  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> le pic se déplace vers les bas angles avec un décalage maximal observé à  $58.9^\circ$  et ensuite il se dirige vers les hauts angles et se stabilise, entre  $6 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> et  $27.5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, vers  $59.05^\circ$ . A partir de  $30 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> et jusqu'à  $40 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> (où il ne reste qu'un pic extrêmement peu intense, non montré ici), il revient près de sa position d'origine. Ces résultats indiquent que jusqu'à cette fluence, des régions de structure cubique sont présentes mais la microstructure initiale a été altérée. Au-delà de  $40 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, le pic disparaît, témoignage d'une transformation totale de structure.

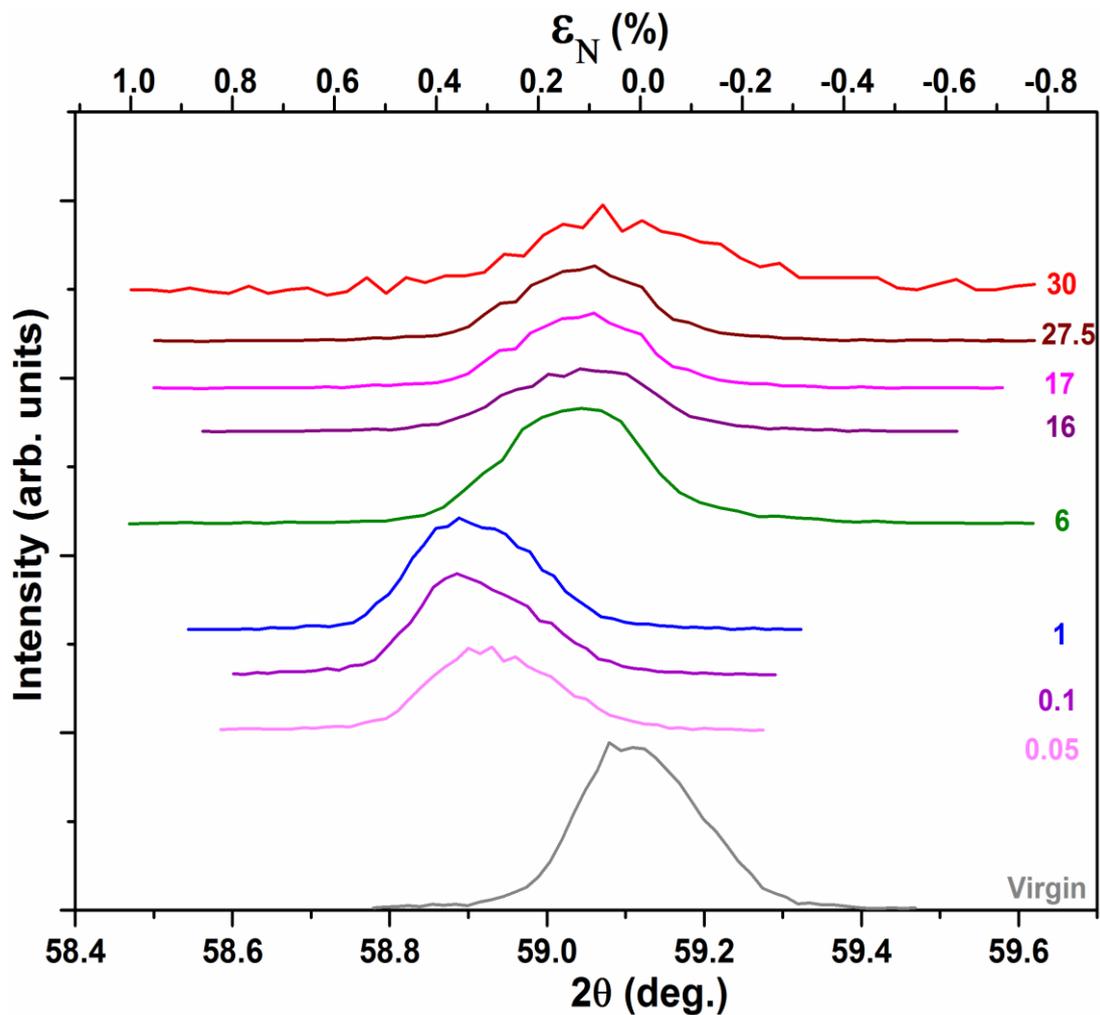


Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique  $\vartheta$ - $2\vartheta$  autour de la réflexion (444) de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique non irradié (gris) et irradié avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux différentes fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). L'intensité est représentée en fonction de l'angle de diffraction (en degré, axe inférieur des abscisses) et en fonction de la déformation élastique dans la direction normale à la surface (axe supérieur des abscisses).

La figure 39 présente l'évolution de la déformation normale à la surface des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la fluence. Dans un premier temps une augmentation brusque de la déformation est observée avec un maximum  $\varepsilon_N^{max} = 0.3\%$  à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , soit quasiment la même valeur que pour Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après ce passage par un maximum la déformation diminue ; comme pour les couches minces de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cette relaxation est vraisemblablement liée à l'amorphisation du Si. En revanche, dans les couches de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cette relaxation n'est dans un premier temps pas totale : la déformation est d'abord fortement réduite d'un facteur 3 et sature à 0.1 % entre les fluences  $6 \times 10^{14}$  et  $27.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Au-delà de cette fluence, la relaxation se poursuit et est totale lorsque la phase cubique n'est presque plus présente.

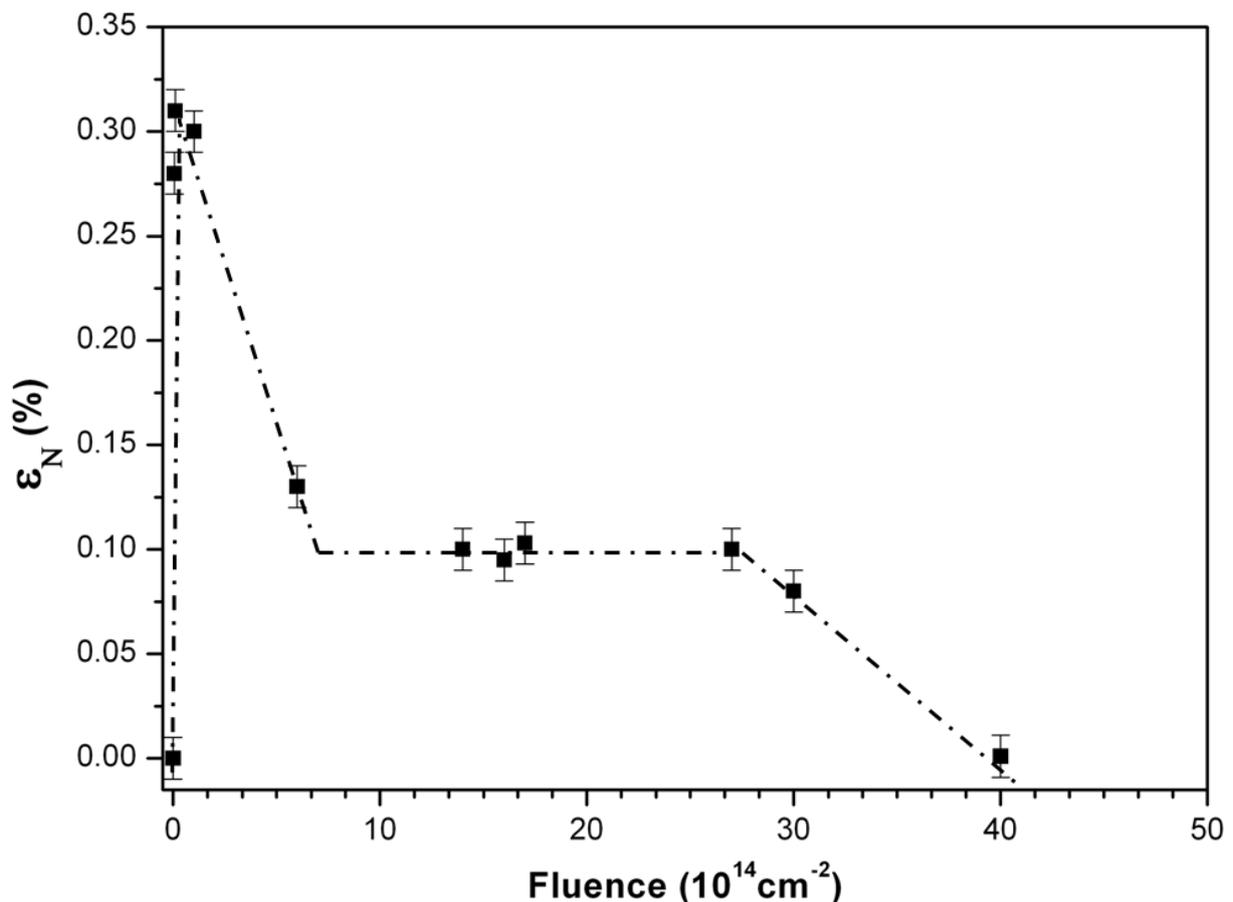


Figure 39 : Variation de la déformation normale à la surface en fonction de la fluence d'ions pour Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV. La ligne en pointillé est un guide pour les yeux.

Sur la figure 40 sont représentés les spectres Raman des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge (gris) et irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV (couleur). Sur le spectre de l'échantillon vierge, un pic intense à 300 cm<sup>-1</sup> correspondant au pic secondaire du Si est observé. Lors de l'irradiation ce pic disparaît rapidement ; le silicium s'amorphise dès les premières doses (dès 0.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>) comme observé en RBS/C. Cette amorphisation du substrat induit un fort bruit de fond aux alentours des principaux pics de Si, 300 cm<sup>-1</sup> et 520 cm<sup>-1</sup> (pour des raisons de lisibilité ce pic n'est pas présent dans les spectres Raman). De même, un fort signal de luminescence apparaît dès les premières doses d'irradiation, notamment au niveau de la bande spectrale 100 à 200 cm<sup>-1</sup>. La structure cubique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède 19 modes actifs en Raman. Dans la bande spectrale étudiée et sous cette forme (couche épitaxiée) le spectre présente deux pics principaux : un pic à 119 cm<sup>-1</sup> identifié comme étant un mode d'étirement hors plan et un pic à 364 cm<sup>-1</sup> considéré comme étant un mode d'étirement dans le plan [UBA 08]. La position de ces pics évolue notablement avec l'accroissement de la fluence d'ions : ils se déplacent vers les bas nombres d'onde, ce qui traduit une élongation des liaisons G-O et leur largeur augmente, ce qui est synonyme d'une perte de cristallinité. À 30x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> ces pics caractéristiques de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique ont disparu et ceci est en relativement bon accord avec les résultats de DRX et de RBS/C.

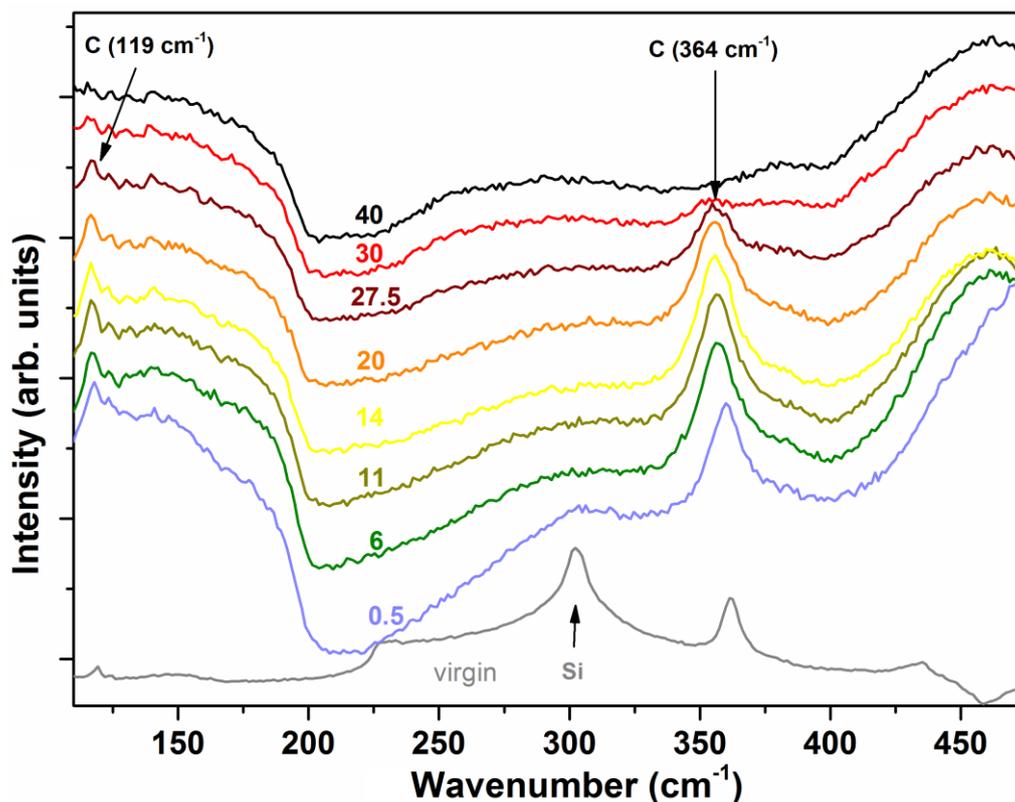


Figure 40 : Spectres Raman des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge (gris) et irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux fluences indiquées en couleur (x10<sup>14</sup>).

Afin d'obtenir une analyse quantitative des données de spectroscopie Raman, le principal pic de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique a été simulé par une fonction Lorentzienne ce qui a permis d'obtenir la variation relative de la position du pic en fonction de la fluence d'ions comme présenté dans la figure 41. Il est important de rappeler que cette cinétique de déplacement de pic Raman permet de suivre uniquement la réponse de la phase cubique. Cette évolution a été simulée avec le modèle MSDA (trait plein) en considérant deux étapes. Lors de la première étape, un déplacement rapide du pic est observé, puis sa position stagne dès  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  jusqu'à l'apparition de la deuxième étape à  $13.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Il est à noter que cette seconde étape se présente à la même fluence que la deuxième étape de la cinétique d'endommagement de la zone d'interface établie en RBS/C.

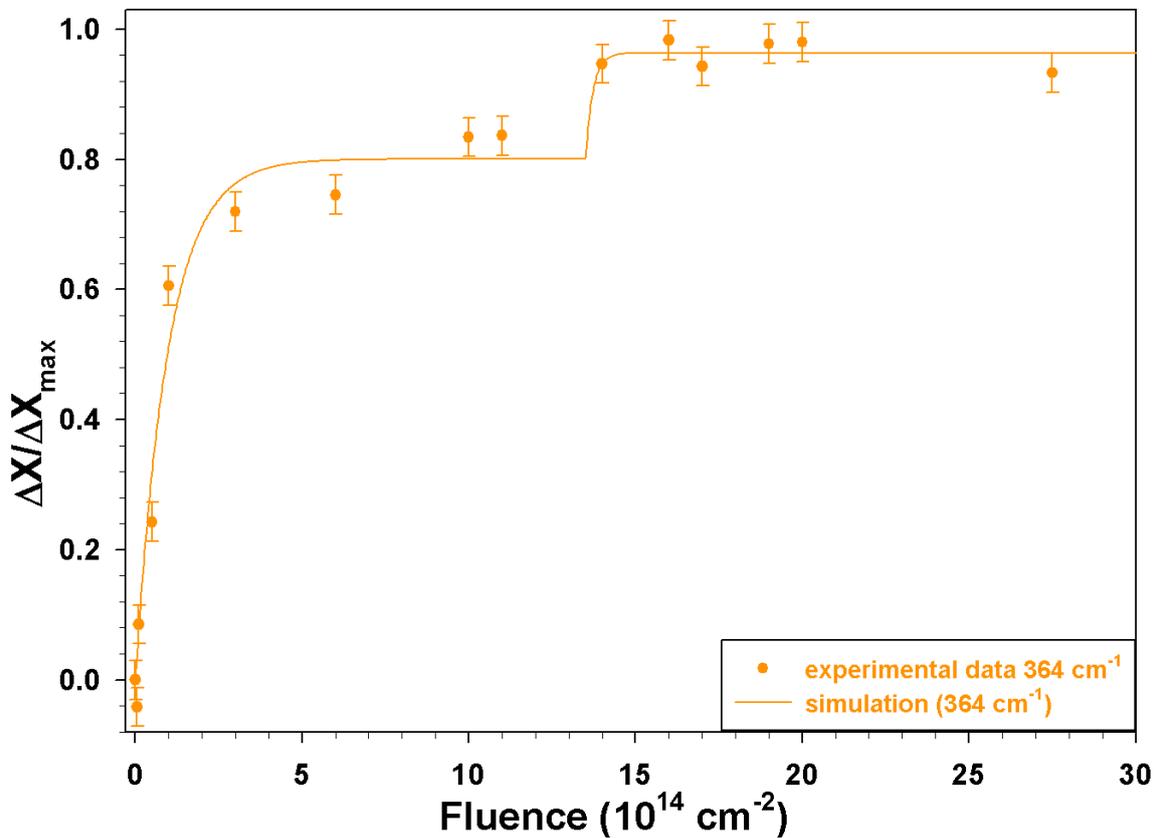


Figure 41 : Évolution de la position du principal pic Raman de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique ( $364 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la fluence, et ajustement avec le modèle MSDA (trait plein).

### 3.1.5 Résumé et discussion des résultats obtenus dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous irradiation

Contrairement à Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est profondément modifié sous irradiation. En effet, les résultats de RBS/C indiquent un taux d'endommagement de 100 % (dans une portion de la couche au moins) à partir d'environ  $30 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Ce taux de désordre a été attribué, grâce à des mesures de DRX à faible incidence, à une transformation de phase cubique à monoclinique (C à B). Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature (cf. 1.3.1). La transformation produit des domaines monocliniques qui n'ont pas de relation cristallographique particulière avec la matrice cubique, contrairement à ce qu'ont observé [TAN 06], mais une texture est présente ; ceci est peut-être dû au caractère monocristallin (épitaxial) des couches à l'état initial. Un point particulièrement remarquable est à noter : bien que le dépôt d'énergie soit constant sur toute l'épaisseur de la couche, la transformation de phase s'initie près de la surface. De plus, une zone quasi exempte de défauts est observée à l'arrière de cette zone de surface où se produit la transition. Cette zone déplétée est progressivement consommée par la phase monoclinique qui progresse vers l'interface avec Si à mesure que la fluence d'ions augmente. Ces résultats sont déduits des profils de désordre en profondeur présentés à la figure 35. Cette dépendance en profondeur du changement de phase sera traitée plus en détails dans la section suivante, où des couches plus épaisses sont étudiées et pour lesquelles ce phénomène est plus visible. Dans la suite de la discussion, nous traiterons de la zone de surface et de la zone d'interface et nous omettrons volontairement l'étroite zone déplétée en défauts.

Les données combinées de RBS/C, DRX et Raman permettent de proposer un scénario du processus de la transition de phase, processus qui se produit en plusieurs étapes comme montré à travers les différentes cinétiques qui sont regroupées dans la figure 42. Comme dans Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'irradiation conduit d'abord à la création de défauts ponctuels ou petits amas de défauts. Ceci donne lieu à une déformation élastique qui est rapidement relaxée, vraisemblablement du fait de l'amorphisation du substrat, les deux phénomènes intervenant en même temps. Néanmoins, la relaxation n'est pas totale ; nous pouvons supposer que la déformation résiduelle est liée à des régions, en surface, de structure cubique fortement désordonnées qui ne sont pas encore transformées en structure monoclinique et/ou à la région interfaciale entre l'oxyde et le substrat. L'évolution du déplacement du principal pic Raman de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est en accord avec ces résultats de DRX : le déplacement du pic est important jusqu'à la relaxation partielle observée en DRX puis il sature. Le pic se déplace à nouveau vers la fluence de  $15 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et au même moment, le taux de désordre (RBS/C) à l'interface, qui était très faible (< 5 %), double. Ces résultats suggèrent fortement qu'à l'interface GO/Si, les défauts natifs permettent et facilitent l'accumulation de défauts ponctuels qui donne lieu à des défauts étendus. Cette seconde étape en Raman et RBS/C dans cette zone n'est donc pas liée à la transformation de phase ni au composé lui-même

mais plutôt à la structure des échantillons (i.e. couches minces épitaxiées). Ensuite, nous observons une période où déplacement de pic Raman et taux de désordre n'évoluent plus, jusqu'à ce que le pic Raman disparaisse quasiment, signature de la disparition de la phase cubique. Dans le même temps se produit la troisième étape d'endommagement à l'interface, où le taux de désordre augmente significativement pour finalement atteindre 100 %. Ceci est lié à l'évolution de la zone de surface, comme expliqué ci-après. En surface, le taux de désordre reste dans un premier temps très faible, inférieur à 8 %, jusqu'à une fluence d'environ  $27 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  où il croît pour rapidement atteindre 100 %, ce qui témoigne de la transition de phase. La première étape serait donc une sorte de phase d'incubation durant laquelle les défauts s'accumulent et au bout de laquelle, pour minimiser l'énergie emmagasinée, la transition de phase a lieu. Il faut néanmoins mentionner que la cinétique ici présentée a été déterminée à une profondeur donnée (50 nm) et que par conséquent, il est possible que plus près de la surface, des zones monocliniques existent déjà. Ceci sera illustré dans le chapitre traitant des recuits thermiques. Cette phase monoclinique progresse ensuite vers l'interface et cette dernière finit à son tour par être transformée, mais à une fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  supérieure à celle requise en surface. Il est à noter que lorsque  $f_D = 100 \%$  en surface, la relaxation de la déformation élastique résiduelle s'amorce, mais elle n'est que partielle. En revanche, elle est totale lorsque le désordre atteint 100 % à l'interface. Ce résultat tendrait à indiquer que la déformation résiduelle est alors davantage due à la zone interfaciale qu'à des régions cubiques désordonnées en surface.

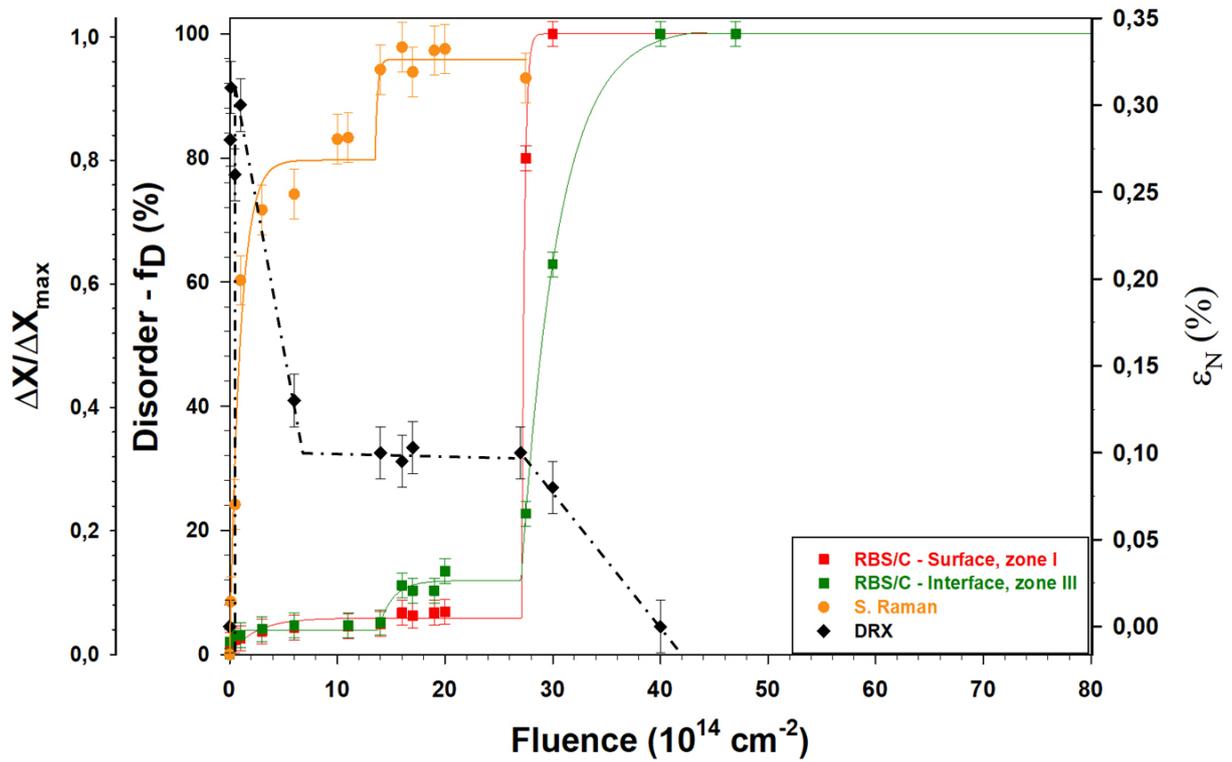


Figure 42 : Résumé des résultats obtenus par RBS/C, par spectroscopie Raman et par DRX sur des couches de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV. Les courbes en trait plein sont les simulations numériques à partir du modèle MSDA et la courbe en pointillés est un guide visuel de l'évolution de la déformation élastique.

## 3.2 Influence de l'épaisseur : Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 130 nm vs Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 400 nm

La transition de phase dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observée dans la partie précédente présente une singularité remarquable : elle se produit à la surface de la couche mince alors que le dépôt d'énergie est le même sur toute l'épaisseur. Nous avons donc voulu tester la réponse de couches plus épaisses pour voir si le phénomène était reproductible ou plutôt attribuable à un effet de surface dans les couches très fines. Des couches de 400 nm ont donc été irradiées dans les mêmes conditions que celles de 130 nm.

### 3.2.1 Conditions d'irradiation

La figure 43 présente le nombre d'atomes déplacés (orange), les pertes d'énergie nucléaire (rouge) et électronique (bleu) ainsi que la somme des deux (noir) en fonction de la profondeur dans l'échantillon Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 400 nm. Le matériau et l'énergie des ions étant identiques à ceux utilisés dans la section précédente sur l'étude des couches fines de 130 nm, les conclusions issues des résultats SRIM peuvent être reprises ici. A noter toutefois que malgré l'augmentation de l'épaisseur de 130 à 400 nm, la perte d'énergie totale reste quasiment constante sur toute l'épaisseur de la couche mince avec une valeur moyenne de ~7 keV/nm. Le substrat de silicium continue à subir l'irradiation par les ions or.

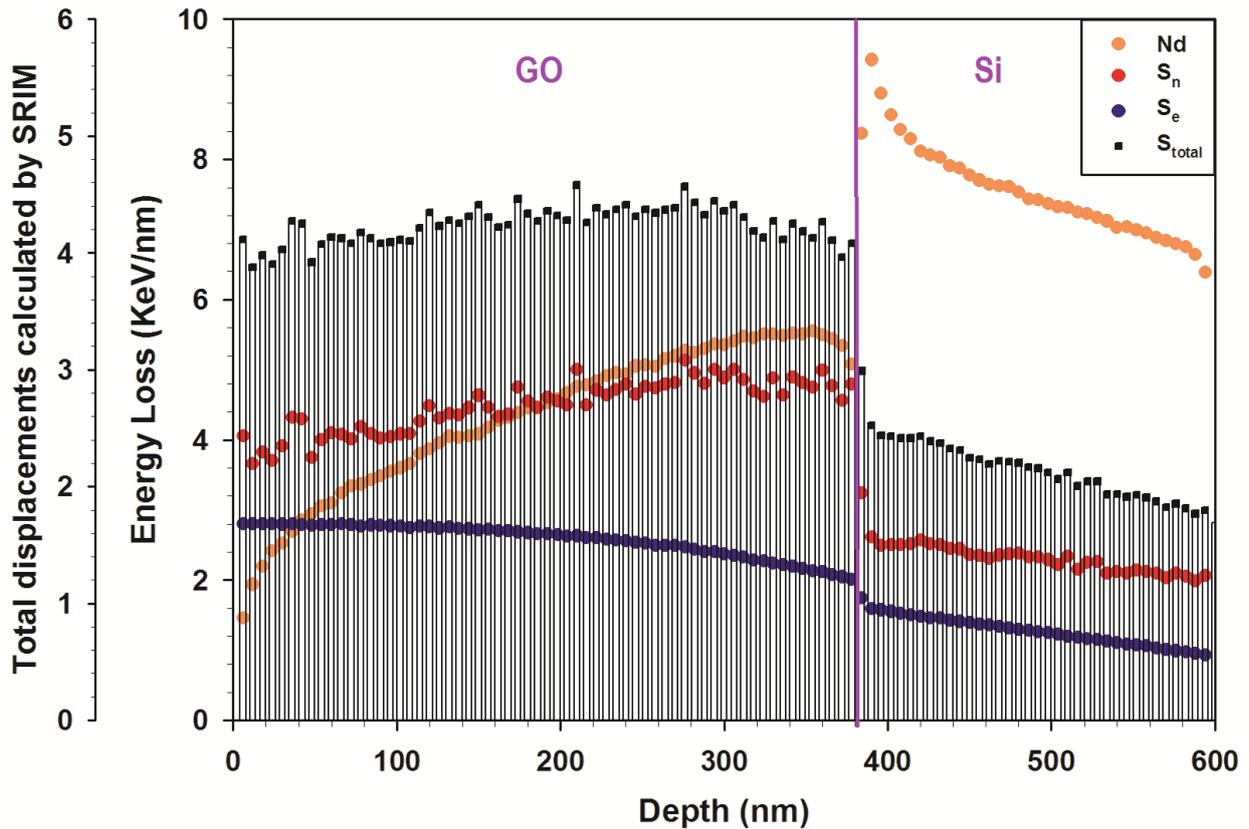


Figure 43 : Perte d'énergie par chocs élastiques (rouge), inélastiques (bleu) et perte d'énergie totale (noir) ainsi que nombre de déplacements (orange) induits par les ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Des spectres RBS/C typiques obtenus sur les couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 400 nm vierge (gris) et irradiées aux fluences indiquées en couleur enregistrés avec le faisceau incident orienté selon la direction cristallographique <111> sont représentés sur la figure 44. Le spectre obtenu en direction aléatoire dit random (noir) présente dans les hautes énergies le signal du gadolinium dont le front de montée est à 1300 keV et dans les basses énergies les deux fronts de montée à 500 keV de l'oxygène et du silicium qui se superposent. Les symboles sont les données expérimentales et les traits pleins sont les simulations. Comme pour les couches fines de 130 nm, le silicium devient amorphe dès 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, mais, compte-tenu de la plus grande épaisseur des couches de GO, cette amorphisation n'a lieu que sur environ 500 nm selon les prédictions SRIM. Les spectres enregistrés en direction axiale sur les échantillons irradiés montrent une augmentation du rendement de rétrodiffusion avec la fluence d'ions. Le rendement de rétrodiffusion atteint 100 % mais pas à la même fluence sur toute l'épaisseur. La zone de surface atteint en premier le spectre random à 27.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, suit la zone d'interface qui est au niveau du random à 57.5x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>. Entre ces deux zones, il existe une zone où le désordre apparent augmente de façon progressive avec la fluence d'ions, mais cette augmentation du rendement de rétrodiffusion est en partie liée à la décanalisation induite par le pic de surface. Ceci est précisé ci-après.

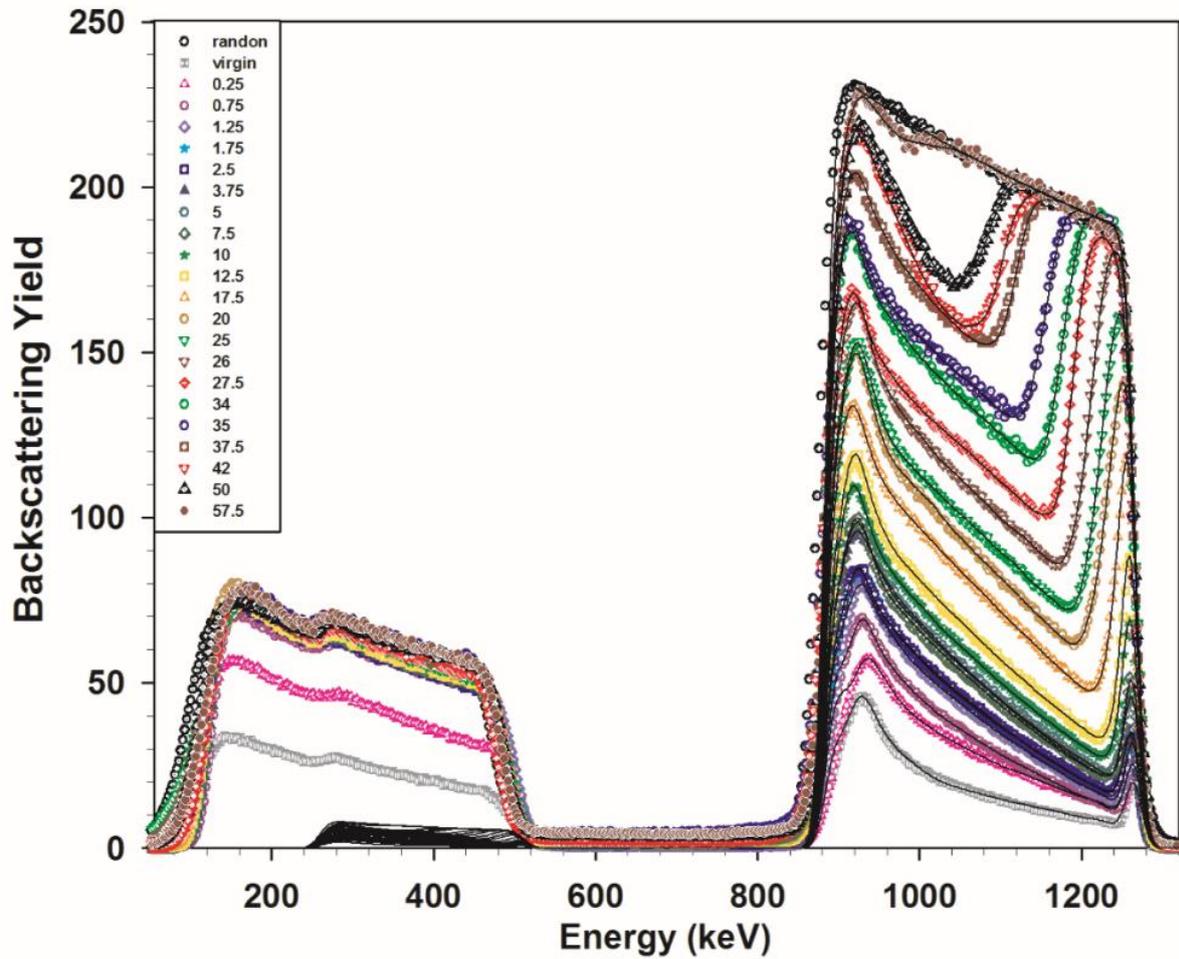


Figure 44 : Spectres RBS/C enregistrés en direction aléatoire (noir) et axiale  $\langle 111 \rangle$  de  $Gd_2O_3$  vierge (gris) et irradié aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). Les spectres des échantillons irradiés aux fluences supérieures à  $57.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  sont tous identiques au spectre dit « random », ils ne sont donc pas représentés sur la figure. Les courbes en trait plein sont les simulations numériques à partir du code McChasy.

L'ensemble des spectres RBS/C enregistrés sur les couches minces de  $Gd_2O_3$  irradiés avec des ions  $Au^{2+}$  de 4 MeV a été simulé avec le code McChasy (lignes continues de la figure 44). Le graphique en histogrammes de la figure 45 présente la fraction d'atomes déplacés ( $f_D$ ) de l'élément gadolinium obtenue par les simulations en fonction de la profondeur dans les cristaux vierge (gris) et irradiés (couleur). Comme pour les couches fines de 130 nm, cette distribution en profondeur présente trois zones où l'endommagement est différent et dont l'épaisseur dépend de la fluence d'ions. Il existe tout d'abord une zone en surface des couches irradiées, nommée I, où  $f_{D,I}$  atteint 100 % à  $34 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et dont l'épaisseur

augmente avec la dose d'irradiation. Une zone centrale nommée II presque sans défauts avec un  $f_{D,II}^{moyen}$  de 10 % et qui rétrécit lors de l'irradiation ; cette zone, de par la plus grande épaisseur de ces couches de 400 nm, est nettement plus visible que pour les couches de 130 nm. Enfin, on identifie une zone à l'interface avec le substrat de silicium, nommée III, où  $f_{D,III}$  augmente pour atteindre 100 % à  $57.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Cette zone croît légèrement en épaisseur avec la fluence d'ions.

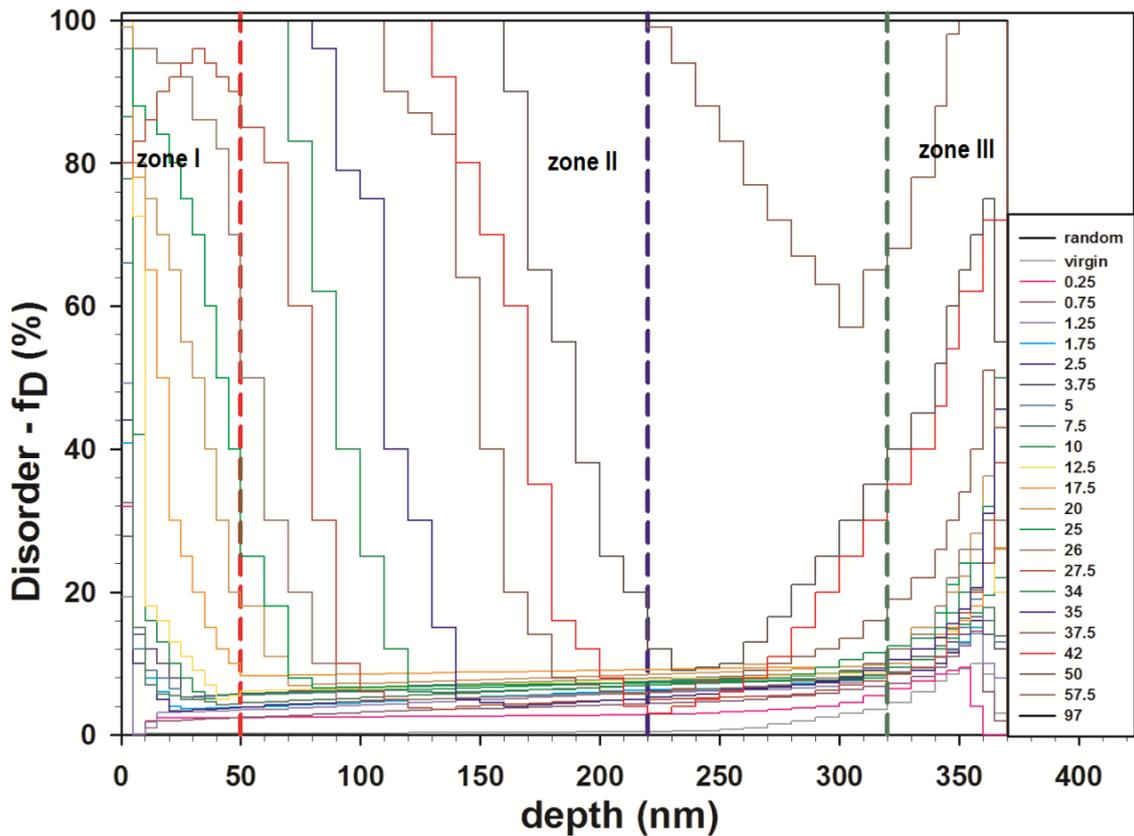


Figure 45 : Fraction d'atomes de gadolinium déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur, obtenue par simulations numériques avec le code McChasy, dans  $Gd_2O_3$  irradié avec des ions  $Au^{2+}$  de 4 MeV aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ).

Comme précédemment, afin d'identifier l'origine d'un désordre de 100 %, une sélection de couches minces, concrètement celles irradiées aux fluences  $35 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (b) et  $97 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (c), a été étudiée par DRX en incidence rasante (Fig. 46) à différents angles d'incidence pour analyser la contribution des différentes zones identifiées en RBS/C (Figure 45). Les angles d'incidence de  $1^\circ$  et  $4^\circ$  ont été privilégiés, soit des profondeurs sondées de 65 nm et 270 nm respectivement. Deux modes de mesure ont été utilisés : statique ou rotation (*i.e.* l'échantillon était fixe ou tournait autour de la normale à sa surface), afin de déceler d'éventuels effets de texture. Comme attendu dans ces

conditions d'analyse, le diffractogramme de l'échantillon vierge (gris) ne présente aucun pic (excepté un pied de la raie (400) du substrat de Si). En revanche, pour les échantillons irradiés, plusieurs pics sont détectés ; ils sont tous caractéristiques de la structure monoclinique. L'intensité des pics de cette nouvelle phase formée sous irradiation n'est pas conforme à l'intensité théorique des pics de la structure monoclinique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; de plus, l'allure des spectres enregistrés en mode statique diffère de celle des spectres enregistrés en mode rotation. Ces résultats suggèrent des orientations préférentielles. L'apparition de cette nouvelle structure est en accord avec les résultats obtenus pour les couches minces de 130 nm. L'analyse en DRX à faible incidence est ici plus poussée et permet d'avoir plus d'informations sur cette transformation de phase. En effet, avec un angle d'incidence de 1°, une épaisseur d'environ 65 nm est analysée, et il est bien visible que des pics de la phase B sont présents, ce qui renforce l'affirmation que la transition se produit d'abord en surface des couches. Par ailleurs, en faisant une analyse simple des raies de diffraction, il est possible d'avoir accès à la taille des domaines cohérents de diffraction (ou taille de grains), en utilisant la loi de Scherrer. Celle-ci donne une valeur minimale car les microdéformations ne sont pas prises en compte. Néanmoins, l'ordre de grandeur obtenu est une indication tout à fait pertinente. En considérant la géométrie asymétrique pour estimer l'élargissement instrumental et des contributions gaussiennes, nous obtenons, en prenant le pic (-1,1,3) à ~40°, une taille de  $25 \pm 2$  nm à  $35 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> et aussi à  $50 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Ces résultats indiquent que les grains ne grossissent pas avec la fluence d'irradiation, mais que seul le volume transformé augmente. En outre, ces valeurs sont très faibles, ce qui montre que la phase monoclinique se forme dans des nanocristaux, ceux-ci ayant des orientations cristallographiques différentes.

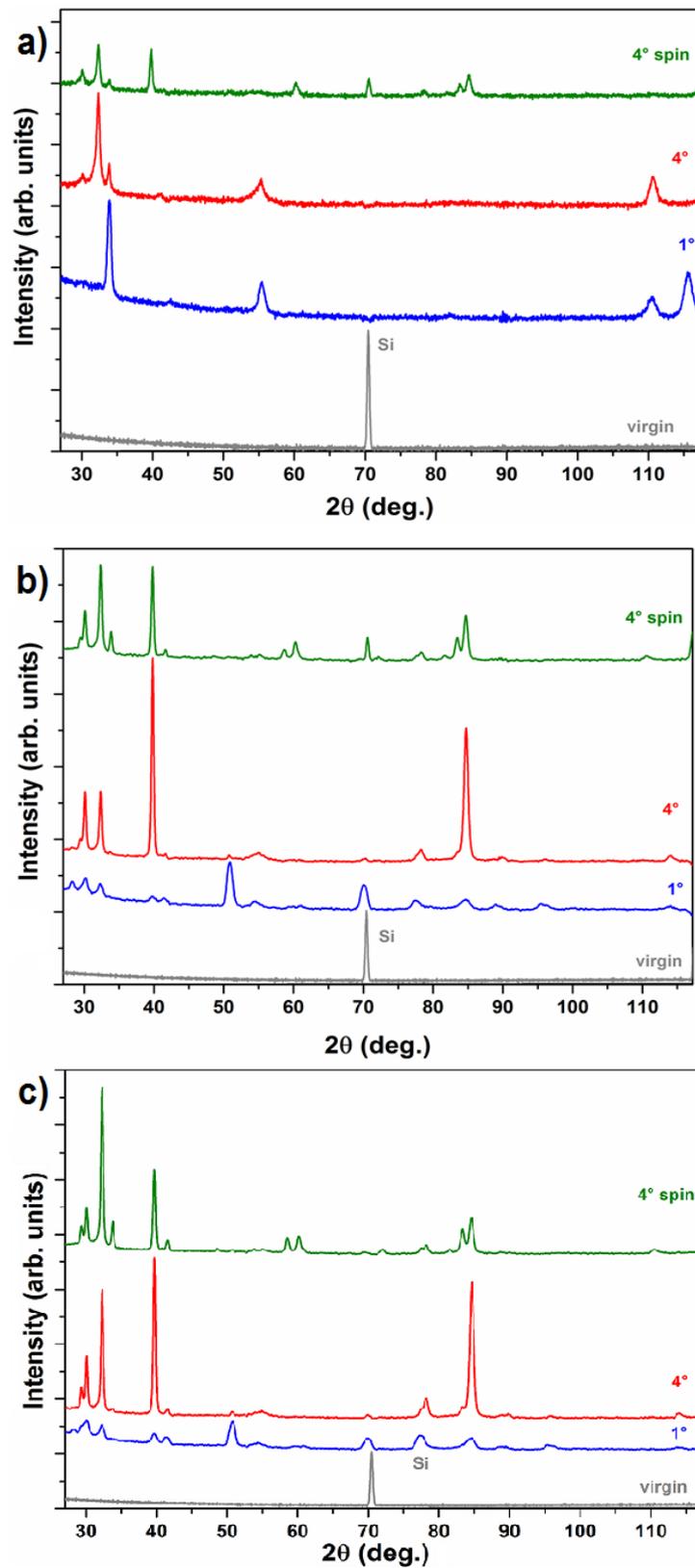


Figure 46 : Diffractogrammes de rayons X réalisés en incidence rasante ( $\omega=1^\circ$  (bleu);  $\omega=4^\circ$  (rouge) et  $\omega=4^\circ$ , spin (vert)) sur des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiques vierge (gris) et irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux fluxes :  $35 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (b) et  $97 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (c).

Les cinétiques d'endommagement obtenues grâce aux données de RBS/C sont présentées (symboles de la figure 47) pour les trois zones identifiées dans les profils de désordre en profondeur (lignes discontinues de la figure 45) : zone I à 50 nm, zone II à 220 nm et zone III à 320 nm ; les ajustements à l'aide du modèle MSDA sont représentés dans la figure 47 par des traits pleins. Les zones I et II présentent des cinétiques en deux étapes et la cinétique d'endommagement de la zone III est en trois étapes. La première étape est la même dans les trois zones identifiées. Elle présente une saturation rapide, à  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , du taux d'endommagement à un faible niveau, environ 6 %. En revanche, la durée de la saturation diffère d'une zone à l'autre, ce qui entraîne l'arrivée de la seconde étape à des fluences différentes. Dans la zone I en surface des couches minces (à 50 nm), la deuxième étape de la cinétique d'endommagement se présente à  $26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et le désordre augmente brusquement pour atteindre 100 % ; c'est donc à cette fluence que la transition de phase est totale (ou presque, cf. 3.4.1) dans cette zone. Dans la zone II (à 220 nm), la deuxième étape apparaît à une fluence double de celle de la zone I, soit  $50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ; là aussi,  $f_D$  atteint alors rapidement 100 %, témoignage d'une transformation de phase. Cette transition se produit, à l'interface avec le silicium, lors d'une troisième (et non pas deuxième) étape, à  $57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Pour cette zone, une deuxième étape intervient, entre  $36 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et  $57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , où le désordre passe de ~8 % à ~38 % ; cette étape est très probablement à associer, comme pour les couches fines de 130 nm, à la formation de défauts étendus à l'interface, défauts qui germeraient plus facilement grâce à la présence d'un désordre initial dans les couches avant irradiation. L'ensemble de ces résultats et les profils en profondeur de désordre indiquent que la transformation de phase qui s'initie à la surface progresse vers l'interface lorsque la fluence d'ions augmente et consomme progressivement le reste de la couche.

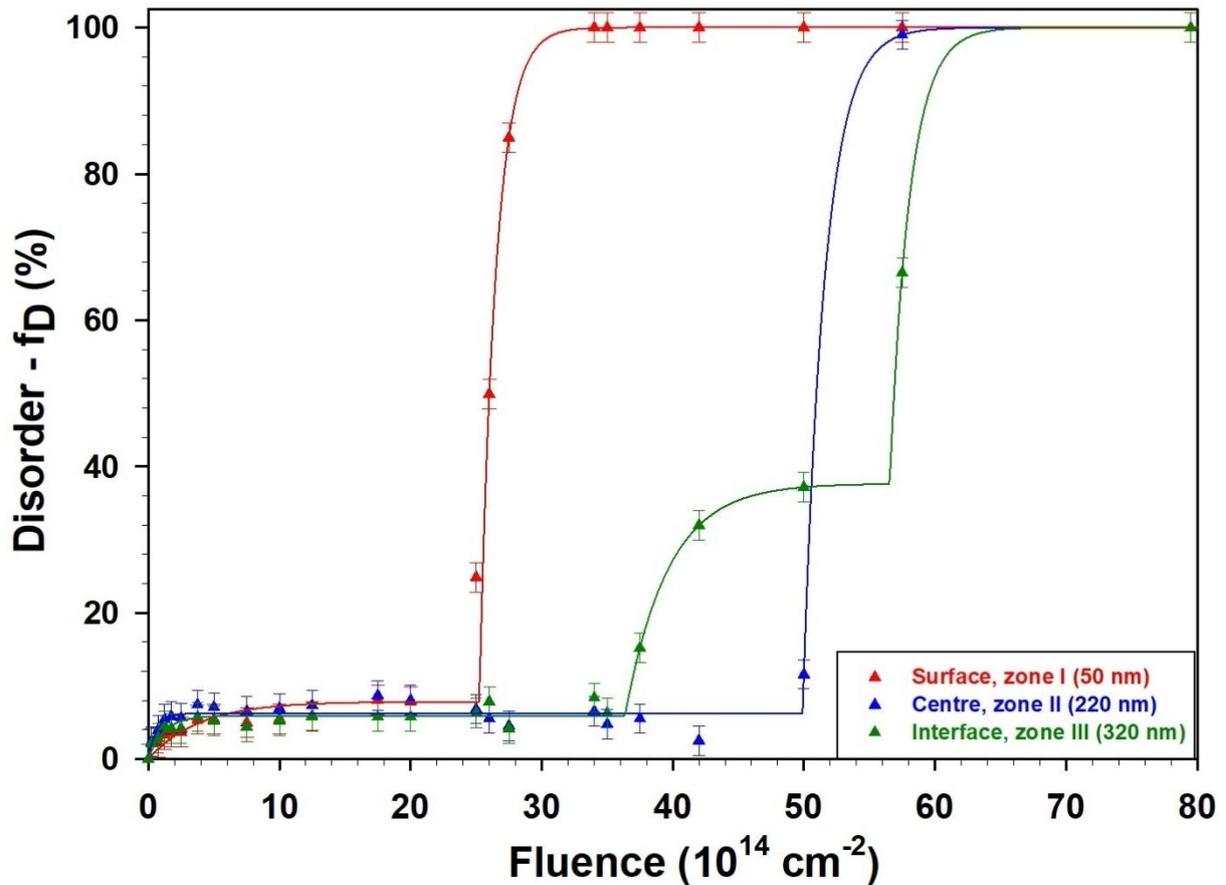


Figure 47 : Cinétiques d'endommagement des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV, obtenues en traçant la fraction d'atomes déplacés ( $f_D$ ) dans les 3 zones identifiées dans les profils d'endommagement présentés figure 45 (zone I en rouge, zone II en bleu et zone III en vert) en fonction de la fluence d'ions (symboles) ; les ajustements avec le modèle d'endommagement MSDA sont tracés en lignes continues.

La figure 48 présente des diffractogrammes enregistrés en géométrie symétrique  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (444) des échantillons de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiques avant (gris) et après irradiation (couleurs). Le spectre vierge présente un pic intense à un angle proche de 59.02°. La position de ce pic évolue avec le niveau d'irradiation. Jusqu'à  $1.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , le pic se déplace vers les bas angles, puis il se dirige vers sa position initiale. Entre les fluences  $5 \times 10^{14}$  et  $26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  le pic stagne aux alentours de  $2\theta = 58.93^\circ$ . Notons qu'à la fluence de  $26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  correspond la deuxième étape d'endommagement de la zone I déterminée par RBS/C. Enfin, le pic finit par s'arrêter près de sa position d'origine.

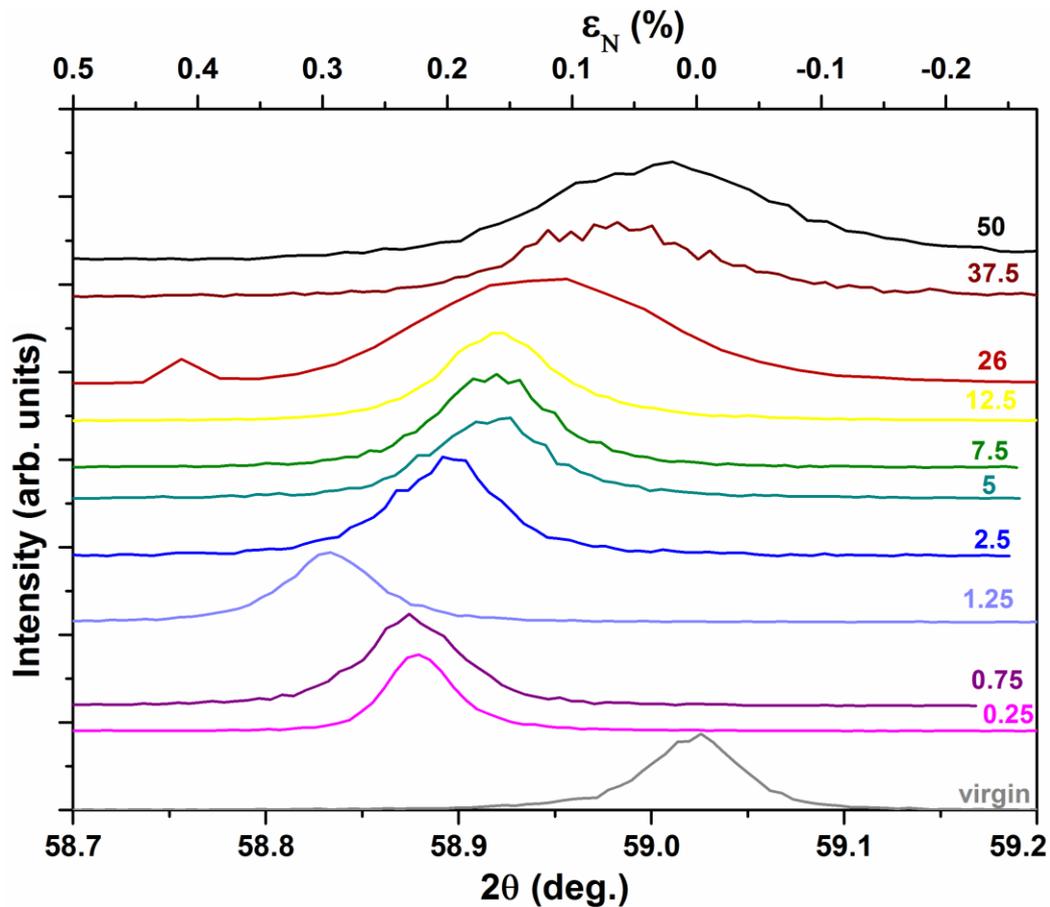


Figure 48 : Diffractogrammes de DRX enregistrés en géométrie symétrique  $\vartheta$ - $2\vartheta$  autour de la réflexion (444) de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique non irradié (gris) et irradié avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). La distribution en intensité est représentée en fonction de l'angle de diffraction (en degré, axe inférieur des abscisses) et en fonction de la déformation élastique dans la direction normale à la surface (axe supérieur des abscisses).

La variation de la déformation  $\varepsilon_N$  en fonction de la fluence d'irradiation est représentée sur la figure 49. On observe une augmentation rapide de la déformation normale avec un maximum  $\varepsilon_N^{max} = 0.29\%$  à la fluence  $1.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Cette valeur est très proche de celle mesurée pour les couches fines de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On observe ensuite une diminution de  $\varepsilon_N$  ici encore vraisemblablement liée à l'amorphisation du Si. Puis apparaît un plateau de saturation entre  $5 \times 10^{14}$  et  $26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , avec une valeur de déformation moyenne  $\varepsilon_N^{plateau} = 0.15\%$ . Enfin, la déformation diminue progressivement et à la plus haute fluence  $\varepsilon_N$  est quasiment nulle et ce comportement est tout à fait similaire à celui observé pour les couches de 130 nm.

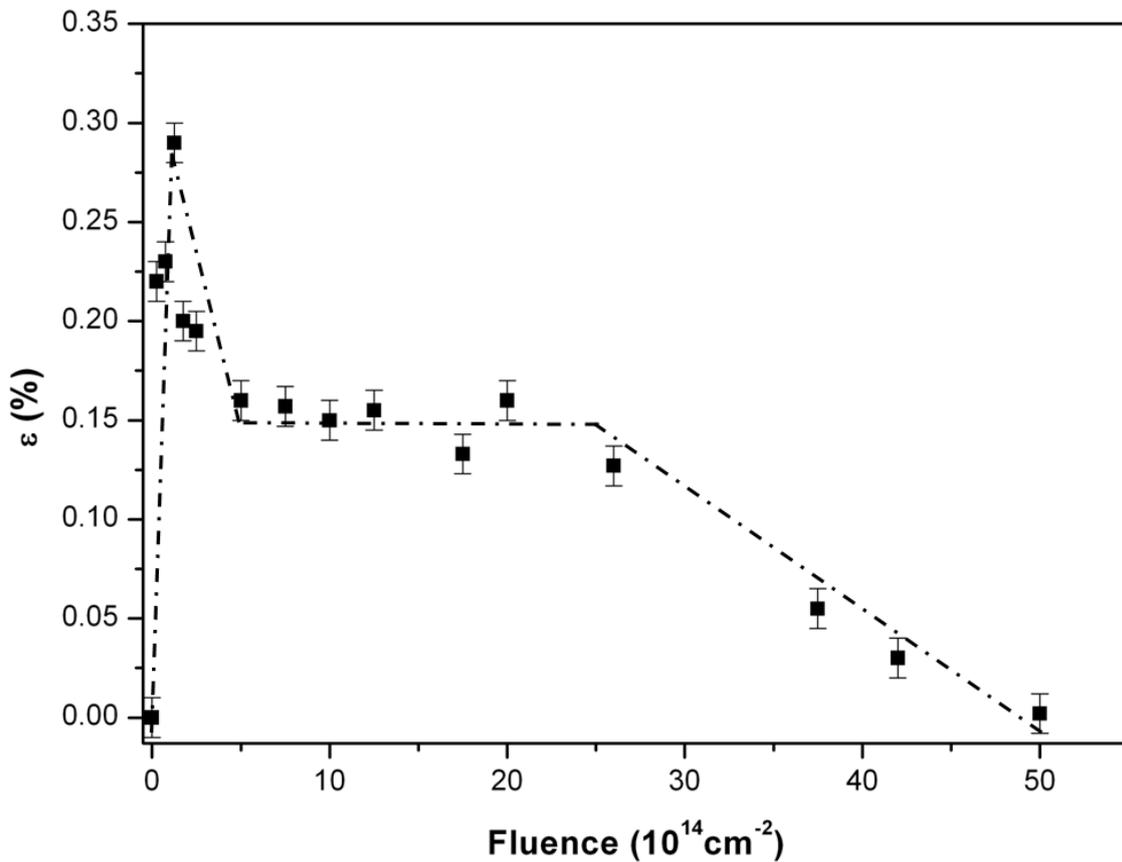


Figure 49 : Variation de la déformation normale à la surface en fonction de la fluence d'ions pour Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.

Dans la figure 50 sont représentés les spectres Raman des couches minces de 400 nm de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiques vierge (gris) et irradiées aux fluences indiquées en couleur. Ces spectres présentent les mêmes caractéristiques que celles observées pour les couches de 130 nm. Après irradiation, les pics du Si se déplacent rapidement vers les bas nombres d'onde et leur intensité diminue fortement : le silicium s'amorphise dès les premières doses d'irradiation ( $0.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), ce qui est relativement en bon accord avec les données de RBS/C. Les deux pics caractéristiques de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique à  $119 \text{ cm}^{-1}$  et  $364 \text{ cm}^{-1}$  se déplacent vers les bas nombres d'onde et leur intensité diminue à mesure que la dose d'ions augmente pour finir par disparaître à  $79.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . A cette fluence, les données de RBS/C montrent que toute la couche est transformée en phase monoclinique, il est donc logique de ne plus mesurer de pic Raman de la structure cubique. En parallèle, un pic situé à  $110 \text{ cm}^{-1}$  (marqué par un astérisque) et identifié comme étant un pic caractéristique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique [UBA 08] commence à clairement apparaître dès  $37.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ; d'autres pics de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique sont probablement masqués par le signal du silicium amorphe. Ces données de spectroscopie Raman confirment le changement de phase progressif de la structure C à la structure B.

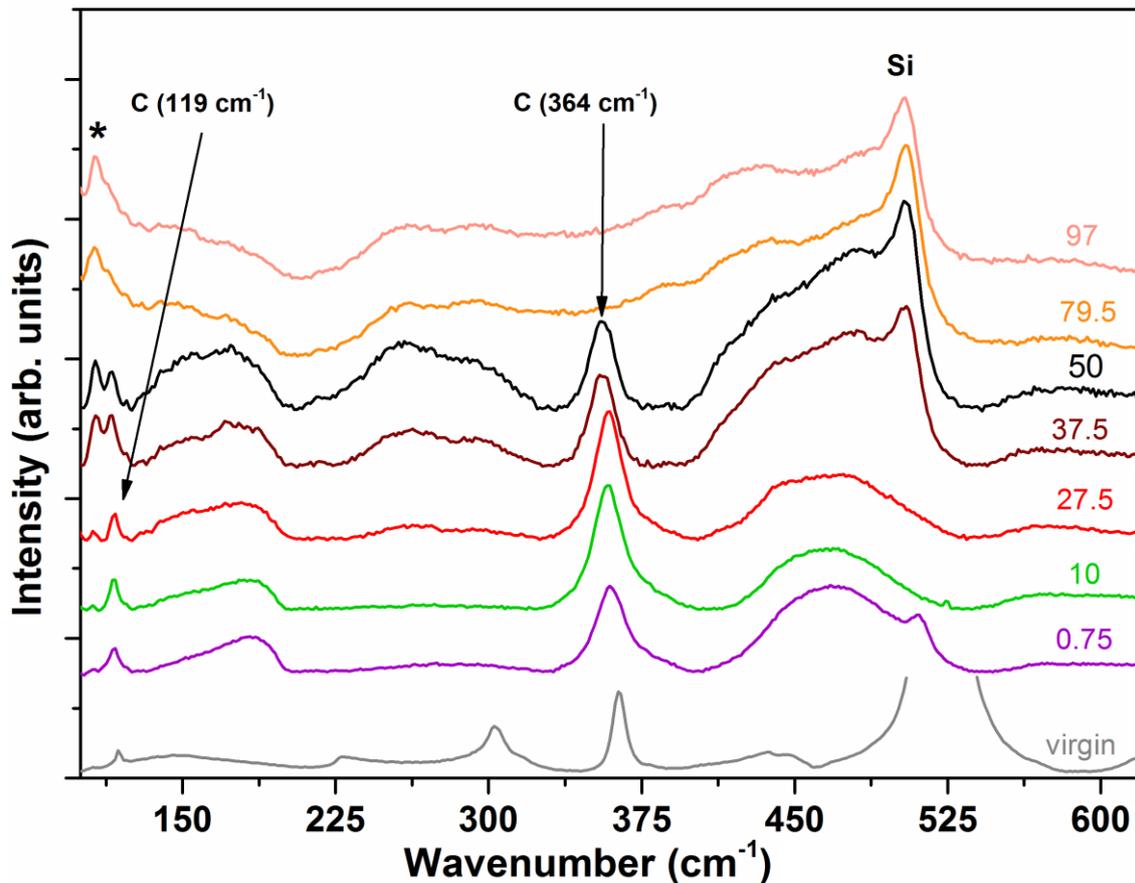


Figure 50 : Spectres Raman des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiques vierge (gris) et irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ).

À partir des données de spectroscopie Raman nous avons pu obtenir l'évolution de la position des principaux pics de la structure C en fonction de la fluence d'ions comme présenté dans la figure 51. Il est important de signaler que ces cinétiques reflètent uniquement le comportement de la structure cubique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette variation relative des positions des pics 364 cm<sup>-1</sup> (orange) et 119 cm<sup>-1</sup> (violet) a également été reproduite avec le modèle MSDA (traits pleins). Les cinétiques de déplacement de pics sont similaires et présentent deux étapes. La première étape est marquée par un déplacement rapide des pics qui sature quasiment au même niveau à la fluence de  $2 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Dans la deuxième étape, qui apparaît à la fluence de  $35 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, les pics se déplacent à nouveau pour finalement se stabiliser très rapidement (après quelques  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>). Il faut aussi mentionner que ces cinétiques sont similaires, en allure au moins, à celle déterminée pour les couches de 130 nm. La principale différence se situe au niveau de la seconde étape qui survient à plus grande fluence pour les couches épaisses.

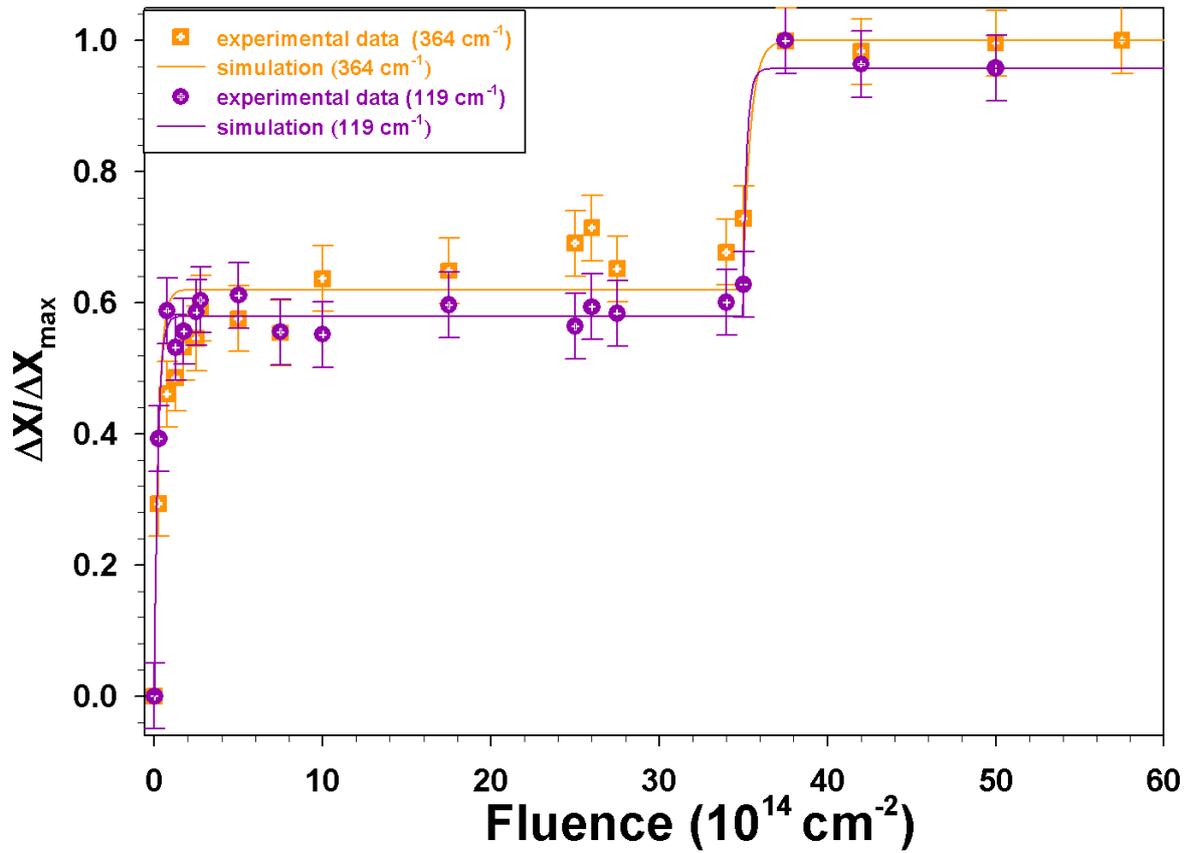


Figure 51 : Évolution de la position des deux principaux pics Raman de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique à 364  $\text{cm}^{-1}$  (orange) et 119  $\text{cm}^{-1}$  (violet) en fonction de la fluence, et ajustement avec le modèle MSDA (traits pleins).

### 3.2.2 Résumé et discussion des résultats obtenus dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique de 400 nm d'épaisseur

L'étude des effets de l'irradiation de couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> épaisses (*i.e.* 400 nm) a révélé un comportement très similaire à celui des couches fines de 130 nm, avec, point notable, un changement de structure cristalline de cubique à monoclinique. Pour les couches de 130 nm, un scénario a été proposé pour expliquer le mécanisme de transition de phase : la création de défauts d'irradiation qui déstabilisent le système conduit, en plusieurs étapes, à la transition C à B. Il semble peu concevable, au vu des résultats obtenus pour les couches de 400 nm, que ce scénario ne tienne pas également pour les couches épaisses. Ce scénario est en accord avec ceux proposés par [GAB 13] et [TRA 15]. Les données acquises pour les couches épaisses et notamment celles de DRX à faible incidence apportent des précisions sur ce mécanisme. Il semble que la phase monoclinique se forme via un processus de nucléation hétérogène de nanodomains (de l'ordre de 25 nm). Ces domaines n'ont pas de relation cristallographique privilégiée avec la matrice cubique originelle (contrairement à ce qui a été observé dans des polycristaux de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiés à basse énergie [TAN 04]), mais un degré de texture marqué est noté.

Cette étude sur des couches plus épaisses a permis de mieux mettre en évidence la transformation de phase atypique, déjà observée pour les couches de 130 nm, qui se produit dans ce matériau. En effet, bien que l'énergie totale déposée soit constante sur toute l'épaisseur des couches, la transition s'initie en surface et il apparaît même clairement une zone, entre la surface et l'interface, déplétée en défauts. Notons que ce résultat est en désaccord avec celui avancé par [JUB 07] où un lien avait été établi entre énergie déposée et transition de phase. L'apparition de deux phases différentes en fonction de l'épaisseur a été observée dans des couches de GO épitaxiées sur substrat de Ge : l'oxyde croissait d'abord sous forme cubique puis rapidement, dans les premières dizaines de nanomètres, la phase monoclinique s'établissait [MOLL 07]. Cette transition de phase a été attribuée à des effets élastiques. Dans le cas présent, la déformation élastique mesurée dans les couches irradiées demeure très faible (~0.3 %), elle est très vite relaxée (bien avant l'apparition de la phase B) et elle ne permet donc pas d'expliquer la dépendance en profondeur. Pour cela, en plus de la création de défauts d'irradiation, il faut invoquer un phénomène de migration et d'accumulation de ces défauts à la surface (et, *a priori* aussi, vers l'interface). Plusieurs forces motrices peuvent intervenir, seules ou simultanément, pour donner lieu à cette forte migration. Premièrement, la déformation élastique normale à la surface des échantillons et/ou la courbure du substrat de Si liée à son amorphisation près de l'interface avec GO pourrait conduire à une anisotropie de la mobilité des défauts (comme reporté dans [CAS 08]), avec une migration favorisée le long de la normale à la surface. Deuxièmement, un gradient de potentiel chimique dû d'un côté à un mélange inévitable à l'interface GO/Si et d'un autre côté à une couche stœchiométrique à la surface, pourrait induire une migration facilitée

selon la normale à la surface [MAT 05]. Troisièmement, les défauts d'irradiation sont, dans ce matériau iono-covalent, vraisemblablement, pour partie au moins, chargés ; un effet de champ électrique pourrait être invoqué, notamment au vu du dépôt d'énergie électronique non négligeable qui induit des excitations et ionisations locales [ZIN 02] et [WEB 15]. Cette hypothèse de migration des défauts principalement vers la surface permettrait d'expliquer pourquoi il existe une zone déplétée en défauts en milieu de couche ; une migration vers l'interface du fait de la présence de défauts intrinsèques agissant comme des puits/pièges n'est pas à exclure, mais serait moins importante.

### 3.2.3 Discussion sur l'influence de l'épaisseur des couches

Comme indiqué précédemment, un comportement très similaire est observé pour les couches fines et les couches épaisses, avec comme point remarquable la transition de phase C à B induite sous irradiation et s'initiant à la surface des échantillons alors que l'énergie déposée est constante sur l'épaisseur des couches. La réponse des deux matériaux, vue au travers les différentes techniques de caractérisation employées, apparaît très semblable. La figure 44, qui représente une synthèse des résultats sous forme graphique pour les deux types de couches (fines, Fig. 52(a) et épaisses, Fig. 52(b)), témoigne de ce constat.

Quelle que soit l'épaisseur, la transition se produit en plusieurs étapes dont le nombre dépend de la zone en profondeur considérée. L'origine de ces différentes étapes a été proposée dans la section précédente 3.1.3. Près de la surface, la deuxième étape, caractéristique de la transformation de phase C à B, apparaît à la même fluence (mise en valeur par la ligne discontinue bleue) dans les deux types de couches (signal RBS/C en rouge dans la Fig. 52). Ce résultat suggère fortement que la même quantité de défauts a été requise (et a atteint la zone de surface) pour induire la transformation. Ensuite, cette zone progresse vers l'arrière et consomme la phase cubique. Comme les couches de 400 nm sont plus épaisses, il faut évidemment une fluence plus élevée pour transformer toute la couche, ce qui explique que la troisième étape à l'interface (signal RBS/C en vert Fig. 52) soit décalée vers les plus hautes fluences pour ces couches. Plus surprenant est le retard dans les couches épaisses de l'apparition de l'étape 2 définie par les mesures Raman ou par la RBS/C à l'interface. Cette étape est associée à l'agglomération de défauts ponctuels d'irradiation sur des défauts d'interface préexistants pour donner des défauts étendus ; il est d'ailleurs à noter que pour les deux types de couches, la relaxation de la déformation élastique (après celle due à l'amorphisation du Si) intervient en même temps que cette seconde étape. Le retard pourrait traduire une plus grande mobilité des défauts vers la surface que vers l'interface.

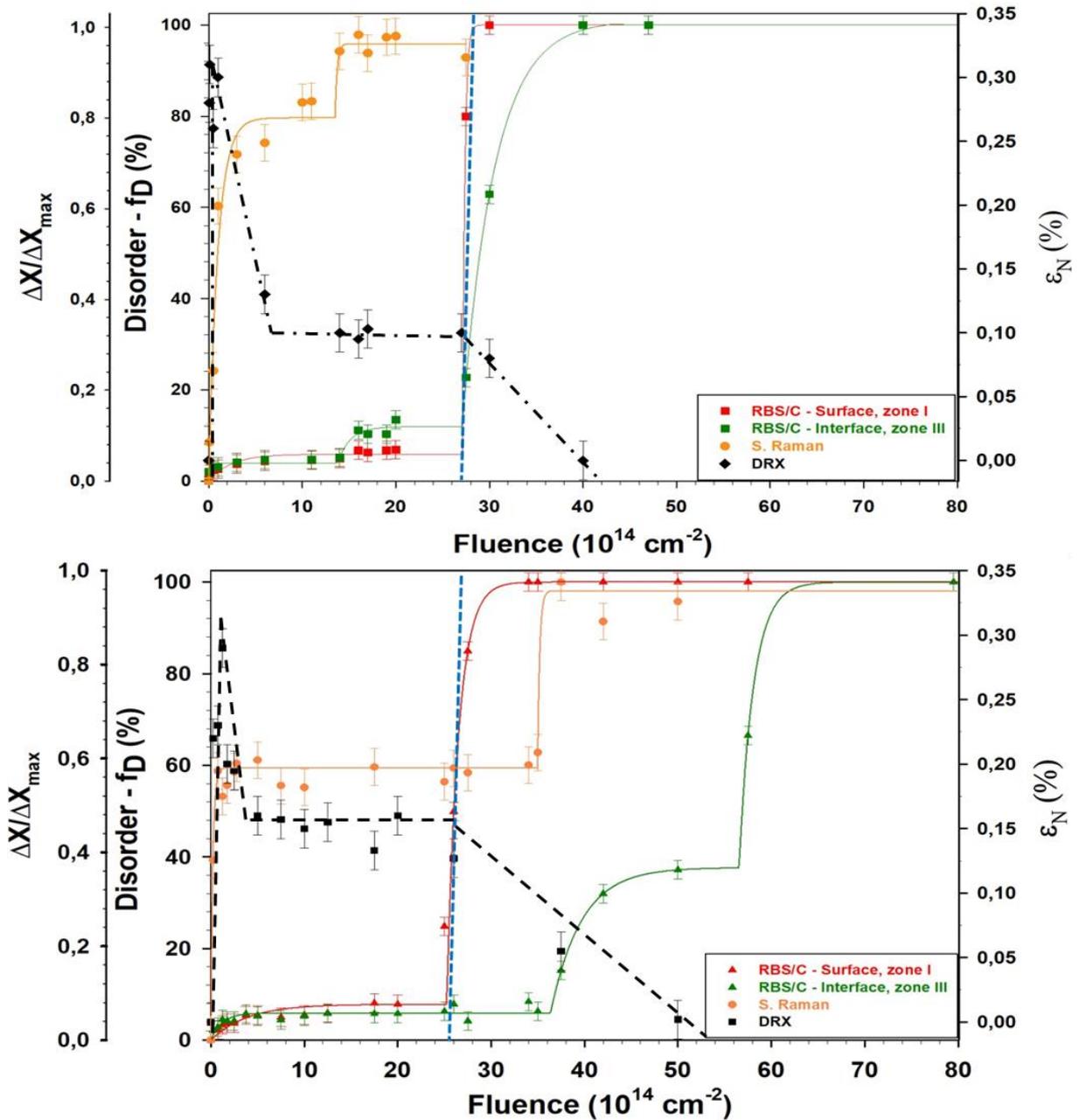


Figure 52: Résumé des résultats obtenus par RBS/C, par spectroscopie Raman et par DRX sur les couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 130 nm (a) et de 400 nm (b) d'épaisseur irradiées avec des ions Au<sup>2+</sup> de 4 MeV. Les courbes en trait plein sont les simulations numériques à partir du modèle MSDA et la courbe en pointillés est un guide visuel de la déformation élastique.

### 3.3 Influence du niveau d'endommagement du substrat

Les études présentées précédemment suggèrent fortement que l'amorphisation du substrat de silicium joue un rôle dans la réponse de la couche mince d'oxyde à l'irradiation, notamment d'un point de vue mécanique. Nous avons donc voulu examiner des couches pour lesquelles le substrat ne s'amorphisait pas. Nous avons pour cela diminué l'énergie du faisceau d'ions, de 4 MeV à 1 MeV.

#### 3.3.1 Conditions d'irradiation

La figure 53 présente les résultats des simulations SRIM de l'interaction d'ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV avec une couche mince de 400 nm de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée sur Si. Le dépôt d'énergie totale (noir) est constant de la surface jusqu'à ~70 nm (à une valeur de ~7.2 keV/nm) puis décroît progressivement pour atteindre quasiment zéro vers 250 nm. Le parcours projeté des ions implantés (vert) est de 150 nm, avec une distribution assez large qui s'étend jusqu'à 300 nm. Le profil de déplacements (orange) a un maximum à 100 nm et s'étale jusqu'à ~300 nm. *A priori*, les conditions requises sont réalisées, le substrat de Si n'est pas affecté. Cependant, comme l'illustre la figure 54 qui présente des trajectoires d'ions Au et d'atomes déplacés (issues de SRIM), il apparaît clairement que des cascades de collisions atteignent le substrat. Néanmoins, le taux de déplacements créés étant très faible, il n'induit pas, comme montré par la suite, l'amorphisation du Si.

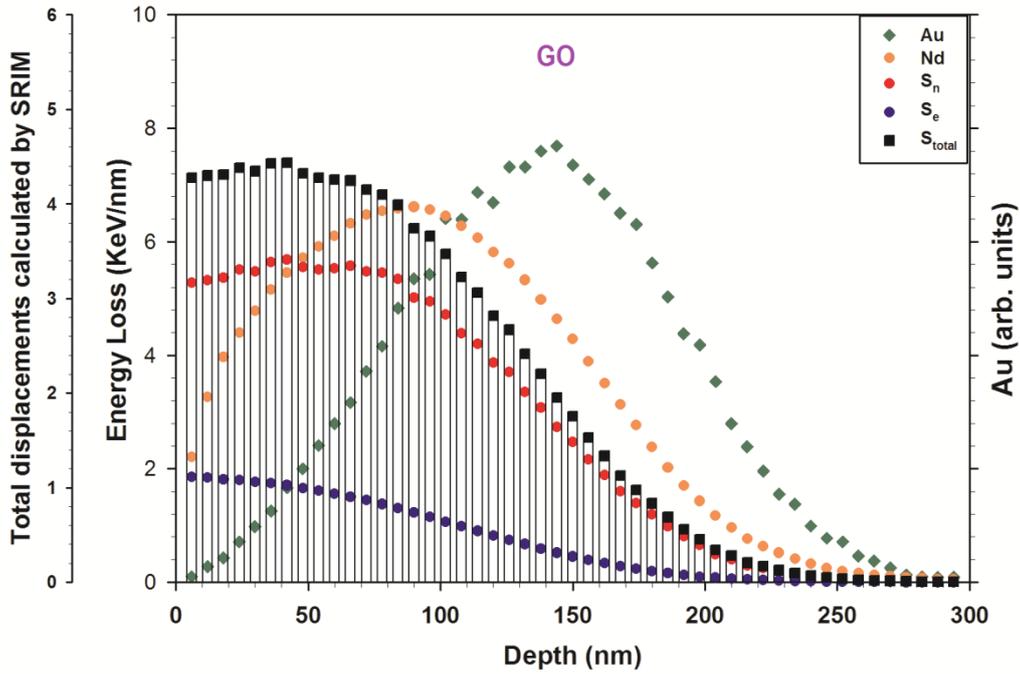


Figure 53 : Perte d'énergie par chocs lastiques (rouge), inélastiques (bleu) et perte d'énergie totale (noir) ainsi que nombre de déplacements (orange) et distribution des ions Au de 1 MeV (vert) dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

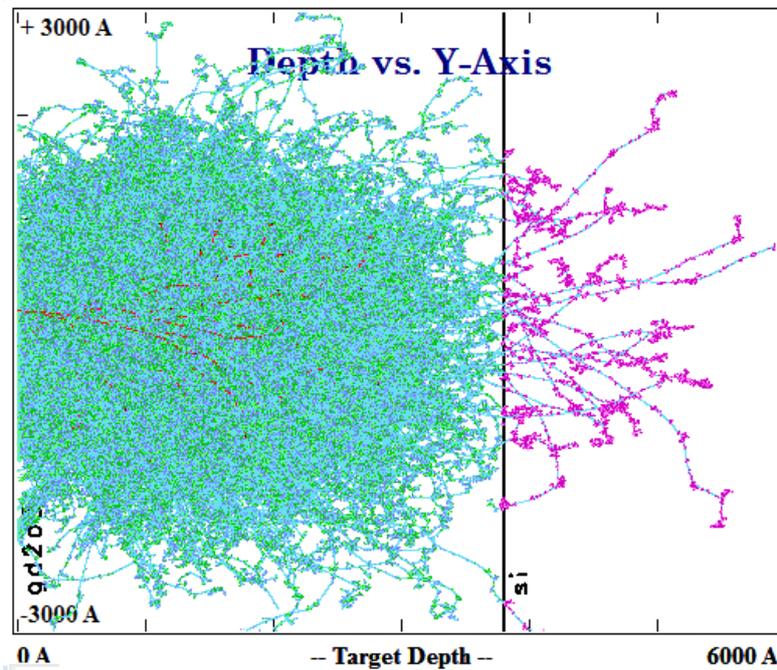


Figure 54 : Cascades de collisions dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoquées par des ions Au de 1 MeV. Projection des trajectoires sur le plan xy, ions incidents et atomes déplacés selon x, avec pour code de couleur : la trajectoire des ions incidents, des atomes déplacés de gadolinium, d'oxygène et de silicium en rouge, vert, bleu et violet respectivement (énergies de déplacement Gd 40 eV ; O 40 eV ; Si 15 eV).

La figure 55 présente les spectres de RBS/C enregistrés en direction aléatoire (noir) et en direction de canalisation axiale selon l'axe <111> (gris) sur une couche mince de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ~ 400 nm vierge ; ces spectres sont identiques à ceux présentés dans la partie précédente. Les spectres 'alignés' des couches minces irradiées avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV dans une gamme de fluence allant de 0.8x10<sup>14</sup> à 80x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> présentent, comme lors des irradiations à 4 MeV, une augmentation du rendement de canalisation avec la fluence. Cependant, l'allure des spectres est différente. En effet, entre les pics surface et interface, dans la gamme de 1050 à 1150 keV, est observée un « pic d'endommagement » (i.e. un pic dans le rendement). Par ailleurs, même à la plus forte fluence (80x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>), le rendement n'atteint pas la valeur maximale sur tout le spectre et notamment à l'arrière de la couche. Il est en revanche à noter que le taux de rétrodiffusion sur les atomes de Si augmente avec la dose d'ions. Cela est dû à la propagation des cascades de collisions produites par chocs balistiques (cf. figure 45). Toutefois, même à la plus haute fluence, le substrat ne s'amorphise pas (du moins pas complètement), ce qui était le but recherché en diminuant l'énergie des ions.

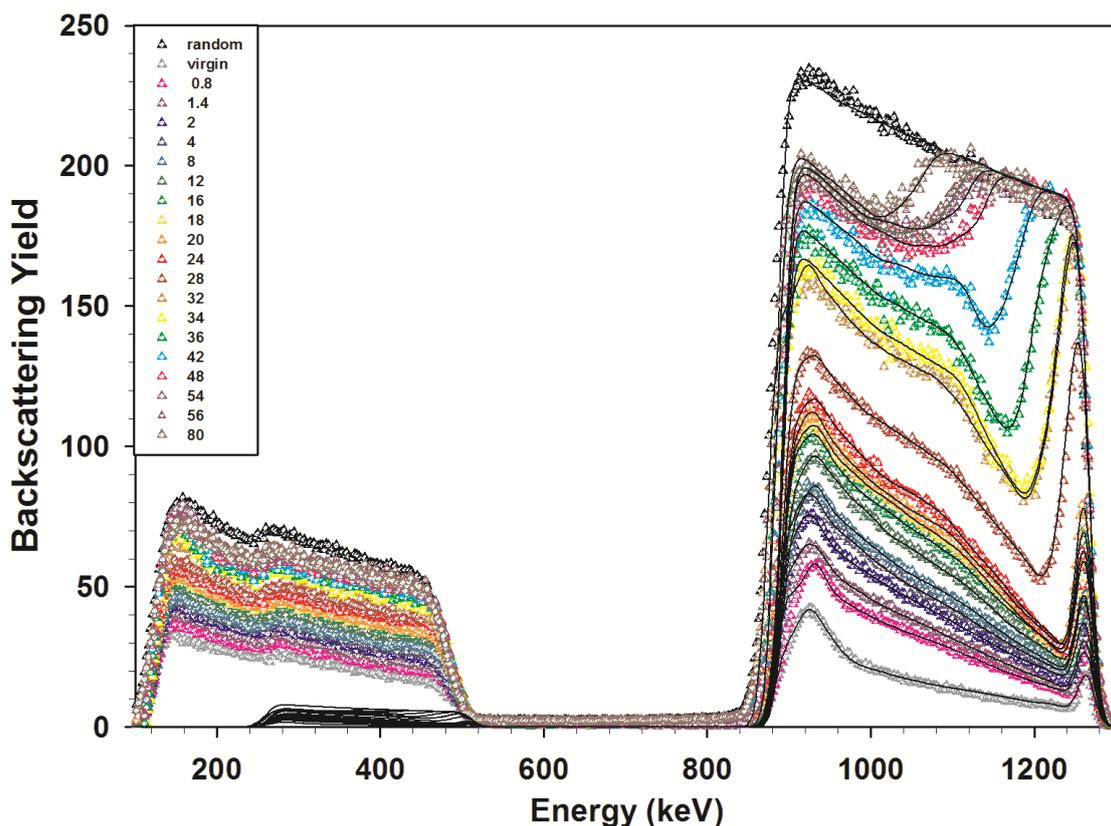


Figure 55 : Spectres RBS/C enregistrés en direction aléatoire (noir) et axiale <111> de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge (gris) et irradié avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV aux fluences indiquées en couleur (x10<sup>14</sup>). Les courbes en trait plein sont les simulations numériques issues du code McChasy.

Les spectres RBS/C ont été simulés avec le code McChasy, ce qui a permis d'obtenir les profils de désordre en profondeur qui sont représentés Fig. 56. Comme le laissait supposer l'inspection des données brutes, ces distributions peuvent être divisées en plusieurs zones distinctes ; afin de mieux les identifier, une partie des profils seulement est tracée Fig. 56.a On distingue une zone de surface où  $f_D$  augmente rapidement avec la fluence d'ions jusqu'à atteindre un désordre total de 100 % à la fluence de  $34 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  sur une épaisseur d'environ  $\sim 20 \text{ nm}$ . Un pic d'endommagement, centré autour de 170 nm et dont le maximum augmente relativement peu, jusqu'à  $\sim 24 \%$  à la fluence de  $34 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , constitue la troisième zone. Entre les zones I et III se trouve une région quasi exempte de défauts où  $f_D$  ne dépasse pas  $\sim 8 \%$  à la fluence de  $34 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Cette zone II est progressivement consommée par les zones I et III. Entre  $42 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et  $48 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , la zone I commence à absorber la zone III (Fig. 56.b) et son épaisseur atteint  $\sim 250 \text{ nm}$  à la plus haute fluence. Il est à noter qu'au-delà de 250 nm le désordre augmente légèrement avec la fluence d'ions jusqu'à un maximum de 20 % à la plus haute fluence.

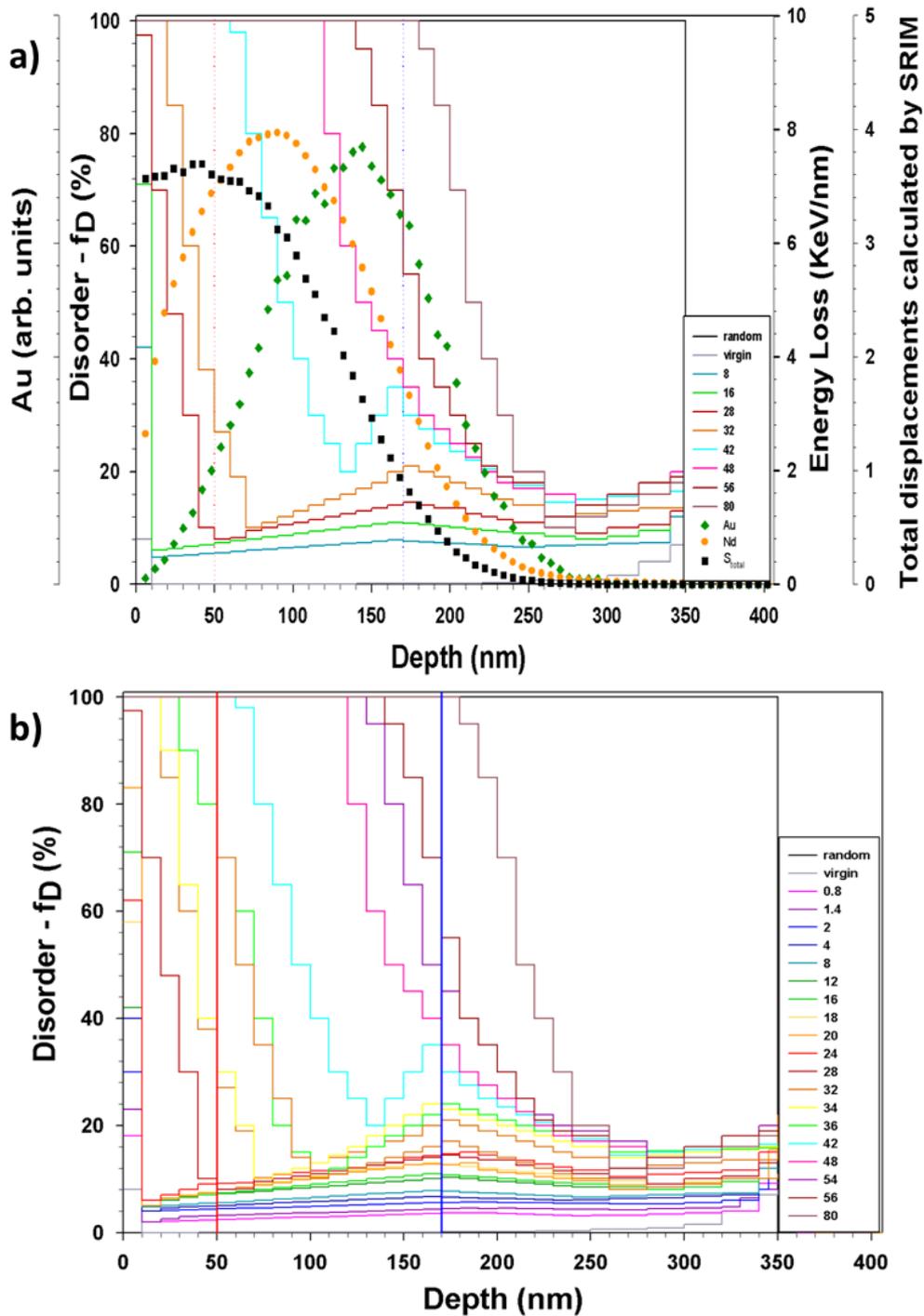


Figure 56 : Fraction d'atomes de gadolinium déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur, obtenue par simulation numériques avec le code McChasy, dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV pour toutes les fluences (b). Dans (a) sont aussi représentés la perte d'énergie totale (noir) ainsi que le nombre de déplacements (orange) et la distribution des ions Au (vert).

Dans la figure 57 sont présentés les diffractogrammes RX en incidence rasante (angle d'incidence  $\omega = 4^\circ$ , ce qui correspond à une profondeur de pénétration de l'ordre de 270 nm

pour un facteur d'atténuation de 63 %) enregistrés sur les couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiques de 400 nm vierge (gris) et irradiées avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV aux fluences 18x10<sup>14</sup> (jaune), 42x10<sup>14</sup> (bleu) et 56x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> (marron). L'échantillon vierge présente un pic à ~70° qui correspond à un pied de la réflexion (400) du silicium. Du fait de la nature épitaxiale des couches et des conditions d'analyse, il n'y a aucun pic correspondant à l'oxyde. Le diffractogramme de l'échantillon peu irradié (18x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>) est similaire à celui de l'échantillon vierge, ce qui signifie que jusqu'à cette dose d'irradiation la structure de type « monocristal » cubique est conservée. En revanche, les diffractogrammes des échantillons irradiés à 42x10<sup>14</sup> et 56x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> présentent plusieurs pics caractéristiques de la structure monoclinique. Ainsi, à cette énergie d'irradiation de 1 MeV (comme à 4 MeV), il se produit une transition de phase C-B. Cette transition explique le fort endommagement apparent observé en RBS/C. Une analyse de la largeur de la raie (-1,1,3) a été effectuée, avec la même méthode que pour les couches irradiées à 4 MeV. La taille des domaines cohérents de diffraction est de 25 ± 2 nm à 42x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> et également à 56x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>. Les nanodomains où se forment la phase monoclinique ne grossissent pas avec la fluence d'irradiation, tout du moins dans cette gamme, comme c'est le cas pour les couches irradiées à 4 MeV (et ils ont la même taille moyenne)

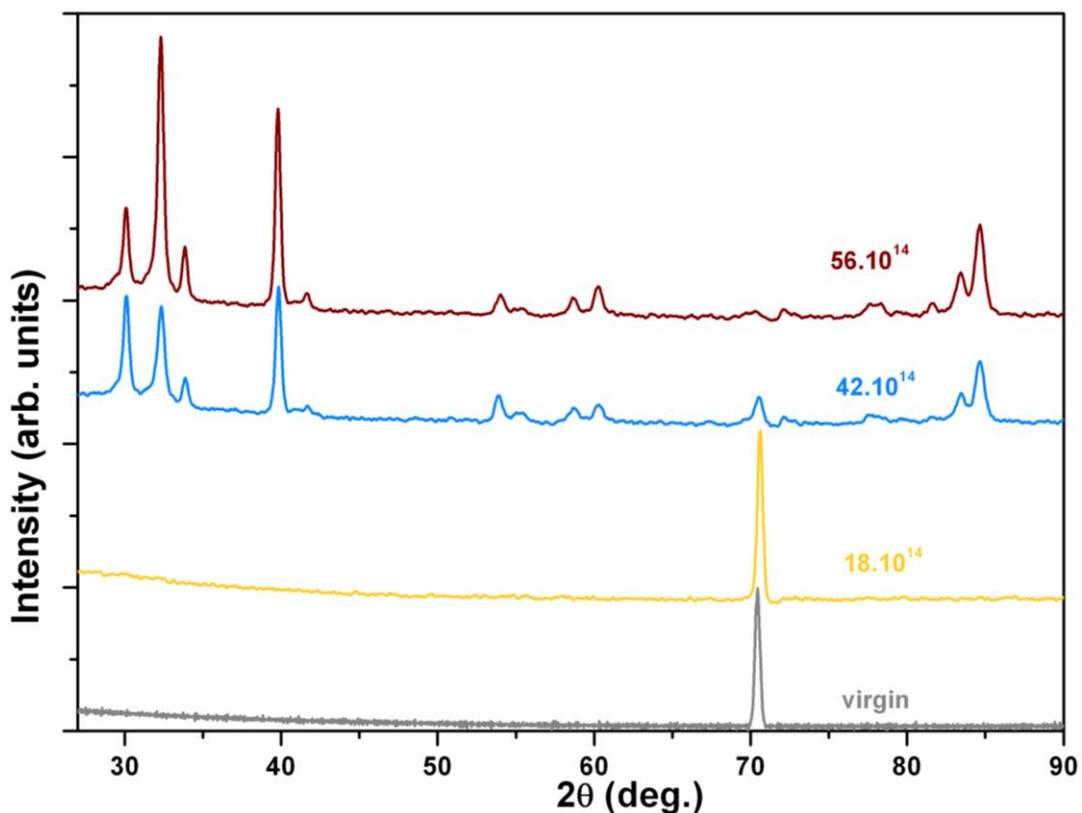


Figure 57 : Diffractogrammes de rayons X réalisés en incidence rasante ( $\omega = 4^\circ$ , spin) sur des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiques vierges (gris) et irradiées avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV aux fluences de 18x10<sup>14</sup> (jaune), 42x10<sup>14</sup> (bleu) et 56x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> (marron).

La figure 58 présente deux cinétiques d'endommagement extraites des données de RBS/C des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 400 nm irradiées avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV. Le maximum d'endommagement a été relevé à des profondeurs caractéristiques des zones I et III précédemment identifiées (Fig. 56.b). Les deux cinétiques ont été reproduites avec le modèle phénoménologique MSDA et présentent des évolutions tout à fait différentes. En surface des couches minces (zone I, 50 nm), nous retrouvons la cinétique en deux étapes caractéristique de la transformation de phase C à B, comme expliqué dans la partie précédente. Dans la première étape, l'endommagement sature dès  $\sim 10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  à  $\sim 8\%$  jusqu'à la fluence de  $32 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  où commence la seconde étape et dans laquelle  $f_D$  atteint très vite 100% (ce qui indique que le processus de transformation de structure est terminé). La cinétique dans la zone III (déterminée à 170 nm) présente trois étapes. La première est similaire à celle observée pour la zone I, avec cependant un  $f_D$  maximal supérieur ( $\sim 12\%$  vs.  $8\%$ ). La seconde étape intervient quasiment à la même fluence que pour la zone I, mais pour cette zone III, au lieu d'augmenter brutalement, le désordre croît de façon beaucoup plus lente jusqu'à  $\sim 40\%$  à la fluence de  $55 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Enfin,  $f_D$  augmente rapidement et jusqu'à 100% dans la troisième étape.

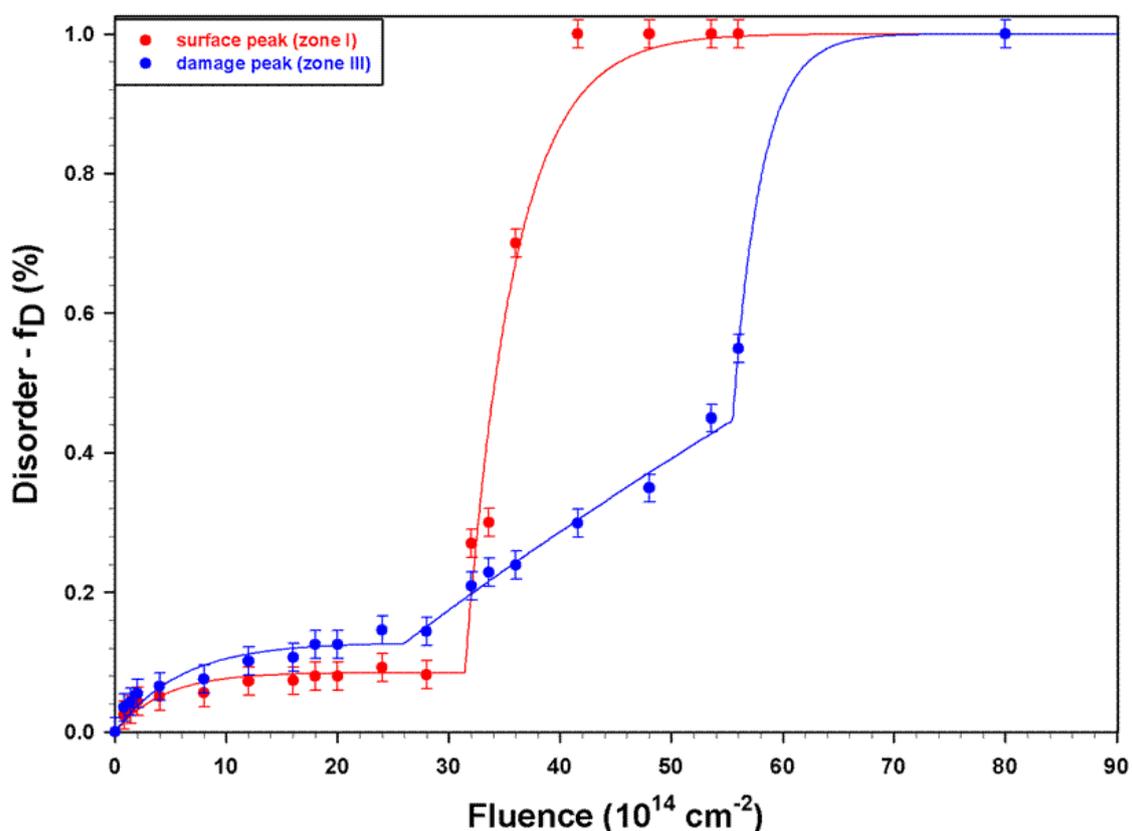


Figure 58 : Cinétiques d'endommagement des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiées avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV obtenues en traçant la fraction d'atomes déplacés aux profondeurs indiquées (cf. ligne verticale Fig 54 b) ( $f_D$ ) en fonction de la fluence d'ions (symboles) et ajustements avec le modèle d'endommagement MSDA (lignes continues).

La figure 59 présente les diffractogrammes de rayons X des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vierge (gris) et irradiées aux fluences indiquées (en couleur) enregistrés en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (444). Le pic de diffraction se déplace vers les faibles angles quand la fluence croît, ce qui indique une augmentation de la distance interréticulaire entre les plans parallèle à la surface de l'échantillon. Puis, à partir de  $28 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> jusqu'à la plus haute fluence utilisée, la position du pic n'est pas modifiée.

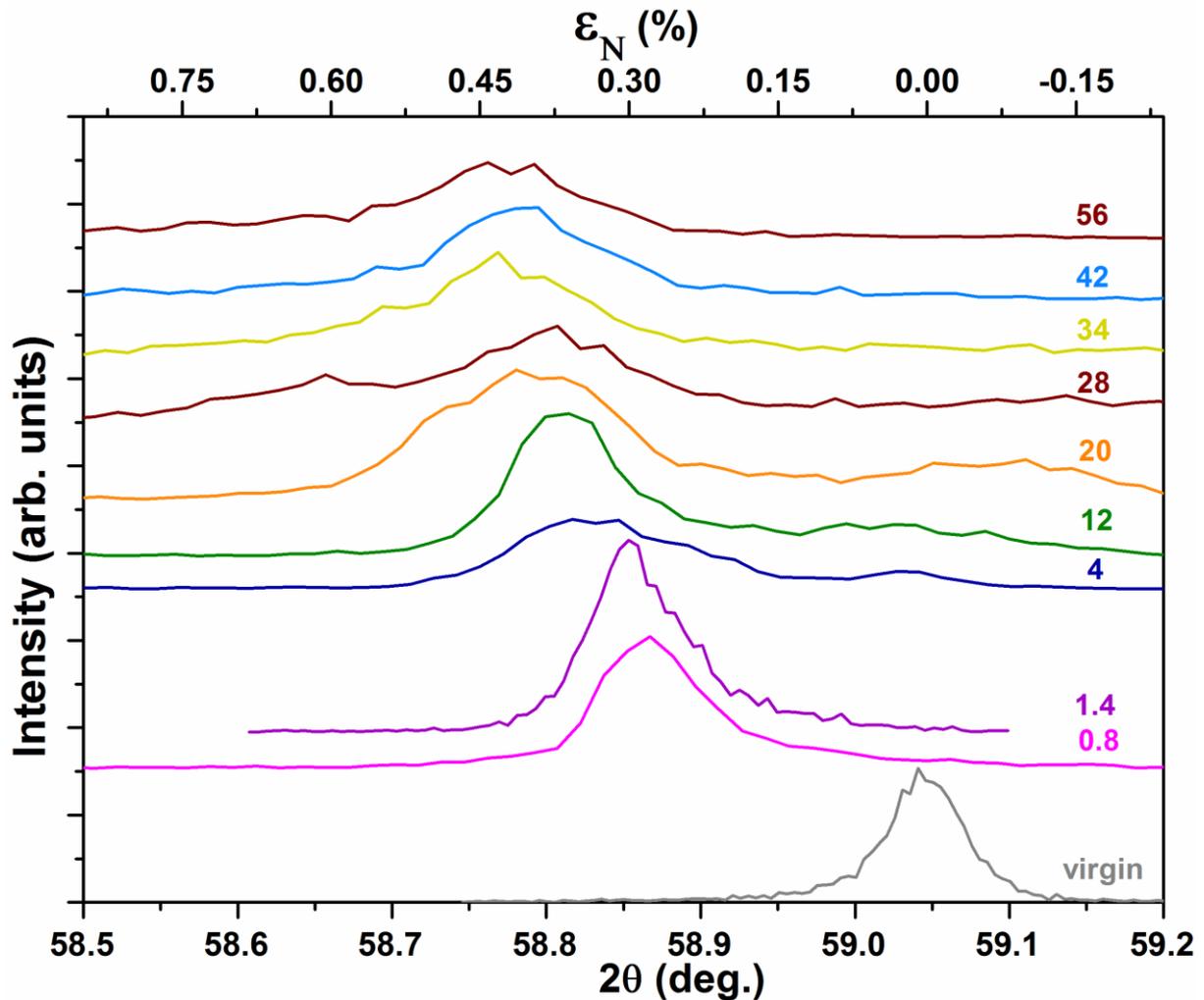


Figure 59 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique  $\vartheta$ - $2\vartheta$  autour de la réflexion (444) de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique non irradié (gris) et irradié avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV aux fluences indiquées en couleur ( $\times 10^{14}$ ). L'intensité est représentée en fonction de l'angle de diffraction (en degrés, axe inférieur des abscisses) et en fonction de la déformation élastique dans la direction normale à la surface (axe supérieur des abscisses).

L'évolution de la déformation normale à la surface des couches est présentée Fig. 60. Elle peut être décrite par un processus d'impact direct, avec une augmentation rapide dès les premières doses d'irradiation suivie d'un plateau de saturation à  $\sim 0.42\%$  dès  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Aucune relaxation, totale ni même partielle, n'est observée, contrairement aux cas précédents où le Si était amorphisé à quelques  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

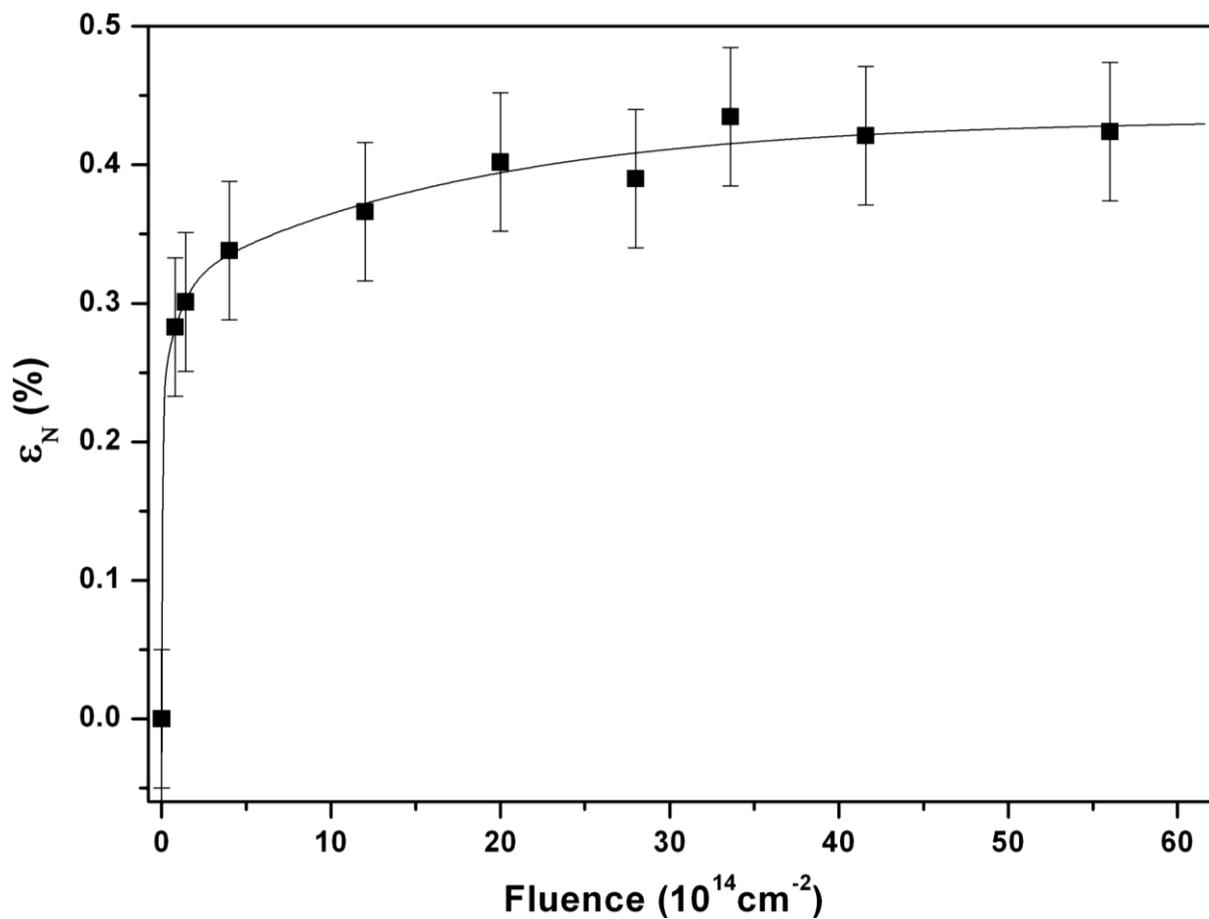


Figure 60 : Variation de la déformation normale à la surface en fonction de la fluence d'ions pour Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.

### 3.3.2 Résumé et discussion des résultats obtenus dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique irradié avec des ions Au de 1 MeV et comparaison avec les irradiations Au de 4 MeV

D'après les données de RBS/C et celles du code de simulation SRIM, les ions Au de 1 MeV endommagent principalement les 250 premiers nanomètres de la couche et le substrat de Si ne s'amorphise donc pas (mais il est endommagé sur une faible épaisseur). La cohérence épitaxiale à l'interface semble donc vraisemblablement maintenue sous irradiation, ce qui pourrait expliquer qu'il n'y ait pas de relaxation partielle de la déformation qui intervienne très rapidement. Par ailleurs, la couche de GO cubique n'étant pas entièrement transformée en phase monoclinique, une déformation légèrement plus importante peut se développer (puisqu'elle n'est pas relaxée), ce qui pourrait expliquer la valeur ~25 % ici plus élevée que celle mesurée durant les irradiations avec les ions de 4 MeV.

Comme pour les couches irradiées à 4 MeV, une transition de phase C à B est observée sous irradiation et la zone où s'initie la transformation démarre (comme à 4 MeV) à la surface des couches. Il n'y a aucune corrélation entre le profil de dpa et les profils de désordre obtenus par RBS/C, notamment au moment de l'apparition de la phase B (cf. Fig. 54 (a)). Contrairement aux couches irradiées à 4 MeV, un pic d'endommagement est observé en milieu de couche après irradiation à 1 MeV. Pour les couches irradiées à 4 MeV, le profil d'endommagement estimé par SRIM est relativement constant sur toute l'épaisseur et les ions Au s'implantent dans le substrat. A 1 MeV, le profil de dpa est une gaussienne centrée sur 100 nm en profondeur et les ions Au s'arrêtent juste derrière ( $R_p \sim 150$  nm), dans la couche. Ces deux différences pourraient expliquer la présence de ce pic d'endommagement. En effet, il se pourrait que, en accord avec le scénario proposé précédemment pour expliquer la dépendance en profondeur de la transition de phase, une partie des défauts migrent vers la surface, mais que ceux qui sont présents dans la région où se trouvent les ions or pourraient être, partiellement au moins, piégés. Ceci pourrait également expliquer pourquoi il y a trois étapes dans le processus d'accumulation du désordre dans cette zone : à basse fluence, les défauts sont mobiles et  $f_D$  reste peu élevé, puis lorsque la concentration en or devient significative (~0.4 %), ces impuretés limitent la mobilité des défauts qui s'accumulent dans cette région. La troisième étape correspond à l'arrivée de la phase monoclinique qui s'est formée en surface et a progressé vers la profondeur. Il est à noter que toute la couche n'est pas transformée à la plus haute fluence ; il serait intéressant de poursuivre l'étude à plus forte fluence pour voir s'il est possible de transformer toute la couche. Cela étant, il est aussi intéressant de pouvoir, pour des applications de microélectronique, contrôler l'épaisseur des différentes phases.

Il apparaît donc qu'au premier ordre, le fait de diminuer l'énergie d'irradiation et donc de modifier les profils de dépôts d'énergie et d'implantation des ions n'a pas d'incidence majeure sur la réponse des couches épitaxiées de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui subissent une transformation de phase cubique à monoclinique, cette transition s'initiant là-aussi à la surface des couches. Il est alors possible de comparer les cinétiques de transformation à 1 et 4 MeV. Pour cela, l'évolution du désordre ( $f_D$  mesuré par RBS/C) est suivie d'abord en fonction de la fluence des ions et ce pour deux profondeurs différentes (50 et 70 nm) dans la zone I. Ces cinétiques sont représentées sur la figure 61(a). Il apparaît que la transition de phase requiert des fluences plus élevées (~30 %) avec des irradiations à 1 MeV. Comme l'énergie des ions est changée, un paramètre de comparaison plus pertinent pourrait être le dpa. Néanmoins, se posait la question du calcul de ce paramètre. Les dpa sont traditionnellement déterminés au maximum d'endommagement estimé par SRIM ; or, dans le cas présent, il n'y a pas de corrélation entre ce maximum et la profondeur où se situe le phénomène à étudier, à savoir la transition de phase. Une autre option était donc de calculer les dpa à la profondeur où  $f_D$  est relevé ; cependant, cette approche néglige complètement le mécanisme de migration des défauts invoqué pour expliquer la dépendance en profondeur de la transition. Finalement, les dpa ont été estimés en faisant la moyenne des déplacements sur l'épaisseur irradiée, ce qui constitue une manière de prendre en compte l'ensemble des défauts créés et pas uniquement ceux générés à une profondeur donnée. Les cinétiques en dpa sont représentées sur la figure 61(b). La conclusion est la même que précédemment : la transformation de phase nécessite un taux de dpa supérieur (~50 %) avec des irradiations à 1 MeV. Deux raisons peuvent expliquer ce résultat. Premièrement, à 1 MeV, les défauts ne sont pas créés sur toute l'épaisseur, donc la source de défauts alimentant la surface et conduisant à la transition de phase est plus limitée. Deuxièmement, comme il l'a été suggéré ci-dessus, une interférence des impuretés (ions Au) introduites à 1 MeV pourrait aussi retarder le phénomène en ralentissant la migration des défauts. Enfin, il n'est pas à exclure un effet moindre du ralentissement électronique sur l'éventuelle mobilité induite des défauts chargés.

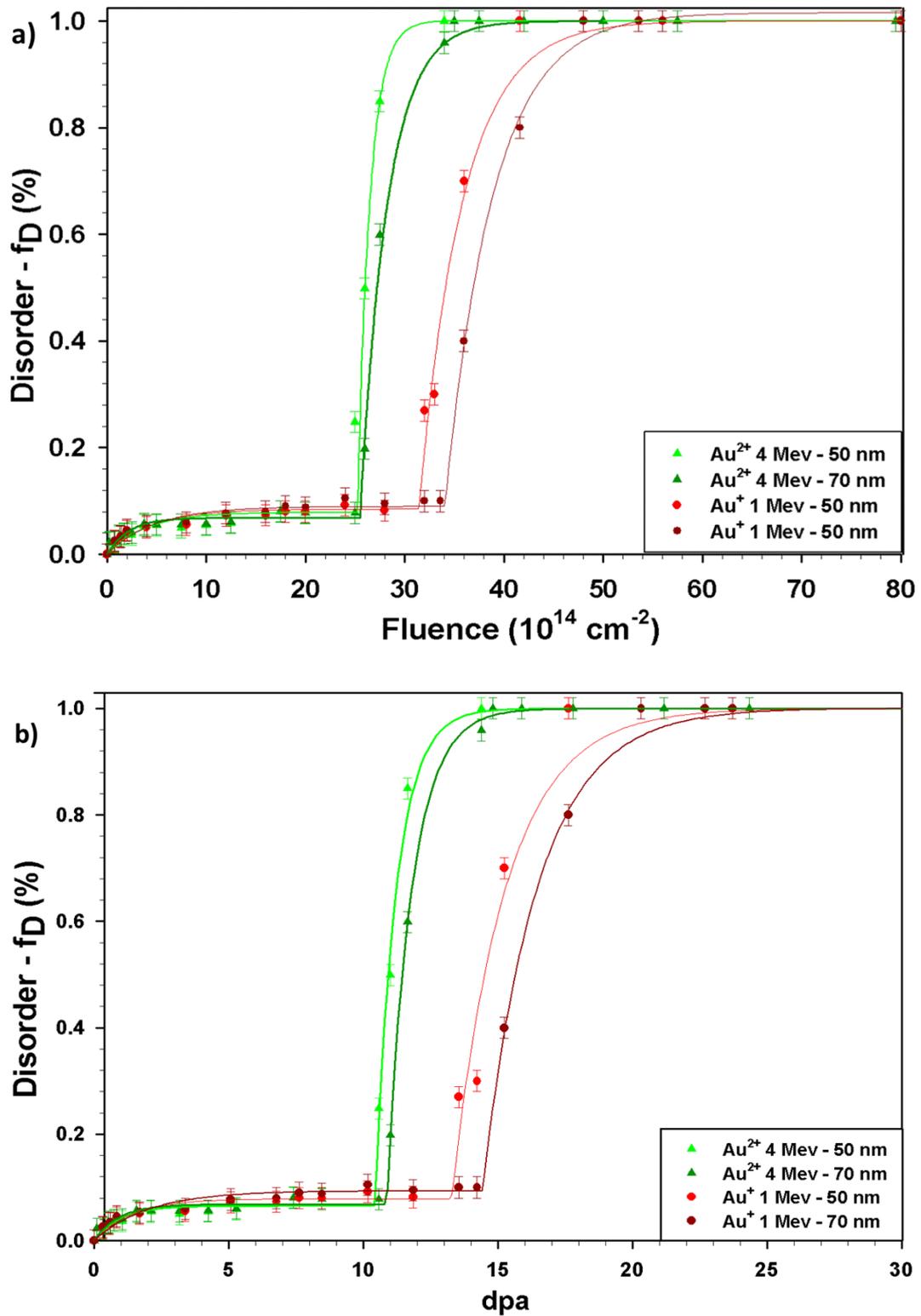


Figure 61 : Taux de désordre  $f_D$  dans les couches minces Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 400 nm irradiées avec des ions Au de 4 MeV (cercles pleins) et de 1 MeV (triangles) à deux profondeurs (50 nm en vert et rouge clair et 70 nm en vert et rouge foncé) en fonction de la fluence (a) ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) et en fonction du dpa (b).

### 3.4 Évolution sous traitement thermique des défauts dans $Gd_2O_3$

Les défauts induits par irradiation peuvent évoluer lors d'un recuit thermique, l'énergie apportée par ce traitement pouvant permettre d'accentuer les processus de migration, de diffusion et de recombinaison des défauts et dans certains cas leur agglomération. L'action et le rôle de ces processus sur la transformation de la microstructure dépendent des conditions d'irradiation (nature, énergie, fluence, etc...), de la nature des défauts générés et de leurs énergie de migration. Nous avons montré dans les parties précédentes que la phase cubique initiale s'endommageait sous irradiation : comment évolueraient les défauts dans cette phase sous recuit ? Par ailleurs, et surtout, nous avons mis en évidence une transformation de phase cubique à monoclinique : quelle est la stabilité sous traitement thermique des deux phases qui coexistent ? Parallèlement, un recuit agira probablement sur le substrat de silicium, mais dans quelle mesure ? Les réponses à ces questions peuvent permettre de mieux identifier la microstructure des phases en présence mais également d'obtenir des informations sur le mécanisme de transition de phase.

Nous avons donc procédé à des recuits thermiques à 800 °C pendant 30 minutes sous atmosphère d'argon. Ces investigations ont été faites sur des échantillons de  $Gd_2O_3$  de 400 nm irradiés à 4 MeV et à 1 MeV avec à chaque fois plusieurs états de départ différents testés. Les trois méthodes de caractérisation (RBS/C, DRX et spectroscopie Raman) ont été mises en œuvre.

### 3.4.1 Recuit des couches irradiées à 4 MeV

La figure 62(a) présente les profils d'endommagement du sous-réseau gadolinium obtenus sur les couches minces irradiées avec des ions Au de 4 MeV avant (lignes continues) et après recuit thermique (lignes discontinues). Les spectres RBS/C correspondants sont également dans la figure 62(b). Quatre fluences caractéristiques ont été sélectionnées : une basse fluence ( $17.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , violet) pour laquelle le matériau est peu endommagé, la fluence de transformation de phase C à B ( $26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , bleu), une troisième fluence ( $35 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , rouge) où la structure monoclinique s'est formée en surface sur environ 100 nm et une fluence où la couche mince est à moitié transformée ( $50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , vert). La comparaison des profils avant et après recuit montre une disparition partielle du désordre, surtout au niveau de l'interface entre la région transformée (zone I) et la région cubique (zone II), principalement pour les échantillons peu irradiés. L'épaisseur de la couche caractérisée par un  $f_D$  de 100 % a diminué de 10 nm et de 40 nm pour les échantillons irradiés à  $26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et  $35 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , respectivement. Une légère diminution du désordre (10 % pour la couche irradiée à  $50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) est observée au niveau de l'interface avec le silicium (zone III). Le traitement thermique agit donc surtout au niveau des interfaces où l'on trouve des régions cubiques désordonnées. Lorsque le désordre est de 100 % avant recuit sur une certaine épaisseur, ce niveau de désordre demeure, suggérant que la phase B est stable.

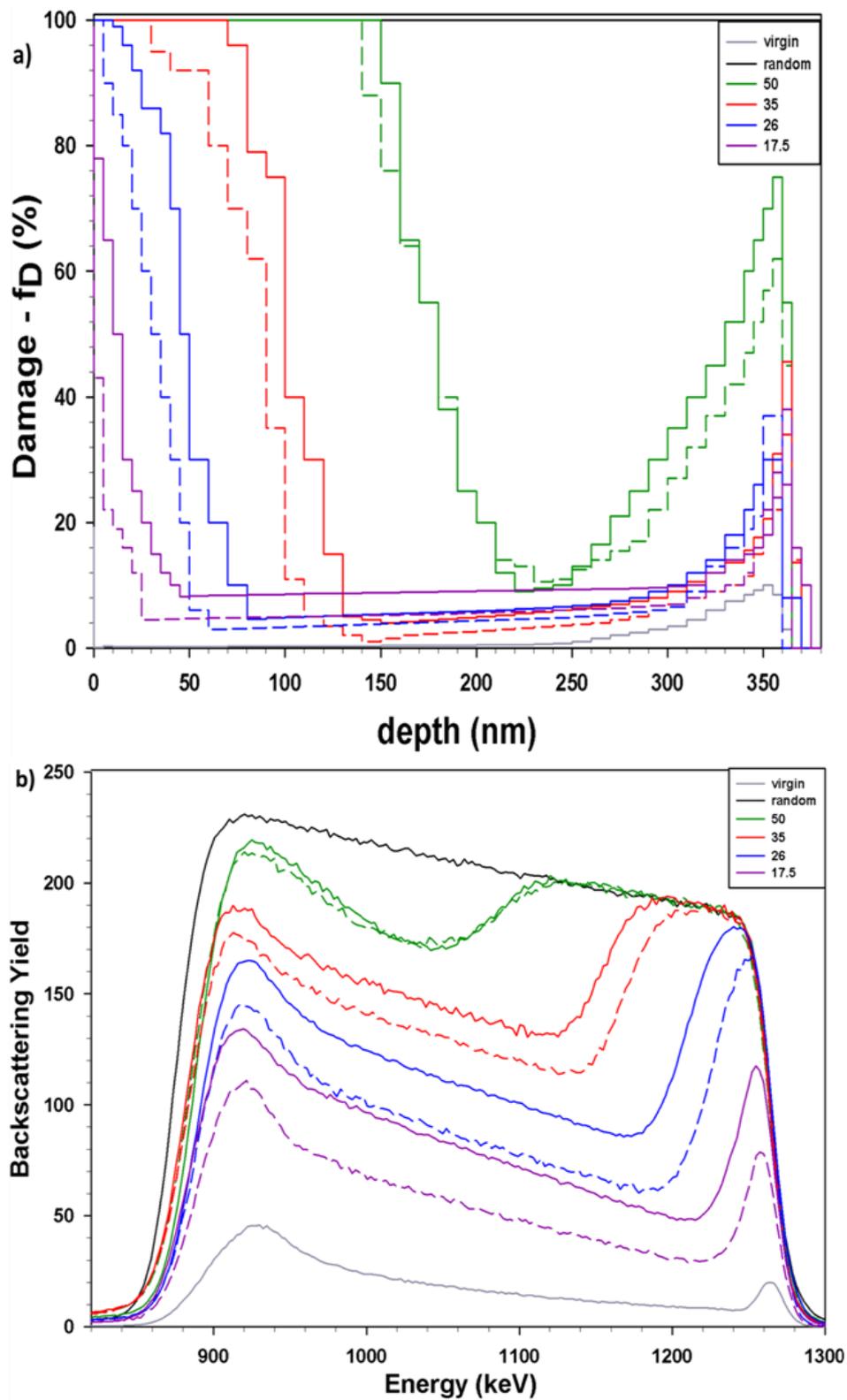


Figure 62 : Fraction d'atomes de gadolinium déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur dans  $Gd_2O_3$  irradié avec des ions  $Au^+$  de 4 MeV aux fluences indiquées ( $\times 10^{14}$ ) avant (lignes continues) et après recuit thermique (lignes discontinues) (a). Spectres RBS/C bruts correspondants (b).

Les quatre échantillons irradiés puis recuits ont également été analysés en diffraction des rayons X en incidence rasante ( $\omega=4^\circ$ ) (Figure 63). Seul le pic Si (400) du substrat est visible dans le diffractogramme de l'échantillon vierge (gris) ; il se retrouve dans les diffractogrammes des échantillons irradiés et dans ceux des échantillons recuits. Les pics présents dans les diffractogrammes des échantillons les plus irradiés, qui ont subi une transformation de phase partielle, sont tous des pics de la structure monoclinique. Dans le diffractogramme de l'échantillon irradié à  $17.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  le seul pic présent, à  $60^\circ$ , correspond à une queue de raie de Si. Après traitement thermique, trois pics apparaissent à  $28.5^\circ$ ,  $47.4^\circ$  et  $56.2^\circ$  dans les diffractogrammes des quatre échantillons ; ils sont tous la signature de la structure monoclinique, donc la phase B se structure grâce au recuit. Il faut noter que ces pics apparaissent y compris pour la couche irradiée à  $17.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  pour laquelle aucun pic de la structure monoclinique n'était visible avant recuit. Ce résultat est la preuve que des germes de la phase B sont présents dans les échantillons même lorsque l'endommagement, mesuré par RBS/C, n'est pas de 100 %. Pour les trois fluences les plus élevées, les pics initiaux caractéristiques de la structure B sont plus fins après recuit, reflétant une recristallisation partielle. Une analyse de largeur de raie indique une taille de domaines cohérent de diffraction de  $34 \pm 2 \text{ nm}$  ; cette taille était de  $\sim 25 \text{ nm}$  avant recuit, ce qui confirme une recristallisation (si l'on considère que le taux de microdéformations n'a pas évolué). Ce résultat valide aussi l'hypothèse énoncée lors de l'analyse des données de RBS/C : l'épaisseur de la phase B formée en surface ne varie quasiment pas lors du traitement thermique car cette phase est apparemment stable. Pour finir, nous pouvons noter les légers changements d'intensité des pics qui reflètent un changement de la texture, ainsi qu'une relaxation des contraintes mise en évidence par le décalage vers les hauts angles de tous les pics présents dans les diffractogrammes.

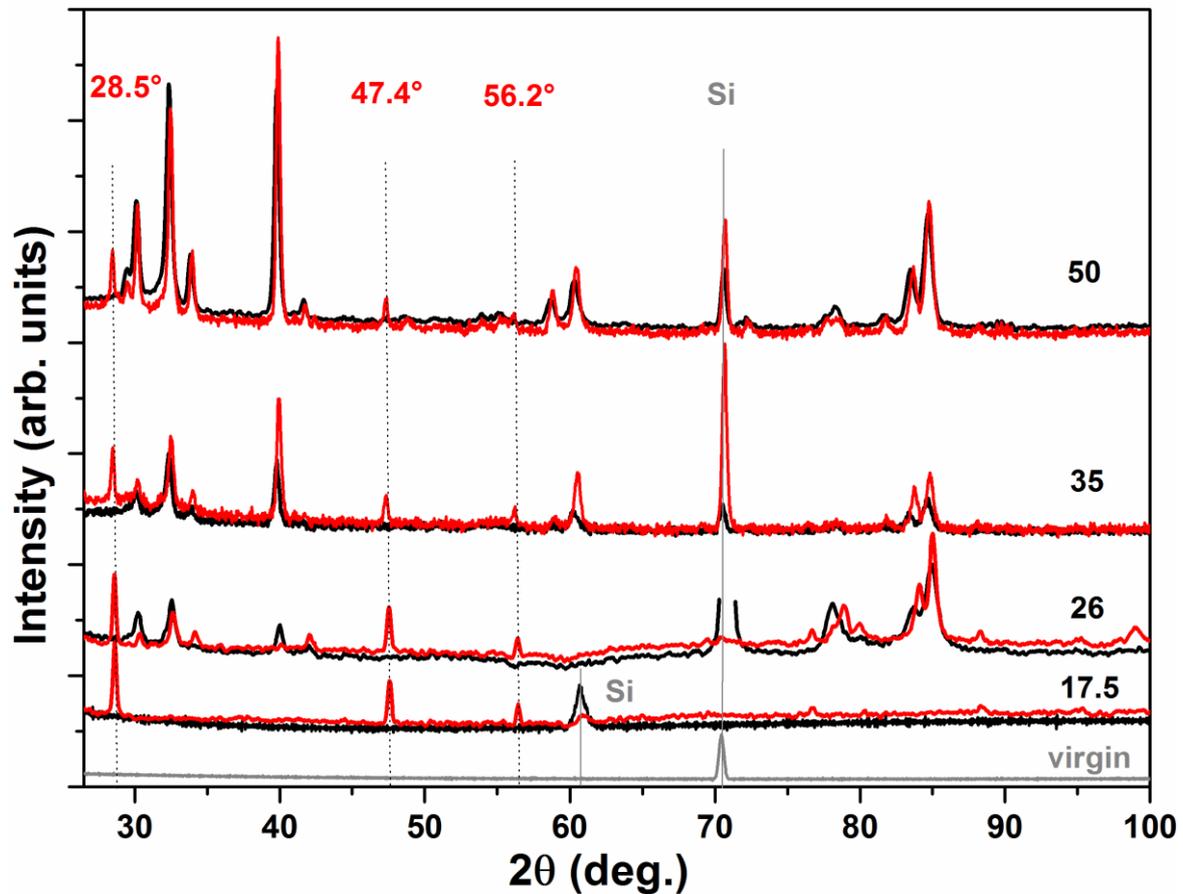


Figure 63 : Diffractogrammes de rayons X réalisés en incidence rasante ( $\omega = 4^\circ$ , spin) sur des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique vierge (gris) et irradiées avec des ions Au de 4 MeV aux fluences indiquées ( $\times 10^{14}$ ) avant (noir) et après recuit (rouge).

La figure 64 présente les diffractogrammes enregistrés en géométrie symétrique  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (444) des échantillons de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique vierge (gris) et irradiés à  $17.5 \times 10^{14}$  et  $26 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> (noir) ainsi que ceux de leur recuit respectif (rouge). Ces échantillons ont été choisis car les données de RBS/C ont montré que ces deux échantillons peu irradiés étaient le plus influencés par les effets du traitement thermique. Un élargissement et surtout une asymétrie du pic de diffraction sont observés pour les deux couches recuites. Une partie du pic est centrée au niveau de  $\epsilon_N = 0$  et l'autre partie est à environ  $\epsilon_N = -0.09$  %. La valeur négative de la déformation est probablement due à des contraintes de traction exercées par le substrat qui est partiellement recristallisé lors du traitement thermique (cf. résultats de spectroscopie Raman, figure 65).

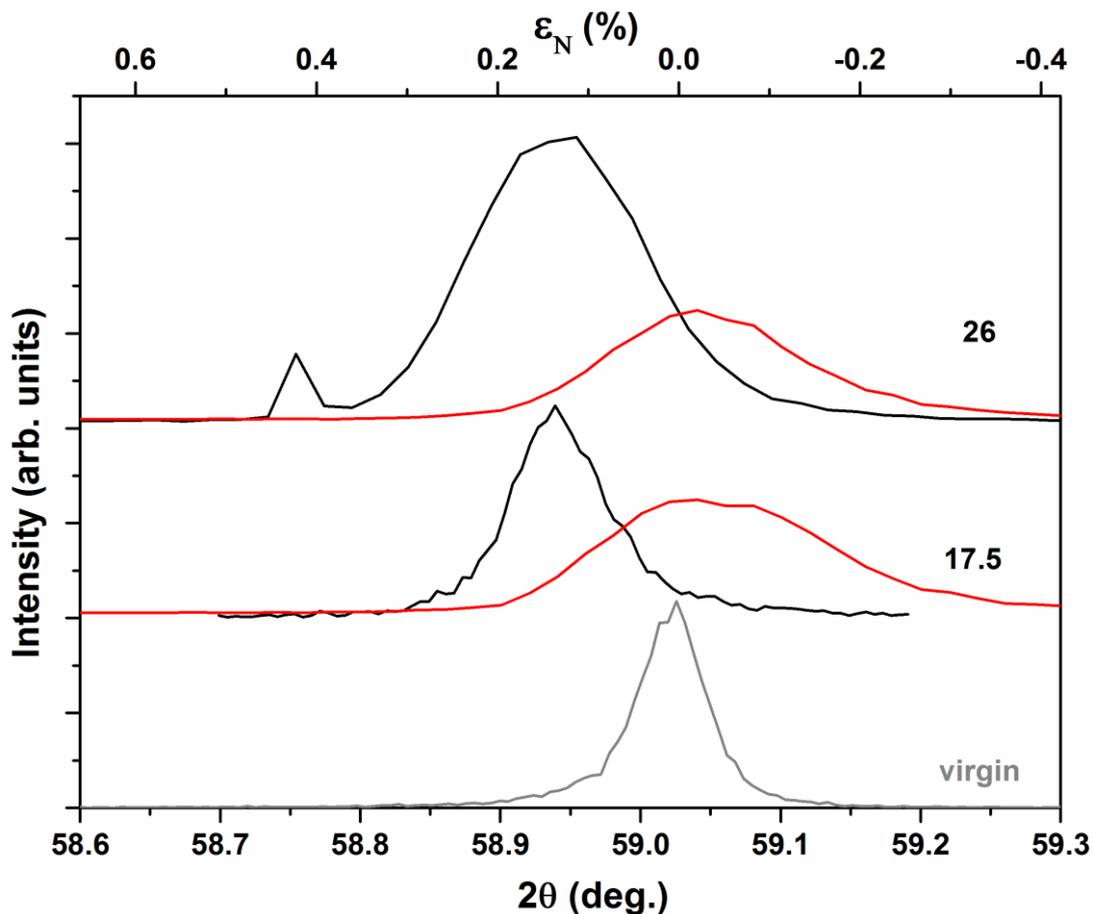


Figure 64 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés en géométrie symétrique  $\vartheta$ - $2\vartheta$  autour de la réflexion (444) pour  $Gd_2O_3$  vierge (gris) et irradiées avec des ions Au de 4 MeV aux fluences indiquées ( $\times 10^{14}$ ) avant (noir) et après recuit (rouge) en fonction de l'angle de diffraction (en degré, axe inférieur des abscisses) et en fonction de la déformation dans la direction normale à la surface (axe supérieur des abscisses).

Dans la figure 65 sont représentés les spectres Raman des échantillons de  $Gd_2O_3$  irradiés à  $17.5 \times 10^{14}$  et  $26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ainsi que ceux de leur recuit respectif. Le traitement thermique a permis la recristallisation du substrat de Si (le principal pic de Si à  $520 \text{ cm}^{-1}$  a été volontairement tronqué), ainsi qu'une diminution de la luminescence (due aux défauts d'irradiation [SAT 16] surtout visible au niveau de la bande spectrale de  $50$  à  $200 \text{ cm}^{-1}$ ). C'est cette amélioration du signal qui permet d'obtenir des pics de la structure cubique (*ie.*  $119$  et  $364 \text{ cm}^{-1}$ ) plus fins et plus intenses ; cela indique que le désordre dans la phase cubique a diminué après recuit.

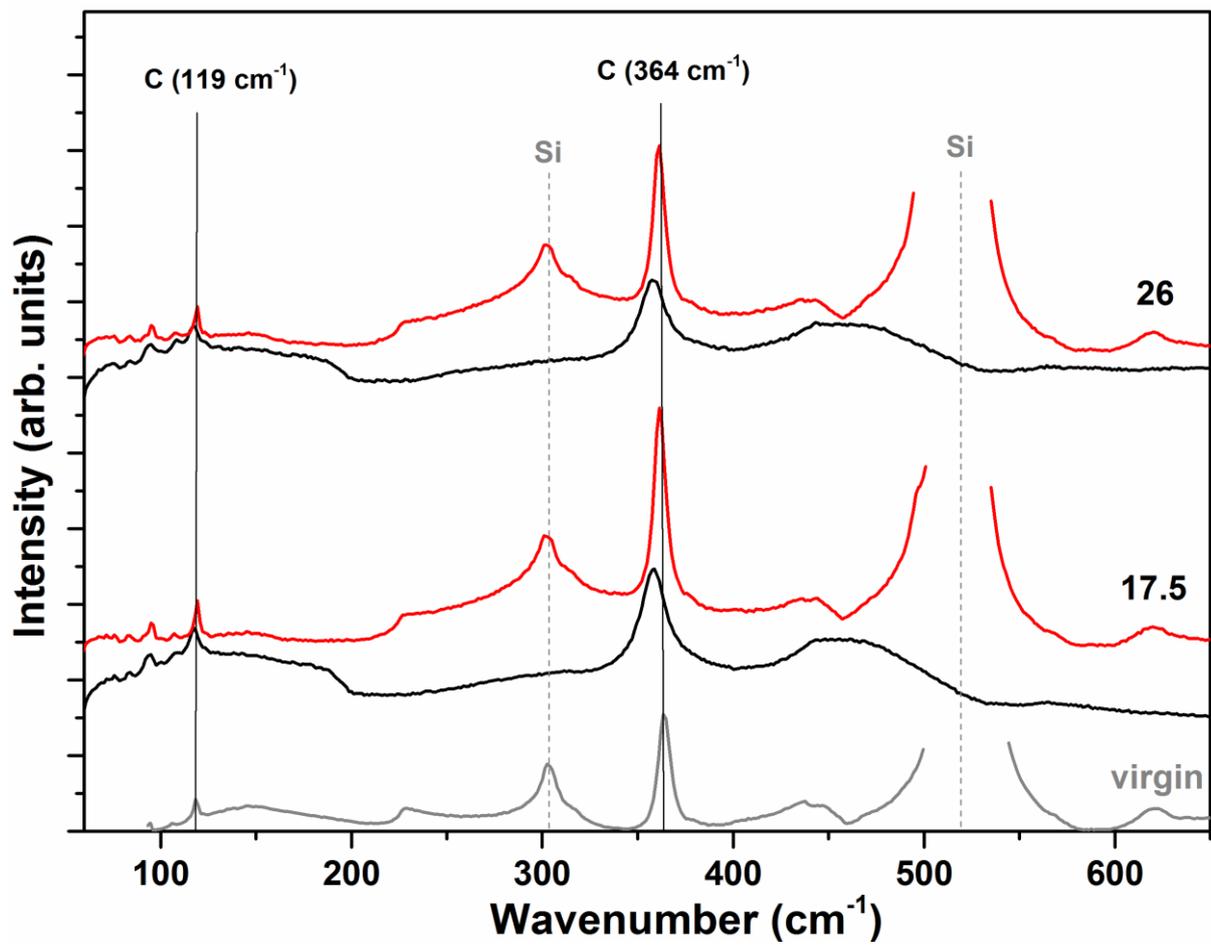


Figure 65 : Spectres Raman des couches minces de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique (gris) et irradiées avec des ions Au de 4 MeV aux fluences indiquées ( $\times 10^{14}$ ) avant (noir) et après recuit (rouge).

### 3.4.2 Recuit des couches irradiées à 1 MeV

Dans la figure 66(a) sont représentés les profils d'endommagement du sous-réseau gadolinium obtenus sur les couches minces irradiées avec des ions Au de 1 MeV avant (lignes continues) et après recuit thermique (lignes discontinues). Les spectres RBS/C correspondants sont également montrés dans la figure 66(b). Trois fluences caractéristiques ont été choisies : une faible dose où le matériau est peu endommagé ( $18 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  en violet), une fluence où le pic en profondeur d'endommagement et la couche monoclinique en surface sont bien distinctes ( $42 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  en bleu) et une forte dose ( $56 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  en vert) où la couche est transformée sur 150 nm à partir de la surface. À première vue, quantitativement, le traitement thermique a peu d'effet sur cette série d'irradiations. On observe néanmoins des modifications. Pour l'échantillon peu irradié, le rendement de rétrodiffusion diminue au niveau du pic de surface jusqu'à environ 50 nm ainsi qu'au niveau du pic d'endommagement. Pour l'échantillon irradié à  $42 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , une légère diminution du rendement de rétrodiffusion est mesurée au niveau du pic d'endommagement. Quant à l'échantillon fortement irradié, seule une légère diminution du niveau d'endommagement est mesurée (environ 10 %) au niveau de l'interface avec Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non irradié.

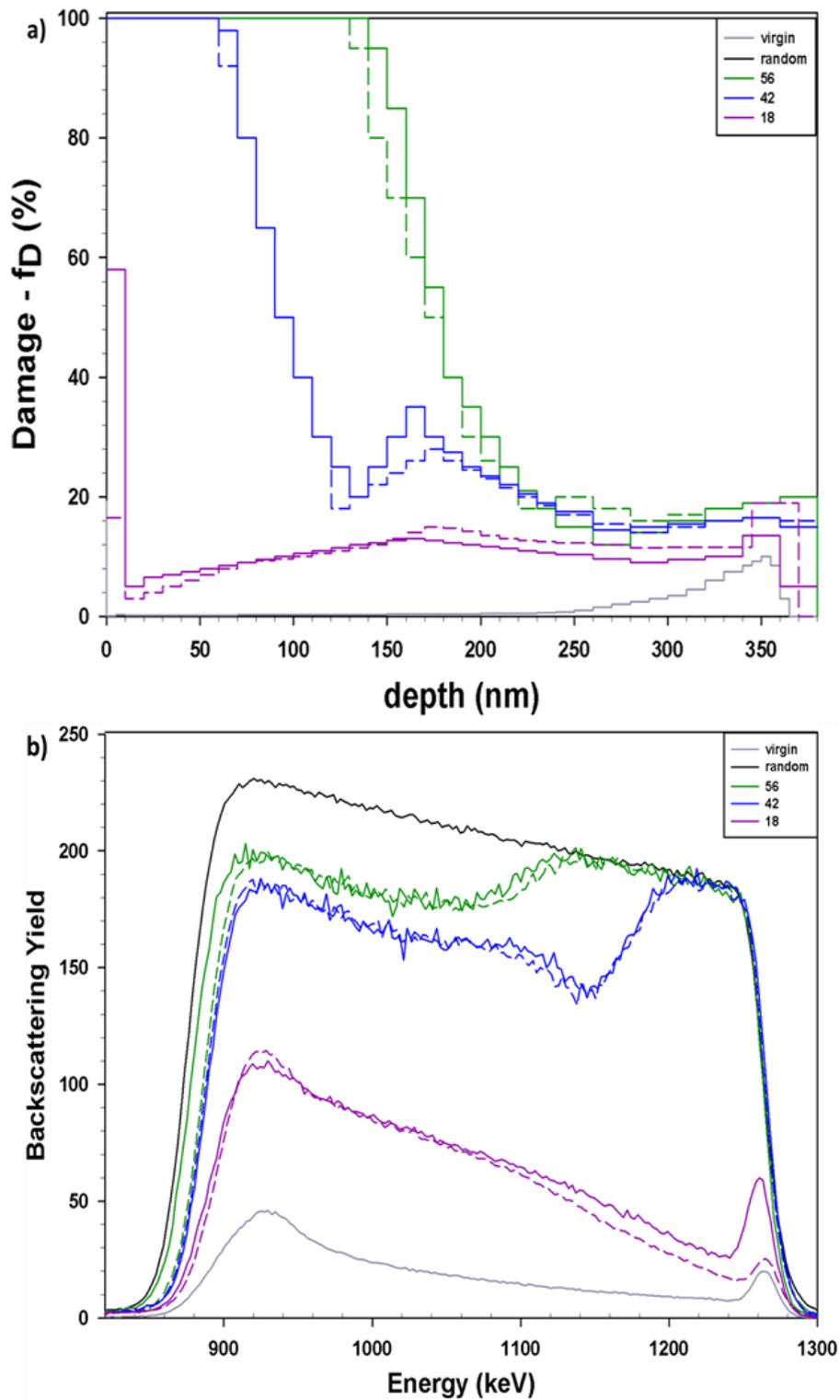


Figure 66 : Fraction d'atomes de gadolinium déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur dans Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié avec des ions Au<sup>+</sup> de 1 MeV aux fluences indiquées ( $\times 10^{14}$ ) avant (lignes continues) et après recuit thermique (lignes discontinues) (a). Spectres RBS/C bruts correspondants (b).

Dans la figure 67 sont présentés les diffractogrammes de RX en incidence rasante (angle d'incidence  $\omega=4^\circ$ ) enregistrés sur les couches minces de  $Gd_2O_3$  vierge (gris) et irradiées aux trois fluences précédemment définies (noir) ainsi que ceux de leur recuit respectif (rouge). Les mêmes conclusions peuvent être tirées que celles faites pour les recuits des couches irradiées à 4 MeV : les légers changements d'intensité des pics reflètent un changement de la texture et tous les pics se décalent légèrement vers les hauts angles, signe d'une relaxation des contraintes. Les pics présents sur les diffractogrammes des échantillons où la transformation de structure a eu lieu en surface ( $42 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) où sur toute l'épaisseur irradiée ( $56 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sont plus intenses et plus fins après recuit. Une analyse de largeur de raie indique une taille de domaine cohérent de diffraction de  $30 \pm 2 \text{ nm}$  ; cette taille était de  $\sim 25 \text{ nm}$  avant recuit, ce qui confirme une recristallisation. La différence majeure se situe au niveau de la couche faiblement irradiée : aucun pic (hormis le pied de pic du Si) n'est visible après recuit, ce qui indique que la phase B n'est pas présente à cette fluence ( $18 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), alors qu'elle l'est pour les couches irradiées à 4 MeV. Ceci est en accord avec la conclusion (cf. 3.2.1) que la transition de phase semble plus lente avec les irradiations à 1 MeV.

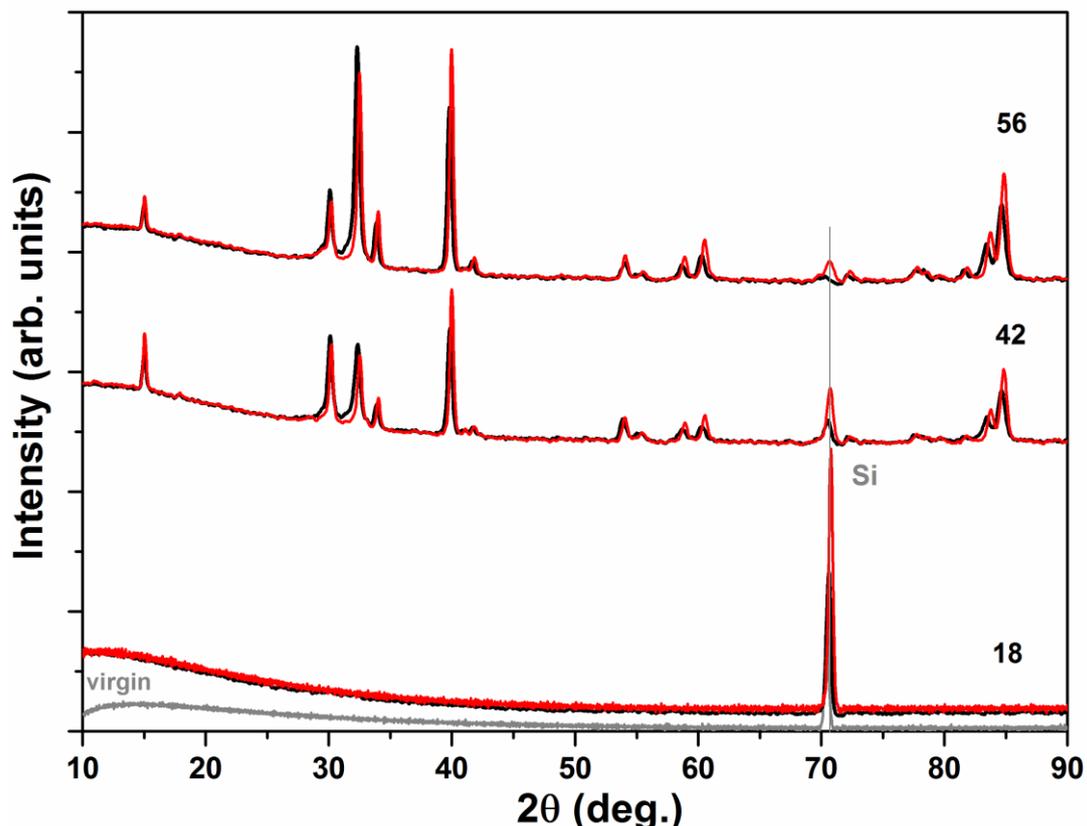


Figure 67 : Diffractogrammes de rayons X réalisés en incidence rasante ( $\omega=4^\circ$ , spin) sur des couches minces de  $Gd_2O_3$  cubique vierge (gris) et irradiées avec des ions Au de 1 MeV aux fluences indiquées ( $\times 10^{14}$ ) avant (noir) et après recuit (rouge).

La figure 68 présente les diffractogrammes enregistrés en géométrie symétrique  $\theta$ - $2\theta$  des échantillons de  $Gd_2O_3$  vierge (gris) et irradiés à  $42 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et  $56 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (noir) ainsi que ceux de leur recuit respectif (rouge). Suite au traitement thermique, la déformation normale à la surface ne s'annule pas totalement  $\epsilon_N$  passe de 0.4 % à 0.2 %. Cette valeur positive peut avoir en partie pour cause la présence des ions Au car rappelons qu'à la plus haute fluence, à savoir  $56 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , la concentration des ions implantés est d'environ 0.8 %. Elle peut aussi s'expliquer par la présence de défauts qui ne sont pas éliminés dans la partie cristalline cubique légèrement désordonnée à l'arrière du pic d'endommagement.

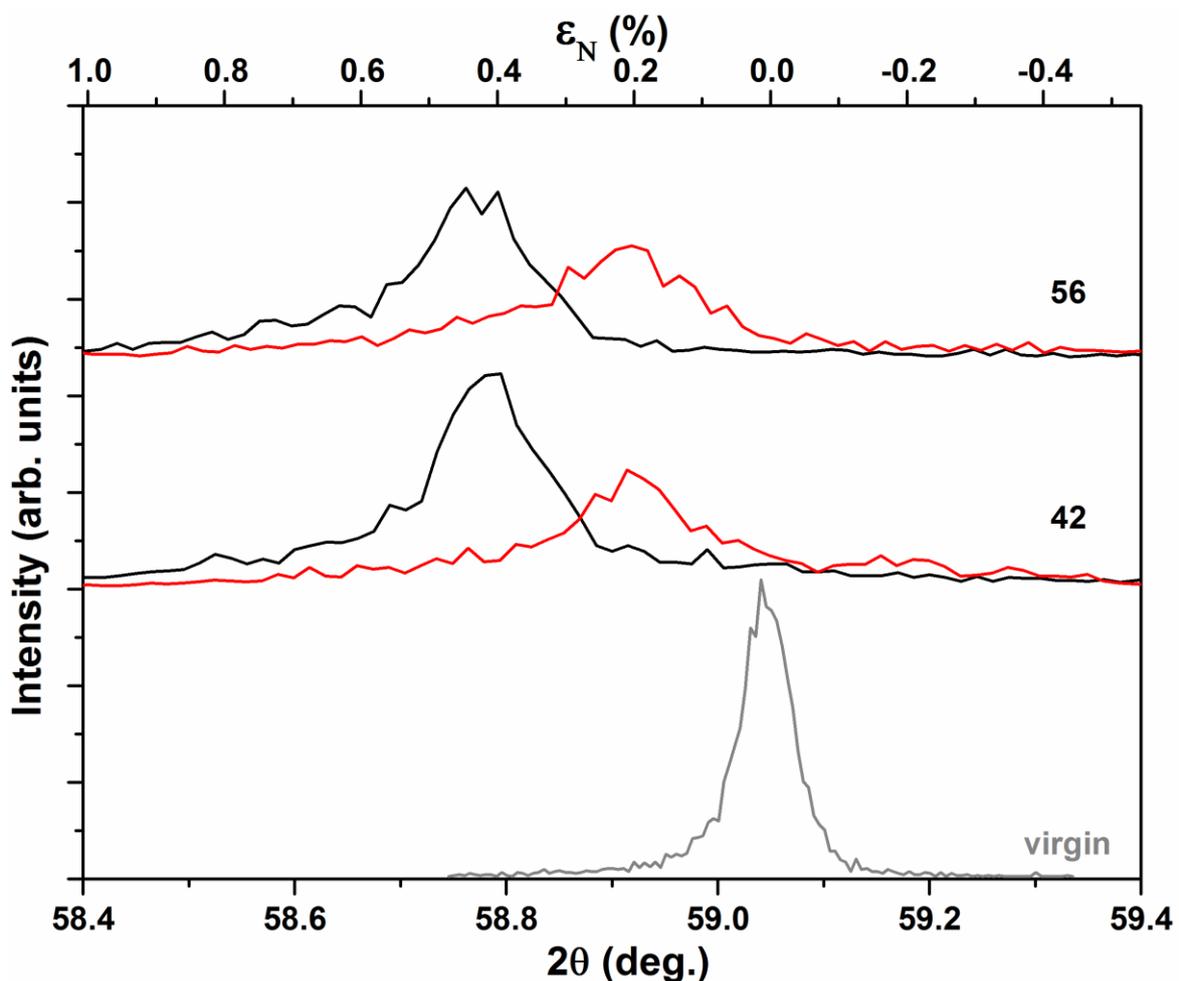


Figure 68 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés en géométrie SYMETRIQUE  $\vartheta$ - $2\vartheta$  autour de la réflexion (444) pour les couches minces de  $Gd_2O_3$  vierge (gris) et irradiées avec des Au ions de 1 MeV aux fluences indiquées ( $\times 10^{14}$ ) avant (noir) et après recuit (rouge) en fonction de l'angle de diffraction (en degré, axe inférieur des abscisses) et en fonction de la déformation dans la direction normale à la surface (axe supérieur des abscisses).

### 3.4.3 Résumé et discussion sur les effets du traitement thermique

Globalement, les effets du traitement thermique apparaissent qualitativement similaires pour les deux énergies d'irradiation, mais quantitativement plus importants dans les couches irradiées à 4 MeV. Ces effets sont de deux types. Premièrement, l'affinement des pics de DRX en incidence rasante suggère fortement une recristallisation de la phase monoclinique, avec une légère croissance des «nanograins»; parallèlement, une modification de la texture est notée. Deuxièmement, comme l'indiquent la diminution du niveau de désordre dans les régions non transformées et l'affinement des pics Raman, il se produit une restauration partielle de la structure cubique, c'est-à-dire qu'une partie des défauts d'irradiation est éliminée. Ceci est particulièrement visible à l'interface entre les régions monocliniques et les régions cubiques, à l'interface oxyde/substrat, dans la région quasi-exempte de défauts (à fluence intermédiaire) et enfin au niveau du pic d'endommagement dans le cas des couches irradiées à 1 MeV. Du fait de cette guérison partielle, la déformation élastique qui subsistait liée à la présence de ces régions cubiques désordonnées est partiellement relaxée. Dans le cas des couches irradiées à 4 MeV, le substrat est en partie recristallisé, ce qui semble générer des contraintes de traction avec la couche, induisant une déformation légèrement négative dans la direction normale à la surface. Ceci témoigne encore de l'importance du substrat et de son état sur la réponse de l'oxyde.

Ces résultats nous apportent également des informations sur l'état des couches avant recuit et sur le processus de germination de la phase monoclinique. En effet, des couches faiblement irradiées, qui ne présentent pas un désordre de 100 % ni de pics de diffraction caractéristiques de la phase B avant recuit, font apparaître après traitement thermique des réflexions en incidence rasante correspondant à cette phase B. Ce résultat indique clairement que des germes de la phase monoclinique, vraisemblablement sous forme de nano-régions cubiques très désordonnées et instables, sont présents dès la première étape de transformation. Ceci n'est pas incompatible avec le processus de germination de la phase monoclinique invoqué par [GAB 13] et [TRA 15] et repris dans ce travail ; l'énergie thermique apportée lors du recuit semble simplement faciliter le mécanisme. Néanmoins, ces données apportent une preuve supplémentaire que la phase B résulte de l'instabilité d'une phase C très désordonnée.

Pour finir, il est intéressant de noter qu'en dessous de 1000 °C, la forme C est la phase thermodynamiquement stable pour  $Gd_2O_3$ [HAI 94] ; il n'est donc pas surprenant que le recuit induise une restauration des zones cubiques (à condition que l'énergie apportée soit

suffisante à la mobilité des défauts, ce qui semble être le cas ici). En revanche, le fait que la phase B se maintienne à 800 °C indique qu'elle est métastable et que la transformation semble irréversible. D'ailleurs, le traitement thermique a pour effet d'induire une recristallisation et non sa disparition au profit de la phase cubique. Il est probable qu'un facteur cinétique soit en jeu pour expliquer cette stabilité. En effet, le retour à la structure cubique nécessite que des domaines désordonnés, désorientés et de taille nanométrique se réarrangent en une structure différente, ce qui peut nécessiter des temps de recuit élevés (surtout à la température ici testée, relativement en-dessous de la température de transition).



## 4 Conclusions

L'objectif principal de ce travail de thèse était de commencer une étude systématique du comportement d'oxydes de terres rares, sous formes de couches minces épitaxiées, sous irradiation aux ions lourds de basse énergie (c'est-à-dire dans un domaine où le ralentissement nucléaire est prédominant). Dans l'étude ici présentée, nous nous sommes attachés à regarder l'influence de paramètres intrinsèques au matériau au travers de la composition chimique de l'oxyde ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  vs  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) mais nous avons également cherché à déterminer l'influence de caractéristiques extrinsèques, comme l'épaisseur de la couche épitaxiée ou le niveau d'endommagement du substrat lors des irradiations. Pour mener à bien ce travail, nous avons mis en œuvre trois techniques de caractérisation complémentaires, la rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS/C), la diffraction des rayons X (DRX) dans différentes géométries et la spectroscopie Raman. Les principaux résultats sont indiqués ci-après.

Concernant l'effet de la composition, le résultat marquant de cette étude est que l'oxyde d'erbium ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) est stable sous irradiation aux ions lourds de basse énergie (ions Au de 4 MeV), seul un faible endommagement, inférieur à 15 %, étant observé après irradiation à une fluence de  $68 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , alors que  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  subit une transformation de phase de cubique (C) à monoclinique (B). Cette transformation est observée quelle que soit l'épaisseur des couches, 130 ou 400 nm et est indépendamment du niveau d'endommagement du substrat de Si (modifié en diminuant l'énergie des ions Au de 4 MeV à 1 MeV).

Les résultats disponibles dans la littérature suggéraient que cette transition de phase pouvait être attendue puisqu'elle avait été observée dans de nombreuses conditions d'irradiation ; cela étant, seuls des échantillons polycristallins ou des films minces texturés (non épitaxiés) avaient été étudiés. Ce travail montre que les couches minces épitaxiées subissent également la transition C à B. Par ailleurs, un résultat important et surprenant a été obtenu : alors que l'énergie totale déposée est constante sur l'épaisseur des couches, la transition s'initie à leur surface, dans tous les cas testés (différentes épaisseurs et énergies d'irradiation). Ceci est en contradiction avec des études précédentes qui semblaient montrer une corrélation entre dépôt d'énergie et modification structurale. Pour expliquer la dépendance en profondeur du phénomène de transformation de phase, il convient, en plus de la création de défauts d'irradiation, d'invoquer un phénomène de migration et d'accumulation de ces défauts à la surface (et, *a priori* aussi, vers l'interface). Plusieurs forces motrices pouvant intervenir pour donner lieu à cette forte migration ont été proposées, comme un effet mécanique du substrat ou une diffusion induite par effet électrique due à la part électronique du dépôt d'énergie.

La transition de phase se produit, pour les couches irradiées sur toute leur épaisseur, en plusieurs étapes dont le nombre dépend de la zone en profondeur considérée. Les données combinées de RBS/C, DRX et Raman permettent de proposer un scénario du processus de cette transition de phase. Comme dans  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , l'irradiation conduit d'abord dans  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  à la création de défauts ponctuels ou petits amas de défauts. Ceci donne lieu à une déformation élastique qui est rapidement relaxée, vraisemblablement du fait de l'amorphisation du substrat, les deux phénomènes intervenant en même temps. Dans  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , il semble se produire une compétition entre création et recombinaison des défauts, limitant très rapidement le taux d'endommagement. En revanche, dans  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , ces défauts migrent, notamment vers la surface, et s'agglomèrent pour former des défauts étendus, vraisemblablement des boucles de dislocations d'oxygène si l'on se réfère aux résultats de la littérature. La croissance et l'augmentation de densité de ces défauts étendus induit une fragmentation du cristal, c'est-à-dire la formation de nanocristaux qui demeurent cubiques mais fortement désordonnés ; la relaxation de ce système se produit par réarrangement de ces boucles pour donner la structure monoclinique. La phase monoclinique se forme donc via un processus de nucléation hétérogène de nanodomains (de l'ordre de 25 nm). Ces domaines n'ont pas de relation cristallographique privilégiée avec la matrice cubique originelle, mais un degré de texture marqué est noté; ceci est peut-être dû au caractère monocristallin (épitaxial) des couches à l'état initial. Fait remarquable : une zone quasi exempte de défauts est observée à l'arrière de cette zone de surface où se produit la transition. Cette zone déplétée est progressivement consommée par la phase monoclinique qui progresse vers l'interface avec le Si à mesure que la fluence d'ions augmente. Parallèlement, et avant d'être transformée en phase monoclinique, l'interface est le siège de l'agglomération de défauts étendus certainement favorisée par la présence de défauts intrinsèques mais ne conduisant pas à une phase amorphe (comme ce qui est observé dans d'autres matériaux de structure fluorine ou dérivée).

Dans le cas particulier des irradiations avec des ions Au (de 1 MeV) où toute la couche n'est pas irradiée et pour lesquelles les ions or s'implantent dans la couche, quelques différences ont été notées par rapport aux irradiations où toute l'épaisseur de la couche est irradiée. Comme le substrat de Si ne s'amorphise pas, il n'y a pas de relaxation partielle de la déformation élastique. Un pic d'endommagement est observé au niveau de la zone où s'implantent les ions or : il est possible que ces impuretés ralentissent voire bloquent la migration des défauts. Néanmoins, une transition de phase C à B est également observée dans ces conditions et celle-ci s'initie aussi à la surface, alors que le dépôt d'énergie est constant sur les 100 premiers nanomètres. En comparant les cinétiques de transformation à 1 et 4 MeV, il apparaît que la transition de phase requiert des doses d'irradiation plus élevées (~30 % en fluence ou ~50 % en dpa) avec des ions de 1 MeV. Ceci peut être expliqué par une source de défauts plus limitée du fait de la plus faible épaisseur irradiée et du blocage des défauts par les impuretés (ions Au) ; un effet moindre du ralentissement électronique sur l'éventuelle mobilité induite des défauts chargés n'est pas à exclure.

Les effets du traitement thermique apparaissent qualitativement similaires pour les deux énergies d'irradiation, mais quantitativement plus importants dans les couches irradiées à 4 MeV. Ces effets sont de deux types : une recristallisation de la phase monoclinique, avec une légère croissance des «nanograins» et une restauration partielle de la structure cubique, c'est-à-dire qu'une partie des défauts d'irradiation est éliminée. Ces évolutions sont particulièrement visibles à l'interface entre les régions monocliniques et les régions cubiques et à l'interface oxyde/substrat. Pour finir, ces traitements thermiques ont révélé la présence, dès la première étape de transformation (avant que le désordre n'atteigne 100 % en RBS/C), de germes de la phase monoclinique vraisemblablement sous forme de nano-régions cubiques très désordonnées et instables. Ce résultat est une preuve supplémentaire que la phase B résulte de l'instabilité d'une phase C très désordonnée.

En conclusion, ce travail a permis d'apporter de nouvelles preuves de la différence de comportement entre deux oxydes de terres rares sous irradiation dans le domaine des basses énergies et également de confirmer que certains d'entre eux subissent une transition de phase, notamment de cubique à monoclinique comme dans le cas de  $Gd_2O_3$ . Il faut cependant noter que ces résultats ont été obtenus sur des matériaux atypiques - couches minces épitaxiées -, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'alors. En outre, ces couches épitaxiées s'apparentant à des échantillons monocristallins, des techniques de caractérisation telles que la canalisation par faisceau d'ions et la diffraction en haute résolution ont pu être mises en œuvre, permettant d'obtenir des profils en profondeur d'endommagement et des cinétiques d'accumulation de désordre et de déformation. Là encore, de tels résultats n'existaient pas dans la littérature (ou plus précisément, pas de façon aussi complète).



## 5 Perspectives

Ce travail ouvre la voie à de nombreuses expériences supplémentaires afin de mieux comprendre le comportement sous irradiation des deux oxydes étudiés.

Tout d'abord, il serait utile de procéder à des irradiations à plus haute fluence des couches de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  pour voir si la structure cubique se maintient (car dans des pastilles frittées, une transition de phase finit par se produire). Ensuite, il faudrait procéder à des irradiations à basse température des couches de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  afin de limiter la migration des défauts, pour voir si la transition se produit toujours à la surface (les données de la littérature indiquent que la transition aura lieu, mais à des fluences plus élevées). Une autre façon d'éprouver les hypothèses pour expliquer que la transition s'initie à la surface et pour montrer qu'il n'y a pas de corrélation entre le dépôt d'énergie et la profondeur de démarrage de la transition pourrait être de faire varier la localisation du dépôt d'énergie : en surface (comme ici réalisé avec les ions de 1 MeV), en milieu de couche et à l'interface avec le Si. Ces expériences permettraient éventuellement aussi de contrôler les épaisseurs des différentes phases et peut-être même de faire des multicouches de phases C et B si l'on procède à des irradiations à plusieurs énergies sur une même couche. Afin de tester la stabilité des phases cubiques et monocliniques qui coexistent dans une certaine gamme de fluences, il faudrait procéder à des recuits à une température plus proche de la température de transition de phase (1000 °C) et sur des temps plus longs. Pour terminer, pour examiner les propriétés optiques de ces matériaux, il serait intéressant de doper les couches minces, notamment avec des ions Eu.



## 6 Annexes

### 6.1 Annexe 1 : L'irradiation avec des ions de basse énergie : SCALP

La plateforme SCALP (Synthèse et Caractérisation par des ions Accélérés pour la recherche Pluridisciplinaire) (Fig. 69) est constituée d'un Tandem/Van de Graff de 2 MV (ARAMIS) et d'un implanteur d'ions de 190 kV (IRMA), chacun pouvant être couplé à un microscope électronique en transmission (MET). SCALP comprend aussi un séparateur électromagnétique d'isotopes (SIDONIE) qui permet de réaliser des dépôts d'isotopes avec une très grande pureté.

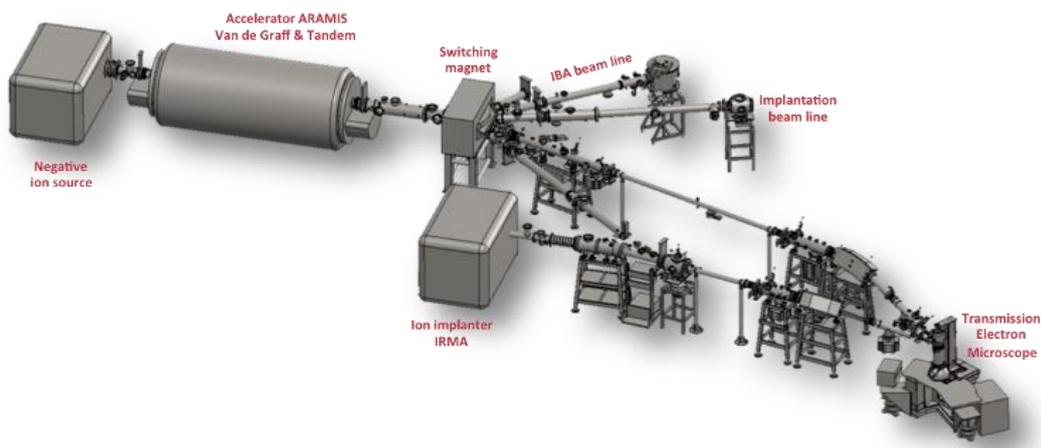


Figure 69 : Représentation de l'installation SCALP avec la ligne d'implantation d'ions (ARAMIS), la ligne d'implantation d'ions de basse énergie (IRMA), la ligne destinée à la caractérisation d'échantillons par RBS/C et équipée d'un porte-échantillon goniométrique piloté par ordinateur et la ligne reliée à un microscope électronique en transmission d'une tension de 200 kV pour des irradiations et caractérisations TEM in situ.

Afin d'étudier spécifiquement les défauts créés par les processus élastiques, nous avons irradié les couches minces d'oxydes de terres rares avec des ions de relativement faible énergie délivrés par l'accélérateur ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, la Microanalyse et l'Implantation dans les Solides) de la plate-forme SCALP à Orsay. ARAMIS est un accélérateur de tension nominale 2 MV, qui peut fonctionner selon deux modes :

– le mode Tandem utilise une source d'ions négatifs à pulvérisation qui permet d'obtenir de forts courants à une énergie de 150 keV. Ces ions négatifs sont injectés dans l'accélérateur où ils subissent une première accélération. Dans la partie centrale, les ions collisionnent avec un gaz d'azote qui les épluche de leurs électrons et change le signe de leur charge. Les ions sont alors dotés d'une charge  $+n$  et subissent une seconde accélération avant d'être déviés dans une des lignes de faisceau.

– le mode Van de Graaff utilise une source d'ions positifs de type Penning, située dans la partie haute tension de l'accélérateur. Des faisceaux d'hydrogène, d'hélium, d'azote et d'oxygène sont essentiellement produits à l'aide de cette source. Les ions sont accélérés par répulsion électrostatique, puis triés en fonction de leur masse et de leur charge à l'aide d'un aimant situé à la sortie du tube accélérateur.

Le mode Van de Graaff est utilisé pour réaliser des expériences de caractérisation par la technique de RBS en mode canalisation et le mode Tandem pour effectuer des irradiations dans les solides. Il est à noter que, pour toutes les irradiations, la densité de courant limite était  $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , afin de ne pas échauffer les échantillons. De plus, un circuit d'eau réfrigérante a été employé pour maintenir les échantillons à une température proche de la température ambiante pendant l'irradiation.

## Bibliographie

[ADA 98] G. Adachi and Imanaka. The binary rare earth oxide. Chem. Rev. 98 (4), 1479-1514 (1998).

[ALD 79] P. Aldebert, J. P. Traverse. Neutron Diffraction Study of the High-Temperature Structures of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mater. Res. 3, 303-23 (1979).

[ANT 09] B. Antic, A. Kremenovic, I. Draganic, Ph. Colombar, D. Vasiljevic-Radovic, J. Blanusa, M. Tadic, M. Mitric. Effects of O<sub>2</sub><sup>+</sup> ions beam irradiation on crystal structure of rare earth sesquioxides. App. Surface Sci. 255, 17, (2009).

[BIL 16] S. BILGEN. Influence of composition on phase transformations induced by ion irradiation in rare earth sesquioxides, (2009).

[BRA 68] G. Brauer. Prog. Sci. Technol. Rare Earths. 3, 343 (1968).

[CAM 93] S. U. Campisano, S. Coffa, V. Raineri, F. Priolo, and E. Rimini. Mechanisms of amorphization in ion implanted crystalline silicon. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B 80–81, 514 (1993).

[CAS 08] P. Castrillo, R. Pinacho, M. Jaraiz, J. E. Rubio, and J. Singer, Mater. Sci. Eng. B 154–155, 260 (2008).

[Choi 11] S. Choi, B.-Y. Park, T. Ahn, J. Y. Kim, Ch. S. Hong, M. H. Yi, H.-K. Jung, "Color emission and dielectric properties of Eu-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate oxide thin films", Thin Solid Films 519 (2011) 3272]

[CZE 06] M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel and O. Kirfel, "Impact of oxygen supply during growth on the electrical properties of crystalline Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on Si(001)", Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 152905-1 – 152905-3.

[DAR 14] R. Dargis, A. Clark, F. E. Arkun, T. Grinys, R. Tomasiunas, A. O'Hara, and A. A. Demkov. Monolithic integration of rare-earth oxides and semiconductors for on-silicon technology. J. Vac. Sci. Technol. A 32, 041506 (2014).

[DARI 14] P. Dario Optimisation de l'utilisation du gadolinium comme poison consommable dans le combustible nucléaire : Vers un REP sans bore. PhD thesis, université d'Aix-Marseille, 2014.

[DEB 11] A. Debelle, A. Boulle, F. Garrido, L. Thomé. Strain and stress build-up in He-implanted Uo<sub>2</sub> single crystals : an X-ray diffraction study. J. Mater Sci. 46, 4683-4689 (2011).

[DEB 12] A. Debelle, M. Backman, L. Thomé, W. J. Weber, M. Toulemonde, S. Mylonas, A. Boulle, O. H. Pakarinen, N. Juslin, F. Djurabekova, K. Nordlund, F. Garrido, and D. Chaussende. Combined experimental and computational study of the recrystallisation process by electronicinteraction of swift heavy ions with silicon carbide crystals. 86, 2012.

[DEB 14] A. Debelle, J. Channagiri, L. Thome, B. Decamps, A. Boulle, S. Moll, F. Garrido, M. Behar and J. Jagielski. Comprehensive study of the effect of the irradiation temperature on the behavior of cubic zirconia. J. App. Phy. 115, 183504 (2014).

[DOO 85] Doolittle, I.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. Nucl. Instrum. Methods B 9, (1985) 344-351.

[EYR 66] L Eyring and N. C. Baenziger. On the Structure and Related Properties of the Oxides of Praseodymium. Journal of Applied Physics, 33 (1), 428 (1962).

[FOEX 66] M.FOEX andJ-P Traverse. Crystalline transformation induced by high temperatures in rare erth sesquioxides. Comt. Rend. Ser. C, 262, 636(1966)

[GAB 12] R.J. Gaboriaud, B. Lacroix, F. Paumier. Ion irradiation-induced phase transformations in bixbyite-fluorite related oxides The role of dislocation loop nucleation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 277, 18-20 (2012).

[GAB 13] R.J. Gaboriaud, F. Paumier, M. Jublot, B. Lacroix. Ion irradiation-induced phase transformation mechanisms in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 311, 86-92 (2013).

[GAB 13]<sup>2</sup> R.J. Gaboriaud, M. Jublot, F. Paumier, B. Lacroix. Phase transformations in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films under swift Xe ions irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 310, 6-9 (2013).

[GAB 14] R.J. Gaboriaud, F. Paumier, B. Lacroix. Ion irradiation-induced diffusion in bixbyite-fluorite related oxides Dislocations and phase transformation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 327, 44-46(2014).

[GIB 62] J.F. GibbonsIon implantation in semiconductors—*Part II: Damage production and annealing*. IEEE 60, 1062 (1972).

[GOL 25] V. M.Goldschmidt, F.Ulrich and T. Barth T. Geochemical Distribution of the Elements: IV Crystal Structure of Oxides of the Rare Earth Metals.Mat. Naturv. K1. 5, (1925).

[GOS 07] D. GOSSET, P. HERTER. Matériaux absorbants neutroniques pour le pilotage des réacteurs. *Technique de l'ingénieur* (2007).

[GRA 12] D. A. Grave, Z. R. Hughes, J. A. Robinson, Th. P. Medill, M. J. Hollander, A. L. Stump, M. Labella, X. Weng, and D. E. Wolfe . Process–structure–property relations of micron thick  $Gd_2O_3$  films deposited by reactive electron-beam physical vapor deposition (EB-PVD). *Surf. Coat. Technol.* 206, 3094 (2012).

[HAI 94] R. G. Haire and Eyring. Comparisons of the binary oxides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 18, 413–505 (1994)

[HEM 97] S. Hémon, V. Chailley, E. Dooryhte, C. Dufour, F. Gourbilleau, F. Levesque, E. Paumier. Phase transformation of polycrystalline  $Y_2O_3$  under irradiation with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 122, 563-565 (1997).

[KIN 55] Kinchin, G.H., R.S. Pease (1955), "The displacement of atoms in solids by radiation", *Rep. Prog. Phys.*, 18 1-51.]

[KIN 55]<sup>2</sup> G.H. Kinchin, R.S. Pease, *Reports on Progress in Physics*, 1955, 18, 1-51.

[KIT 09] L Kittiratanawasin, Roger Smith, B P Uberuaga and K E Sickafus. Radiation damage and evolution of radiation-induced defects in  $Er_2O_3$  bixbyite *Journal of Physics: Condensed Matter* 21. 11 (2009).

[HOI 63] A. L'Hoir. Processus de création de défauts sous irradiation. Cours, Ecole « Comprendre et utiliser les irradiations », La Londe les Maures, 1999 ; J. Lindhard and M. Scharff. *Physical Review*, 124, 1961; J. Lindhard and M. Scharff, and H.E. Schiott. Range concept and heavy ion range. *KGL. Danske Videnskab Mat-fys Medd*, 33(14), 1963].

[IVA 07] I. Ivan , S. Kokenyesi , and A. Csik. ION IRRADIATION INDUCED CRYSTALLIZATION IN AMORPHOUS SELENIUM FILMS . *Chalcogen. Lett.* Vol. 4, No. 10, October 2007, p. 115 – 118.

[JAG 09] J. Jagielski and L. Thomé. Damage accumulation in ion-irradiated ceramics. *Vacuum*, 81(10), 2007., [J. Jagielski and L. Thomé. Mutli-step damage accumulation in irradiated crystals. *Applied Physics A*, 2009.

[JUB 07] M. Jublot, F. Paumier, F. Pailloux, B. Lacroix, E. Leau, P. Guérin, M. Marteau, M. Jaouen, R.J. Gaboriaud, D. Imhoff. Yttrium oxide thin films Influence of the oxygen vacancy network organization on the microstructure. *Thin Solid Films.* 515, 6385-639 (2007).

[LAN 01] D. Landheer, J. A. Gupta, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. J. Graham, K.-C. Yang, Z.-H. Lu, and W. N. Lennard, "Characterization of  $Gd_2O_3$  Films Deposited on Si(100) by Electron-Beam Evaporation", *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) G29-G.

[LAN 09] M. Lang , F. Zhang , J. Zhang , J. Wang , B. Schuster , Ch. Trautmann , R. Neumann , U. Becker , and R. C. Ewing. Nanoscale manipulation of the properties of solids at high pressure with relativistic heavy ions. *Nat. Mater.* 8, 793 (2009).

[LAR 11] L. A. Larson, J. M. Williams, and M. I. Current. Ion Implantation for Semiconductor Doping and Materials Modification. *Rev. Accel. Sci. Tech.* 4, 11 (2011).

[LIN 61] J. Lindhard and M. Scharff. Energy Dissipation by Ions in the keV Region. *Phys. Rev.* 124,128(1961).

[LOC 06] J.-P. Locquet, C. Marchiori, M. Sousa, J. Fompeyrine and J. W. Seo, "High-K dielectrics for the gate stack", *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 051610-1 – 051610-14.

[MAT 05] M. Martin, "Diffusion in oxides" in *Diffusion in Condensed Matter*, edited by P. Heitjans and J. Karger (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005).

[MOLL 07] A. Molle, C. Wiemer, Md. N. K. Bhuiyan, G. Tallarida, M. Fanciulli, G. Pavia. Cubic-to monoclinic phase transition during the epitaxial growth of crystalline Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Ge(001) substrates", *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 193511

[MOL 09] S. Moll, L. Thomé, G. Sattonnay, A. Debelle, F. Garrido, L. Vincent. Multistep damage evolution process in cubic zirconia irradiated with MeV ions. *J. Applied Physics.* 106, 7 (2009).

[MOL 09]<sup>2</sup> S. Moll, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, (2009).

[MOW 05] L. Nowicki, A. Turos, R. Ratajczak, A. Stonert, and F. Garrido. Modern analysis of ion channeling data by monte carlo simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240(1-2), 2005.

[NGU 14] T.H. Nguyen, F. Garrido, A. Debelle, S. Mylonas, L. Nowicki, L. Thomé, J. Bourçois and J. Moeyaert. Radiation damage in urania crystals implanted with low-energy ions. *Nucl. Instr. Meth. B* 326 (2014) 264.

[NOR 04] D. P. Norton, "Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials", *Materials Science and Engineering R* 43 (2004) 139-247.

[NOW 05] L. Nowicki, A. Turos, R. Ratajczak, A. Stonert and F. Garrido. Modern analysis of ion channeling data by monte carlo simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240(1-2), 2005.

[PAN 11] B. Panigrahy , M. Aslam , and D. Bahadur. Controlled optical and magnetic properties of ZnO nanorods by Ar ion irradiation. *Appl. Phys. Lett.* 98, 183109 (2011).

[PEL 15] S. Pellegrino, J-P. Crocombette, A. Debelle, T. Jourdan, P. Trocellier, L. Thomé. Multi-scale simulation of the experimental response of ion-irradiated zirconium carbide: Role of interstitial clustering. *Acta Materialia*, 102 (2015) 79-87.

[ROB 00] J. Robertson, "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices", *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 1785-179.

[SAT 10] G. Sattonnay , S. Moll , L. Thomé , C. Decorse , C. Legros , P. Simon , J. Jagielski , I. Jozwik , and I. Monnet. Phase transformations induced by high electronic excitation in ion-irradiated  $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$  pyrochlores. *J. Appl. Phys.* 108, 103512 (2010).

[SAT 12] G.Sattonnay, C.Grygiel, C . Grygiel, I. Monnet, C. Legros, M.Herbst-Ghysel, L. Thome. Phenomenological model for the formation of heterogeneous tracks in pyrochlores irradiated with swift heavy ions, 60(22-34), 2012.

[SAT 16] G. Sattonnay, S. Bilgen, L. Thome, C. Grygiel, I. Monnet, O. Plantevin, C. Huet, S. Miro and P. Somon. Structural and microstructural tailoring of rare earth sesquioxides by swift heavy ion irradiation. *Physica status solidi (b)*. 253, 11 (2016).

[SHA 1976] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 751 (1976).

[SHE 14] P. Shekhter , A. R. Chaudhuri , A. Laha , S. Yehezkel , A. Shriki , H. J. Osten , and M. Eizenberg. The influence of carbon doping on the performance of  $Gd_2O_3$  as high-k gate dielectric. *Appl. Phys. Lett.* 105, 262901 (2014).

[SIM] [www.simnra.com](http://www.simnra.com)

[SIM 13] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. Le Caer, J.-F. Bérard. Grazing incidence X-ray diffraction for the study of polycrystalline layers. *Th. Sol. Films* 530 (2013) 9.

[TAN 04] M. Tang, J.A. Valdez, P. Lu, G.E. Gosnell, C.J. Wetteland and K.E. Sickafus. A cubic-to-monoclinic structural transformation in the sesquioxide  $Dy_2O_3$  induced by ion irradiation. *Journal of nuclear materials*. 328, 1, 71–76 (2004).

[TAN 06] M. Tang P. Lu J. A. Valdez and K. E. Sickafus. Ion-irradiation-induced phase transformation in rare earth sesquioxides ( $Dy_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3$ ). *J. Appl. Phys.* 99, 063514 (2006).

[TAN 06]<sup>2</sup> M. Tang P. Lu J. A. Valdez and K. E. Sickafus. Heavy ion irradiation effects in the rare-earth sesquioxide  $Dy_2O_3$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 250, 1, 142-147 (2006)

[TAN 06]<sup>3</sup> M. Tang P. Lu J. A. Valdez and K. E. Sickafus. Heavy ion irradiation-induced phase transformation in polycrystalline Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Philosophical Magazine*. 86, 11, 1597–1613 (2006).

[TAN 07] M. Tang P. Lu J. A. Valdez and K. E. Sickafus. Irradiation-Induced Order-to- Disorder Phase Transformation at Different Temperatures in Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Radiation Effects in Materials* 59, 4, 36–39 (2007).

[TAN 07]<sup>2</sup> M. Tang P. Lu J. A. Valdez and K. E. Sickafus. Order-disorder phase transformation in ion-irradiated rare earth sesquioxide. *Physica status solidi*. 4,3,1171-1174 (2007).

[TRA 15] C.L. Tracy, M. Lang, F. Zhang, C. Trautmann. Phase transformation in Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials irradiated with swift heavy ions. *Physical Review B*. 92, 174101 (2015).

[TES 94] J. R. Tesmer, M. Nastasi, J. C. Barbour, C. J. Maggiore, and J. W. Mayer. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society, Pittsburgh, 1994. 48.

[TOH 04] K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Kakuta. Infrared luminescence of rare earth oxide materials. *The International Society for Optical Engineering* (2004).

[TOU 92] M. Toulemonde, C. Dufour and E. Paumier. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Physical Review B* 46 (1992) 14362-14369

[UBA 08] A. Ubaldini, M. M. Carnasciali. Raman characterisation of power of cubic Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Re=Nd, Gd, Dy, Tm, and Tu), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 374–378.

[WAR 61] C. M. Wensrnw, and R. Rov. *Crystal chemistry of rare earth sesquioxides, aluminates, and silicates*. Progress in the Science and Technology of the Rare Earths. Vol. 1, ed. by Leroy Eyring, Pergamon Press, New York,203-221. (1961)

[WEB 98] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater Res*. 13 (1998) 1434-1484.

[WEB 00] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater Res*. 13 (1998) 1434-1484 ; W.J. Weber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 166-167 (2000) 98-106.

[WEB 15] W. J. Weber, D. M. Duffy, L. Thome, and Y. Zhang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*. 19, 1 (2015).

[WIL 00] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, "Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics", J. Appl. Phys. 87 (2000) 484-492.

[ZIE 00] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, D.J. Marwick, SRIM-2000 The Stopping and Range of Ions in Matters, IBM Corporation, New York.

[ZIN 02] S. J. Zinkle, V. A. Skuratov, and D. T. Hoelzer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 191, 758 (2002).

[ZINK 07] M. ZinkeVich. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. Progress in Materials Science, 52(4), 597-647, (2007).



## Résumé

L'objectif principal de ce travail de thèse était de commencer une étude systématique du comportement d'oxydes de terres rares (OTR),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , sous irradiation aux ions lourds de basse énergie (c'est-à-dire dans un domaine où le ralentissement nucléaire est prédominant). En effet, les OTR présentent de nombreux aspects qui en font des matériaux d'intérêt d'étude fondamentale et appliquée, notamment dans les domaines de la microélectronique ou de l'énergie nucléaire. L'originalité du travail résidait dans la nature des matériaux, ici sous forme de couches minces épitaxiées de très haute qualité. Pour mener à bien ce travail, nous avons mis en œuvre trois techniques de caractérisation complémentaires, la rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS/C), la diffraction des rayons X (DRX) dans différentes géométries et la spectroscopie Raman.

Un des résultats marquant de cette étude est que l'oxyde d'erbium ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) est stable sous irradiation aux ions lourds de basse énergie et seul un faible endommagement, inférieur à 15 %, est observé après irradiation à une fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , alors que  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  subit une transformation de phase de cubique (C) à monoclinique (B). Cette transformation est observée quelle que soit l'épaisseur des couches, 130 ou 400 nm et indépendamment du niveau d'endommagement du substrat de Si. Les résultats disponibles dans la littérature suggéraient que cette transition de phase pouvait être attendue puisqu'elle avait été observée dans de nombreuses conditions d'irradiation ; cela étant, seuls des échantillons polycristallins ou des films minces texturés (non épitaxiés) avaient été étudiés. Ce travail montre que les couches minces épitaxiées subissent également la transition C à B. Par ailleurs, un autre résultat important et surprenant a été obtenu : alors que l'énergie totale déposée est constante sur l'épaisseur des couches, la transition s'initie à leur surface, dans tous les cas testés (différentes épaisseurs et énergies d'irradiation). Ceci est en contradiction avec des études précédentes qui semblaient montrer une corrélation entre dépôt d'énergie et modification structurale. Pour expliquer la dépendance en profondeur du phénomène de transformation de phase, il convient, en plus de la création de défauts d'irradiation, d'invoquer un phénomène de migration et d'accumulation de ces défauts à la surface (et, *a priori* aussi, vers l'interface).



**Titre : Évolution microstructurale et transition de phase induites par faisceaux d'ions dans des couches minces épitaxiées d'oxydes de terres rares**

**Mots clés : Irradiation, oxydes de terres rares, couches minces épitaxiées**

Après dopage, les oxydes de terres rares peuvent acquérir des propriétés optiques intéressantes pour les dispositifs d'optoélectronique du futur. Ces matériaux peuvent aussi être utilisés comme absorbant neutronique dans les réacteurs nucléaires. Que ce soit pendant le processus de dopage ou en réacteur, ces oxydes sont soumis à des conditions d'irradiation aux ions intenses. Il est alors important de comprendre leur comportement dans cet environnement extrême. C'est l'objectif de cette thèse durant laquelle a été menée une étude fondamentale de matériaux modèles

(couches épitaxiées assimilables à des monocristaux) sous irradiation ionique. Les principaux résultats montrent qu'un changement de phase, de cubique à monoclinique, se produit sous irradiation. Cette transition, qui n'est pas directement pilotée par l'énergie déposée par les ions, a lieu en plusieurs étapes liées à des évolutions microstructurales distinctes. Enfin, la composition joue un rôle sur le changement de structure, l'oxyde de Gadolinium étant plus rapidement transformé que l'oxyde d'Erbium.

**Titlze : : Microstructural evolution and phase transition induced by ion beams in epitaxial thin layers of rare earth oxides**

**Keywords : Irradiation, rare earth oxides, epitaxial thin layers**

After doping, the rare earth oxides can acquire interesting optical properties for the optoelectronic devices of the future. These materials can also be used as neutron absorbers in nuclear reactors. Whether during the doping process or in the reactor, these oxides are subjected to irradiation conditions with intense ions. It is important to understand their behavior in this extreme environment. This is the objective of this thesis during which a fundamental study of model materials (epitaxial layers assimilable to single crystals)

under ionic irradiation was conducted. The main results show that a phase change, from cubic to monoclinic, occurs under irradiation. This transition, which is not directly driven by the energy deposited by the ions, takes place in several stages linked to distinct microstructural evolutions. Finally, the composition plays a role in the change of structure, gadolinium oxide being more rapidly transformed than Erbium oxide.