



HAL
open science

Étude par simulations numériques des propriétés physiques et des premiers stades de formation des bulles d'hélium dans le silicium

Julien Dérès

► **To cite this version:**

Julien Dérès. Étude par simulations numériques des propriétés physiques et des premiers stades de formation des bulles d'hélium dans le silicium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Poitiers, 2018. Français. NNT : 2018POIT2324 . tel-02044198

HAL Id: tel-02044198

<https://theses.hal.science/tel-02044198>

Submitted on 21 Feb 2019

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.



THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

École Doctorale : SIMMEA

Domaine de recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

Présentée par

Julien DÉRÈS

**Étude par simulations numériques des propriétés physiques
et des premiers stades de formation des bulles d'hélium
dans le silicium**

Directeurs de thèse : **Laurent PIZZAGALLI** et **Marie-Laure DAVID**

Soutenue le 18 décembre 2018

JURY

M. BERTOLUS	Ingénieure chercheuse, CEA Cadarache	<i>Rapportrice</i>
A. GENTILS	Chargée de recherche, CSNSM Université Paris-Saclay	<i>Rapportrice</i>
T. JOURDAN	Ingénieur chercheur, CEA Saclay	<i>Examineur</i>
S. BROCHARD	Professeure, Institut P', Université de Poitiers	<i>Examinatrice</i>
J.-F. BARBOT	Professeur, Institut P', Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
L. PIZZAGALLI	Directeur de recherche CNRS, Institut P'	<i>Examineur</i>

Remerciements

Je remercie tout d'abord Aurélie Gentils et Marjorie Bertolus d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. Les questions et discussions pertinentes lors de la soutenance ont montré l'intérêt porté à mes travaux. Je remercie également Thomas Jourdan, Sandrine Brochard et Jean-François Barbot (qui a presque tout lu!) pour avoir évalué le manuscrit et apporté des perspectives intéressantes à ce travail.

Je remercie très chaleureusement mes encadrants de thèse Laurent Pizzagalli et Marie-Laure David, qui forment une équipe très complémentaire et avec qui j'ai beaucoup appris. Laurent, tu m'as apporté ta grande (et c'est le cas de le dire) connaissance scientifique. J'ai également beaucoup apprécié ta positivité quant aux résultats trouvés et d'une manière générale ta pédagogie, ta disponibilité et ta bonne humeur. Même si tu m'as beaucoup appris d'un point de vue des techniques de simulation et d'analyse, je retiendrai particulièrement les très riches discussions très axées sur la physique. Marie-Laure, les discussions d'équipe n'auraient jamais été aussi constructives sans ta présence et ta vision "expérimentale". Ton air dubitatif lors de ces réunions nous faisait très vite comprendre que nos idées de simulation s'éloignaient d'un système comparable à l'expérience. Je peux également louer ta disponibilité et tes remarques pertinentes sur les corrections à apporter dans le manuscrit. Merci également de m'avoir apporté ton "stress communicatif" à des moments où il me fallait bien un bon coup de pression!

Je remercie encore Thomas Jourdan cette fois-ci en tant que troisième encadrant offi-

cieux pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa grande aide dans la construction du modèle pour la dynamique d'amas. J'ai également beaucoup appris pendant ces quelques temps au CEA.

Je remercie également tous les doctorants, anciens doctorants, post-doctorants, anciens post-doctorants ou permanents pour avoir fait de cette thèse une aventure humaine beaucoup plus agréable! Une attention particulière pour mes collègues de bureau Nico, Flo et Max qui m'ont supporté et supporté (je ne dis pas dans quel ordre) pendant ces 3 années. Nico, merci pour tes histoires toujours plus improbables (et parfois interminables) et ta répartie (cinglante et à retardement), le tout l'après-midi bien évidemment! Max, merci pour ta bonne humeur et pour toutes les discussions philosophiques ou rigolades qu'on a pu avoir. Flo, ma formation de thèse n'aurait pas été aussi complète sans toi, puisque j'ai également dû endosser les rôles de secrétaire et d'interprète. Tu es finalement le seul à avoir réussi à me supporter pendant 3 ans, merci pour ta bienveillance pendant tout ce temps. Merci également à Romu, mon papy-partenaire (coinche, pétanque)!

Je remercie les collègues enseignants avec qui j'ai pu découvrir le monde de l'enseignement, en particulier Patrick Chartier grâce à qui mes premières expériences dans l'enseignement ont été largement facilitées par son travail en amont et sa disponibilité.

Merci également aux techniciens/ingénieurs avec qui j'ai pu partager un peu de bon temps ou qui ont pu m'aider durant ma thèse. Merci à Marie-No qui répare les boulettes informatiques des novices que nous sommes et notamment de réparer lorsque l'impression sort des lignes noires, puis n'imprime qu'en recto! Merci à Kévin (alias Kéké) qui, contre toute attente, ne faisait pas partie de mon bureau mais qui était le premier à l'affût d'une session ouverte! Merci à Fabrice (alias Fafa), notre voisin de bureau pour avoir supporté nos rires/cris/tentatives de chant pendant ces années. Merci également pour l'amour (vache et réciproque) que tu nous as porté.

Je remercie Jean-Brice Meyer, enseignant de physique au lycée, pour avoir transmis sa passion pour la recherche en physique. C'est en grande partie grâce (ou à cause...) de toi que j'en suis là aujourd'hui. Merci de continuer à promouvoir la recherche scientifique et d'être le premier recruteur de jeunes chercheurs.

Je remercie ma famille qui m'a soutenu pendant les années d'étude (même avant la thèse) sans trop savoir vers où j'allais. J'espère que c'est un peu plus clair depuis la soutenance! Merci enfin à Marie d'avoir été un rayon de soleil dans le ciel parfois brumeux de la thèse. Tout simplement.

Table des Matières

Introduction générale	1
I État de l'art	5
I.1 Bulles d'hélium dans le silicium	6
I.2 Mécanismes élémentaires de formation des bulles d'hélium dans le silicium	8
I.3 Mécanismes de croissance des bulles	11
I.4 La bulle d'hélium à l'échelle nanométrique	17
I.4.1 Détermination de la densité d'hélium	17
I.4.2 Détermination de la pression	19
I.4.2.1 Équations d'état	19
I.4.2.2 Loi de Laplace-Young	22
I.4.3 Intérêt des simulations	23
I.4.4 Diagramme de phase de l'hélium	27
I.5 Questions	30
II Modèles et méthodes	31
II.1 Dynamique moléculaire classique	33
II.1.1 Principe de la dynamique moléculaire	33
II.1.1.1 Statique moléculaire	33

II.1.1.2	Dynamique moléculaire	34
II.1.2	Potentiels interatomiques	36
II.1.3	Conditions de simulation	39
II.1.4	Analyse des résultats	41
II.1.4.1	Calcul du volume de la bulle	42
II.2	Dynamique d'amas	44
II.2.1	Présentation du formalisme	44
II.2.2	Les coefficients cinétiques	46
II.2.2.1	Le coefficient d'absorption β	46
II.2.2.2	Le coefficient d'émission α	47
II.2.3	Dynamique d'amas sous irradiation	47
II.2.4	Mobilité des amas	48
III	Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique	49
III.1	Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles	52
III.1.1	Étude de la bulle isolée	52
III.1.2	Influence de la méthode d'insertion des atomes d'hélium dans la bulle	58
III.1.3	Effet du rapport d'aspect	61
III.1.4	Interface bulle-matrice	62
III.1.5	Effet de la distance entre bulles	65
III.1.6	Influence de la présence d'hélium en interstitiel dans la matrice	66
III.1.7	Effet du potentiel	68
III.2	Étude de l'hélium solide	72
III.2.1	Calcul de la température de fusion de l'hélium massif	73
III.2.2	Estimation de la température de fusion d'une bulle d'hélium dans du Si	76
III.2.3	Étude de la solidification avec une rampe en température	80
III.3	Discussion	84
III.4	Conclusion	87
IV	Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen	89
IV.1	Description du modèle	91
IV.1.1	Construction du modèle : calculs en dynamique moléculaire	91

IV.1.1.1	Amas d'hélium	92
IV.1.1.2	Petits amas hélium-lacunes (1-10 lacunes)	92
IV.1.1.3	Gros amas hélium-lacunes (11-300 lacunes)	93
IV.1.1.4	Interstitiels de silicium	94
IV.1.2	Énergies de formation	94
IV.1.3	Ajustement des énergies de formation	95
IV.1.3.1	Ajustement de $a(n)$	96
IV.1.3.2	Ajustement de $b(n)$	98
IV.1.3.3	Cas des cavités	98
IV.1.3.4	Modèle et discussion des ajustements	99
IV.1.4	Énergies de liaison	99
IV.2	Étude des mécanismes de formation des bulles	100
IV.2.1	Recuits de systèmes contenant des espèces individuelles	101
IV.2.1.1	Influence des lacunes	103
IV.2.1.2	Système hélium/lacunes	110
IV.2.1.3	Système hélium/lacunes/auto-interstitiels	113
IV.2.2	Simulations avec une source continue de défauts	117
IV.2.2.1	Source continue de défauts suivie d'un recuit	123
IV.3	Discussion	125
IV.4	Conclusion	128

Introduction générale

Les gaz nobles (hélium, néon, argon, etc.) sont caractérisés par des couches électroniques complètes, ce qui entraîne une quasi-absence de réactivité chimique. L'hélium, par exemple, est considéré comme complètement inerte, et est donc insoluble dans la majorité des matériaux. Les gaz rares légers sont par ailleurs utilisés dans le processus de "gettering", servant à piéger des impuretés métalliques pour des dispositifs électroniques [1], pour relaxer les contraintes dans des hétérostructures pseudomorphes SiGe/Si [2], ou pour le processus "smartcut" [3] permettant de créer des plaques de silicium. Dans un contexte astrophysique, des atomes de gaz nobles ont été trouvés comme impuretés dans des poussières interstellaires [4], et peuvent être utilisés comme marqueurs dans des modèles tentant de décrire l'évolution des étoiles. L'hélium pour applications nucléaires fait également l'objet d'études approfondies, car il est produit en grande quantité à partir de réactions de transmutation induites par les neutrons. Dans les réacteurs à fusion, le plasma génère également un flux d'hélium élevé qui interagit avec la paroi. L'accumulation d'hélium dans les matériaux de confinement entraîne la formation de défauts étendus comme des bulles [5,6], ce qui peut entraîner du gonflement, de la fragilisation, de la rugosité de surface, du cloquage, autant de mécanismes pouvant dégrader considérablement les propriétés mécaniques des matériaux.

Les atomes de gaz nobles ont tendance à s'agréger pour réduire le coût de l'énergie, en occupant l'espace disponible dans les défauts ou en en générant si nécessaire. Par

conséquent, la formation de défauts étendus remplis de gaz, tels que des "platelets" ou des bulles, est généralement favorisée. Ce phénomène est présent dans de nombreux matériaux hôtes, puisqu'il a été rapporté dans des métaux [6–8], des systèmes covalents comme le silicium [9–12], le carbure de silicium [13, 14], le nitrure de gallium [15] ou dans les minéraux [16]. Cependant, l'influence de l'hélium sur les propriétés physiques ou sur les mécanismes de formation des bulles a peu été étudié. Une propriété clé est par exemple la quantité de gaz contenue dans ces bulles, qui est directement reliée à la pression interne du gaz, en utilisant une équation d'état appropriée. C'est un paramètre obligatoire dans les modèles disponibles qui tentent de décrire la formation et l'évolution de ces défauts [17, 18].

Les premières tentatives de mesure de la densité de gaz dans les bulles étaient souvent indirectes (en mesurant l'expansion volumique des matériaux par exemple), et supposaient que tous les atomes de gaz rares disponibles étaient situés dans les bulles [7]. Néanmoins, le fait que ces estimations conduisent souvent à une densité de gaz irréaliste dans les bulles fait douter de la validité de cette hypothèse. Plus récemment, des expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons résolue spatialement réalisées dans un microscope électronique en transmission ont permis de sonder directement la densité d'hélium dans une bulle unique [19–23]. Dans chacune de ces études, quelques bulles ont été caractérisées, avec des valeurs de l'ordre de 15–76 He.nm⁻³ dans les métaux [19, 20], le silicium amorphe nanoporeux [24], et dans les minéraux [25] et de l'ordre de 60–173 He.nm⁻³ dans le silicium cristallin [21–23]. En utilisant les équations d'état disponibles [26, 27], ces valeurs correspondent à des pressions internes de 0,1–2,0 GPa dans le premier cas, et 1–21 GPa dans le second.

Il existe un large consensus dans la communauté scientifique sur le fait que la pression interne dans les bulles remplies de gaz à l'équilibre peut aussi être obtenue directement à partir de la loi de Laplace-Young $\Delta P = 2\gamma/r$, avec γ la tension superficielle, r le rayon de bulle, et ΔP la différence de pression entre la matrice et la bulle. Une conséquence importante de cette équation est que plus la bulle est petite, plus la densité du gaz est élevée. Même si ceci semble être vérifié pour les bulles d'hélium dans certains métaux [19, 20, 28, 29], rien n'est moins sûr pour les matériaux covalents [21–23].

Les simulations atomistiques permettent également d'estimer la densité interne de gaz dans des bulles. Des simulations ont par exemple été réalisées pour des bulles d'hélium dans divers matériaux hôtes [30–37]. Néanmoins, dans presque toutes ces études, la densité d'hélium n'est pas un résultat du calcul, mais un paramètre initial. Ces simulations

numériques sont alors des outils précieux pour révéler diverses propriétés de la bulle et du matériau hôte pour une densité de gaz donnée, mais sont, jusqu'à présent, incomplètes pour déterminer directement cette densité. Cependant, peu d'études (comparé aux métaux) ont été réalisées pour estimer les densités d'hélium, l'état de la matrice ou encore l'état de l'hélium dans les bulles dans un matériau semi-conducteur.

L'apport des simulations est également essentiel afin d'investiguer les premiers stades de formation des bulles d'hélium. Pour cela, des études ont été menées en dynamique moléculaire dans le système Si:He [36]. Néanmoins, il n'existe pas de modèles numériques dans la littérature pour ce système permettant de suivre l'évolution de bulles d'hélium pour des temps physiques comparables à l'expérience. Les croissances des bulles d'hélium ont été l'objet de nombreuses études dans le silicium [38–46]. Cependant, ces études ont généralement été réalisées dans le cas de cavités vides et traitent rarement de l'influence de l'hélium. De plus, il n'existe pas de solution unique bien établie concernant les mécanismes de croissance prédominants pour chaque gamme de température.

Le plan de ce manuscrit est le suivant. Le premier chapitre introduit l'état de l'art dans le domaine et le second chapitre présente les méthodes et conditions de simulation. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la bulle d'hélium dans le silicium par dynamique moléculaire. Le quatrième chapitre rapporte les résultats obtenus en dynamique d'amas sur les mécanismes de croissance des bulles.

Chapitre I

État de l'art

Sommaire

I.1	Bulles d'hélium dans le silicium	6
I.2	Mécanismes élémentaires de formation des bulles d'hélium dans le silicium	8
I.3	Mécanismes de croissance des bulles	11
I.4	La bulle d'hélium à l'échelle nanométrique	17
I.4.1	Détermination de la densité d'hélium	17
I.4.2	Détermination de la pression	19
I.4.2.1	Équations d'état	19
I.4.2.2	Loi de Laplace-Young	22
I.4.3	Intérêt des simulations	23
I.4.4	Diagramme de phase de l'hélium	27
I.5	Questions	30

I.1 Bulles d'hélium dans le silicium

Une bulle d'hélium dans un matériau solide cristallin est composée de lacunes et d'atomes d'hélium. Dans tout ce qui suit, le terme *bulle* se réfèrera ainsi à un amas de lacunes contenant des atomes d'hélium, le terme *cavité* sera réservé au cas d'un amas lacunaire vide et le terme *amas* sera générique et désignera un amas lacunaire vide ou rempli.

Dans le silicium, ces bulles peuvent être créées par implantation d'hélium à forte fluence. Différents paramètres influent sur la microstructure obtenue après implantation. De nombreuses études ont permis de mettre en évidence l'effet de la température d'implantation [10,11,47], de la fluence [9,48], du flux [49] ou de l'énergie d'implantation [1,50] sur des caractéristiques telles que les tailles de bulles, les densités d'hélium ou encore les rapports d'aspect. En ce qui concerne la fluence, qui correspond au nombre d'atomes implantés par unité de surface, aucune bulle n'est observable en microscopie électronique en transmission (MET) pour des fluences inférieures à 1×10^{16} He.cm⁻², c'est-à-dire qu'aucune bulle ne dépasse environ 1 nm après implantation. Pour des fluences entre 1×10^{16} He.cm⁻² et 2×10^{16} He.cm⁻², un système "planétaire" est observé (après recuit), avec des grosses bulles de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres entourées de plus petites bulles, comme montré en figure I.1. L'utilisation de fluences supérieures (figure I.2) conduit à la formation d'un système condensé [39] dans lequel des bulles d'environ 2 nm de diamètre sont distribuées de façon homogène dans une bande dont la distance à la surface d'implantation dépend de l'énergie d'implantation.

La température d'implantation joue également un rôle prépondérant dans la distribution finale des bulles. Par exemple, les bulles créées après implantation avec une fluence de 5×10^{16} He.cm⁻² (50 keV) et avec une température d'implantation entre 300 et 473 K mesurent en moyenne 2 nm de diamètre [11] alors qu'à une température entre 673 et 873 K, les bulles mesurent en moyenne 6,5 nm [11]. Des bulles jusqu'à 20 nm de diamètre ont même été reportées pour une implantation à 873 K [51]. Concernant les expériences réalisées aux plus hautes températures et pour les plus grosses bulles, des facettes sont observées sur les surfaces des bulles dans les plans {111} et {100} [11,51,52]. Des amas de défauts interstitiels se forment également pendant l'implantation [11,51,53], comme c'est le cas de défauts de type {113}, dont le nom fait référence aux plans cristallins dans lesquels ces derniers se trouvent. Enfin, pour une température d'implantation de l'ordre

de 1000 K, il n'existe plus de bulles observables en MET [11]. Ceci est attribué au fait que l'hélium désorbe (s'échappe des bulles) à cette température, et les bulles ne se forment plus.

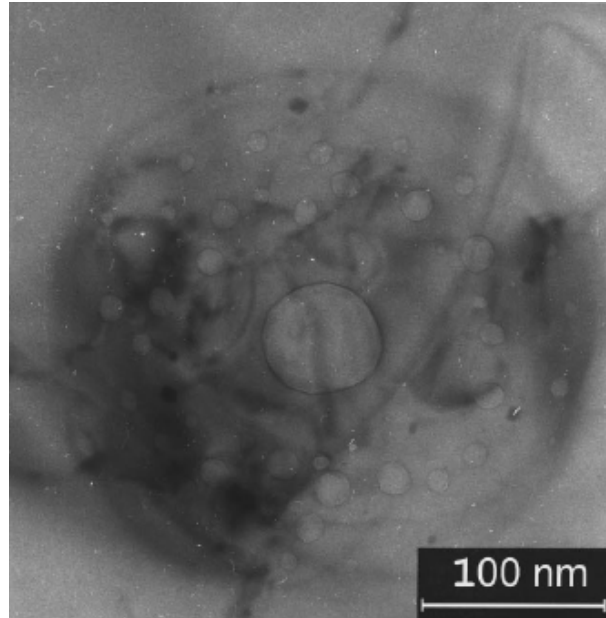


Figure. I.1 – Image MET de bulles d'hélium dans du silicium pour un échantillon implanté à 40 keV, 1×10^{16} He.cm⁻², et recuit à 1073 K pendant 10 min. Tiré de [48].

Lorsque l'échantillon est recuit après l'implantation, la microstructure évolue et les bulles grossissent. Dans le cas d'un système condensé implanté à température ambiante, ce dernier évolue d'une bande homogène de bulles avec des diamètres avoisinant les 2 nm à un système contenant des bulles jusqu'à 20 nm de diamètre (figure I.2). Cette microstructure comprend une distribution bimodale de bulles, à savoir une bande de petites bulles suivie d'une rangée de grosses bulles, marquant la fin de la zone implantée. Le recuit thermique est essentiel pour activer la diffusion des espèces et des amas, et permettre ainsi le grossissement des bulles. Le recuit permet également aux atomes d'hélium de s'échapper des bulles et de la matrice, c'est le phénomène de désorption.

La désorption de l'hélium dans le silicium a été essentiellement observée par des méthodes expérimentales telles que la Thermal Helium Desorption Spectroscopy (THDS) [55]. Dans les spectres THDS, deux pics peuvent se distinguer. Le premier a été attribué à la désorption de l'hélium en position interstitielle [18, 56]. Le second pic est attribué à la désorption de l'hélium provenant des bulles [10, 18, 57]. Dans le silicium, l'hélium

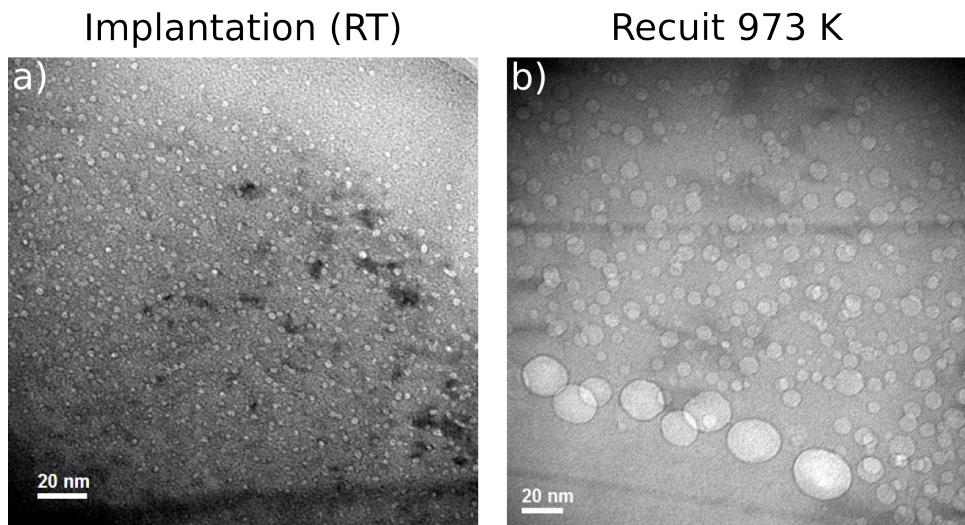


Figure. I.2 – Images MET de bulles d'hélium dans le silicium après a) implantation à température ambiante et b) après un recuit à 973 K. Tiré des travaux de Kévin Alix [54].

commence à désorber pour des températures de l'ordre de 973 à 1073 K [1, 18], cette température dépend évidemment du système étudié en particulier de la distance entre la bande de bulles et la surface. Cette désorption a également été l'objet d'études en calculs DFT (pour *Density Functional Theory*) où le chemin de migration préférentiel a pu être mis en évidence [58]. Une fois que tout l'hélium s'est échappé des bulles, les cavités restent par ailleurs stables jusqu'à des hautes températures de l'ordre de 1473 K [55]. Il a été montré que ces cavités constituent des pièges pour les impuretés métalliques [1], très utiles dans le domaine de la microélectronique [40]. Des facettes apparaissent également pour les plus grosses bulles, afin de minimiser l'énergie de surface [46].

I.2 Mécanismes élémentaires de formation des bulles d'hélium dans le silicium

Lorsque l'on plante des ions dans un matériau, si l'énergie transférée aux atomes cibles est supérieure à l'énergie seuil de déplacement, les atomes de la cible sont déplacés et il y a formation d'une paire de Frenkel (lacune + interstitiel). Plusieurs atomes de la cible peuvent alors être déplacés successivement, c'est ce que l'on appelle la cascade de collision. Les ions implantés (dans notre cas l'hélium) peuvent, suivant l'énergie d'implantation,

I.2 Mécanismes élémentaires de formation des bulles d'hélium dans le silicium

rester dans le matériau et ainsi interagir avec les autres défauts. L'interaction entre les trois types de défauts (hélium, lacunes et interstitiels) gouverne les mécanismes de formation et d'évolution des bulles.

Dans le silicium, l'hélium se trouve dans une position stable lorsqu'il se trouve sur un site interstitiel tétraédrique T. De plus, il a été montré qu'il était plus favorable d'un point de vue énergétique pour un atome d'hélium de se positionner dans ce site T plutôt qu'au centre d'une mono-lacune [59–62]. Des calculs premiers principes ont montré que l'énergie de formation d'un atome d'hélium était de 1,00 eV lorsqu'il est en site interstitiel T, alors que cette énergie était de 1,82 eV au centre d'une mono-lacune [62]. Cet effet est propre à l'hélium puisque le centre de la lacune devient par la suite plus favorable que le site T pour des gaz rares plus lourds (Ne, Ar, Kr, Xe) [62]. Il existe une forte densité électronique au sein d'une mono-lacune dans le silicium, du fait des liaisons pendantes, ce qui rend défavorable la présence d'hélium dans celle-ci. En considérant des atomes de gaz plus lourds, la déformation induite dans un site interstitiel devient plus grande et les tendances s'inversent alors.

Alatalo *et al.* ont trouvé que l'interaction He-He était attractive [60] dans le Si. Cependant, des études plus récentes menées au laboratoire sur des systèmes plus grands ont montré que cette interaction était en réalité répulsive [63]. La figure I.3 représente l'énergie de formation ainsi que l'énergie de liaison de différents amas d'hélium, variant de 1 atome à 8 atomes agglomérés. La convention utilisée implique qu'une énergie de liaison positive n'est pas favorable. Nous remarquons alors qu'à partir de deux atomes d'hélium, cette énergie de liaison est positive et donc signifie qu'il n'est pas favorable d'agglomérer des atomes d'hélium dans le silicium. Une autre conclusion qui vient de cette étude [63] est que le mécanisme d'éjection d'interstitiels par agglomération d'atomes d'hélium n'est pas favorable, contrairement à ce qui a été montré pour les métaux [64]. Il est donc nécessaire d'avoir des lacunes dans le système pour former des bulles d'hélium.

Des études en potentiels empiriques ont été menées afin de comprendre les premiers stades de formation des bulles [36]. Les auteurs ont considéré une boîte de simulation composée d'atomes de silicium, de lacunes et d'atomes d'hélium, les concentrations étant choisies afin de correspondre à un système expérimental. L'étude montre que les premiers amas à se former sont de type lacunaire ($V_m - V$ pour vacancy) et que dans un second temps les amas se remplissent d'atomes d'hélium, formant ainsi des amas $He_n V_m$. La figure I.4 représente l'état initial et l'état final du système. Il est alors visuellement possible

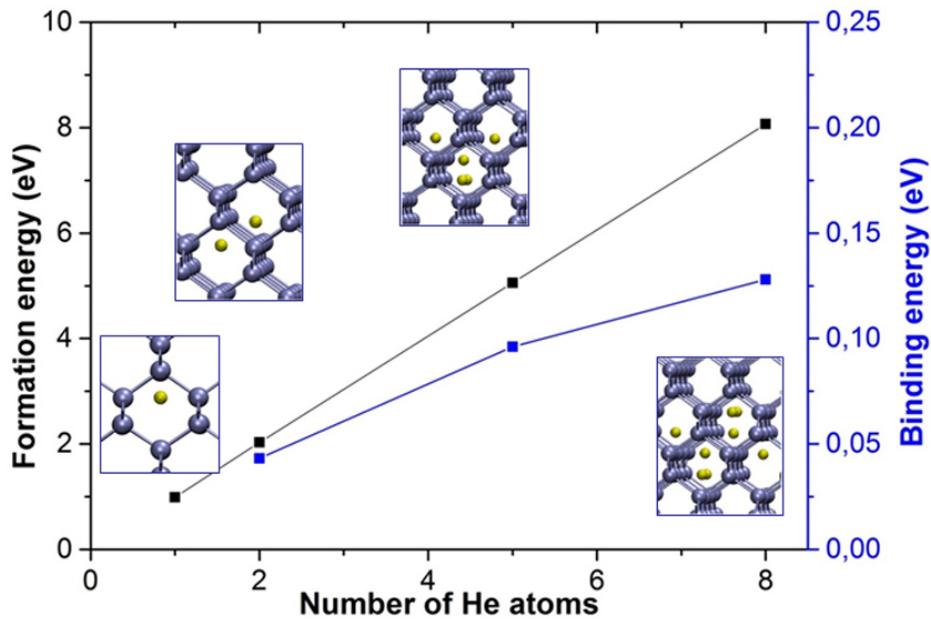


Figure. I.3 – Énergie de formation (gauche) et énergie de liaison (droite) en fonction du nombre d'atomes d'hélium agglomérés dans du silicium. Tiré de [63].

de remarquer que des amas se forment au cours de la simulation. La taille moyenne de ces amas augmente avec le temps de recuit. Les lacunes et les atomes d'hélium migrent et se regroupent dans des amas de plus en plus gros. Le mécanisme de migration coalescence a également été observé sur deux bulles proches.

Une fois les bulles créées, ces dernières peuvent contenir un nombre maximal d'atomes d'hélium. Autrement dit, il existe une pression à partir de laquelle il devient défavorable de rajouter de l'hélium dans la bulle. Il a récemment été montré par des calculs premiers principes qu'il était favorable de rajouter de l'hélium jusqu'à un fort ratio hélium-lacunes (He/V - il s'agit du nombre d'atomes d'hélium divisé par le nombre de lacunes dans la bulle) dans des bulles d'hélium dans le silicium [65]. La figure I.5 représente l'énergie de formation des amas en fonction du nombre d'atomes d'hélium, pour différents amas de 0 à 6 lacunes. Dans le cas de l'agglomération d'atomes d'hélium sans lacunes, l'énergie de formation est positive, traduisant le caractère répulsif de l'interaction He-He, comme vu précédemment. Pour les amas contenant au moins une lacune, l'énergie de formation est négative et il est favorable de remplir la bulle jusqu'à un fort ratio He/V. Le ratio maximum que peut contenir une bulle correspond au minimum de l'énergie de formation.

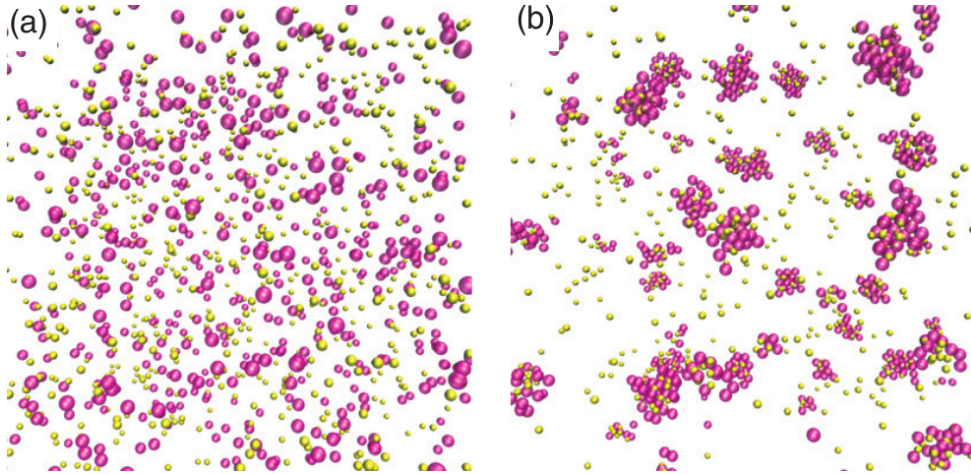


Figure. I.4 – Représentation partielle d’un système composé de silicium massif, avec 720 atomes d’hélium et 633 lacunes. (a) État initial et (b) état final après 10 ns à 1400 K. Seuls les atomes d’hélium et les lacunes sont représentés respectivement en jaune et rose. Tiré de [36].

Pour une bulle comprenant 6 lacunes, il est favorable d’insérer jusqu’à environ 45 atomes d’hélium, soit un ratio He/V de l’ordre de 7. Cette valeur est à remettre dans le contexte de l’étude à savoir que la relaxation a été effectuée à 0 K.

I.3 Mécanismes de croissance des bulles

Nous savons que lors d’un recuit thermique, les bulles grossissent. Dans la littérature, il existe plusieurs mécanismes pour expliquer le grossissement des bulles durant le recuit : le mûrissement d’Ostwald (OR - pour Ostwald Ripening), la migration coalescence (MC), l’éjection d’interstitiels ou de boucles d’interstitiels. La communauté scientifique est assez partagée quant à la prédominance de l’un ou l’autre des mécanismes, les deux premiers (OR et MC) étant difficiles à observer expérimentalement.

Mûrissement d’Ostwald :

Le mûrissement d’Ostwald est un mécanisme qui permet d’expliquer la croissance de gros amas aux dépens de petits amas [66]. La différence de taille et de pression entre les amas conduit à une diffusion des espèces individuelles (hélium, lacunes ou interstitiels). Cette diffusion entraîne alors l’expansion des gros amas, et la diminution (disparition) des petits amas [67].

La figure I.6 donne une représentation schématique du mécanisme de mûrissement

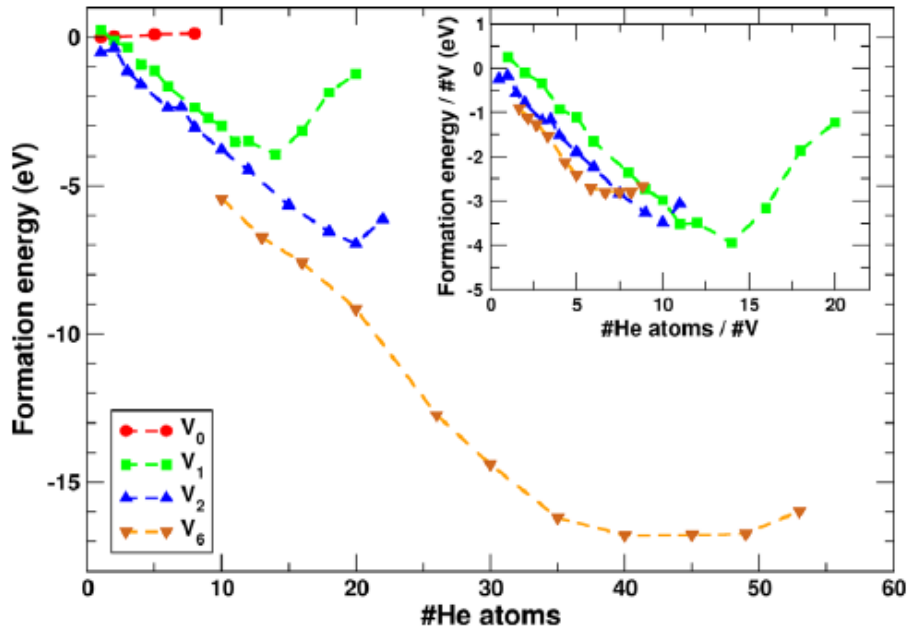


Figure. I.5 – Énergie de formation en fonction du nombre d'atomes d'hélium (encart en fonction du ratio He/V). Tiré de [65].

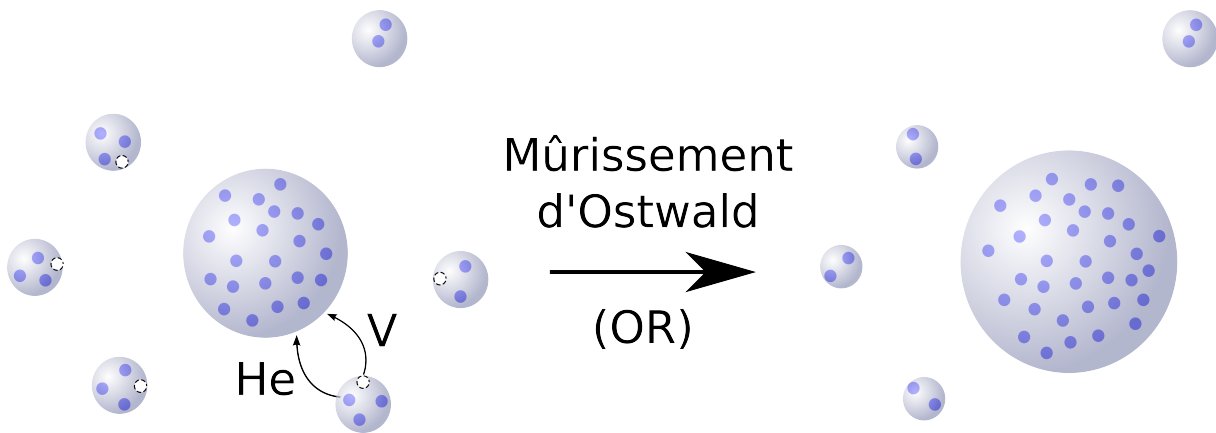


Figure. I.6 – Schéma illustrant le mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Les atomes d'hélium sont représentés en bleu et les pointillés correspondent à des lacunes.

d'Ostwald. C'est par dissociation des amas puis migration d'espèces individuelles (He ou V) que les bulles peuvent s'échanger des lacunes/hélium et ainsi augmenter ou diminuer de volume. Étant donné que les espèces individuelles doivent migrer dans le matériau, les petites bulles plus éloignées de leurs voisins ont une probabilité plus faible de participer

au grossissement des amas, comme représenté par la bulle du haut sur la figure I.6. Ces échanges peuvent entraîner une disparition complète de petits amas (amas de droite sur la figure I.6).

Dans le cas le plus simple, à savoir avec des cavités (vides), il est possible d'estimer la taille des cavités en fonction du temps de recuit et de la température [66] :

$$\frac{dr}{dt} \approx \left(-\frac{1}{r}\right) D_v C_v^{eq} \exp\left[\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \frac{\Omega}{k_B T}\right] \quad (\text{I.1})$$

avec r le rayon de la cavité, D_v le coefficient de diffusion des lacunes, C_v^{eq} la concentration d'équilibre des lacunes, γ l'énergie de surface de la cavité, Ω le volume atomique, k_B la constante de Boltzmann et T la température. $D_v C_v^{eq}$ a été estimé dans le silicium en fonction de la température [68]. Pour des bulles ayant un rayon supérieur à r_0 le rayon d'équilibre, la dépendance est en $\left(\frac{1}{r}\right)$ dans l'équation I.1, ce qui implique la croissance des gros amas aux dépens des petits amas. Lorsque les bulles sont très petites, le terme exponentiel devient prédominant et la contraction des petites bulles est accélérée.

Migration coalescence :

Le mécanisme de migration coalescence (MC) [69, 70] correspond au regroupement de deux bulles après migration de celles-ci (ou de l'une d'entre elles). Une représentation schématique est proposée en figure I.7. La migration des bulles est due à des réarrangements aléatoires de la surface de la bulle par la diffusion des atomes de la matrice. Plusieurs mécanismes de diffusion sont alors possibles pour la migration des bulles. La diffusion de surface, indiquée par D_S sur le schéma, est un trajet d'une lacune (et donc mouvements d'atomes de la matrice) le long de la surface de la bulle. Cette diffusion est la plus probable [71]. La diffusion de lacunes à l'intérieur d'une bulle, représentée par D_v sur le schéma, est possible pour les toutes petites bulles mais devient de plus en plus improbable en augmentant la taille ou la pression dans la bulle. La diffusion de volume est également un mécanisme possible. Cela consiste en la même chose que la diffusion de surface, mais dans le matériau massif. Cette diffusion est peu probable (la distance à parcourir étant plus grande) et n'est pas représentée sur le schéma. Les bulles peuvent donc migrer puis se regrouper entre elles comme présenté sur le schéma I.7. Plusieurs paramètres rentrent en compte dans le mécanisme de migration coalescence comme la température, la distance entre bulles, la taille des bulles, la pression dans la bulle ou encore le coefficient de diffusion de la bulle.

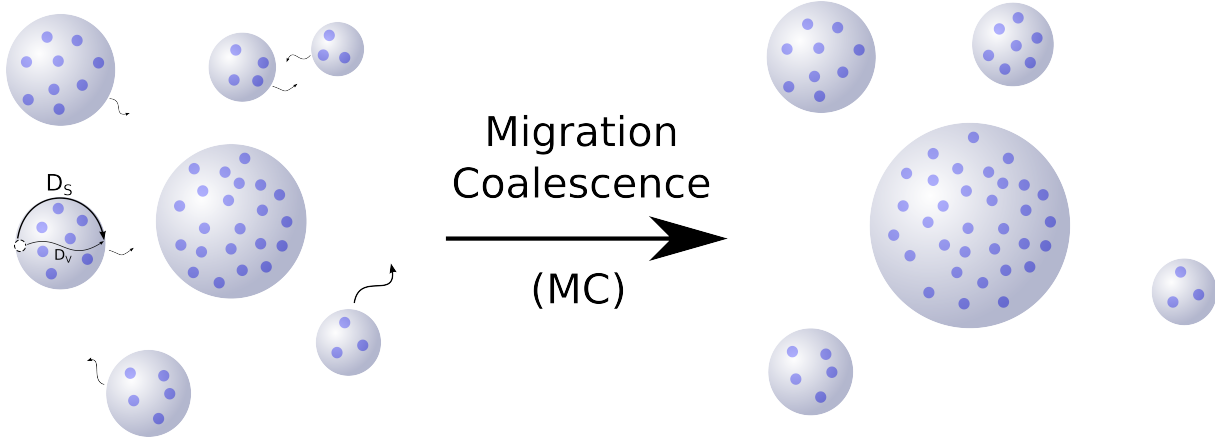


Figure. I.7 – Schéma illustrant le mécanisme de migration coalescence. Les atomes d'hélium sont représentés en bleu et les pointillés correspondent à des lacunes.

Concernant ce dernier, il est possible d'estimer ce coefficient [71, 72], en considérant que la diffusion de surface est prédominante :

$$D_{bulle} \approx \frac{3}{2\pi} D_s \frac{\Omega^{4/3}}{r^4} \quad (I.2)$$

avec D_s le coefficient de diffusion de surface ($= D_0 \times \exp(-E_s/(k_B T))$) avec D_0 un préfacteur et E_s l'énergie de surface), Ω le volume atomique, r le rayon de la bulle. Evans [41] décrit l'évolution du rayon d'une bulle en fonction du temps de recuit :

$$r = \left[\frac{36}{\pi} S \Omega^{4/3} D_s t \right]^{1/6} \quad (I.3)$$

L'équation I.3 donne donc une estimation du rayon en fonction du temps de recuit et de la température (dans le terme D_s). Une équation parfaite prenant tout en compte serait utopique tant les paramètres sont nombreux. D'ailleurs, Schroeder *et al.* [73] proposent une expression similaire avec le rayon qui est proportionnel à $t^{1/n}$ avec n qui varie de 3 à 6 pour le mécanisme (MC) et de 2 à 6 pour (OR).

Éjection d'interstitiels :

La pression dans la bulle peut être suffisamment élevée pour générer la formation d'une paire de Frenkel à l'interface de la bulle. C'est ce qui est schématiquement représenté en figure I.8. La pression dans la bulle (gauche) est suffisante pour éjecter des interstitiels, augmentant ainsi le volume de la bulle (droite), et permet ainsi de relâcher la

pression dans la bulle. La pression nécessaire pour ce mécanisme peut être exprimée par l'équation I.4 [17] :

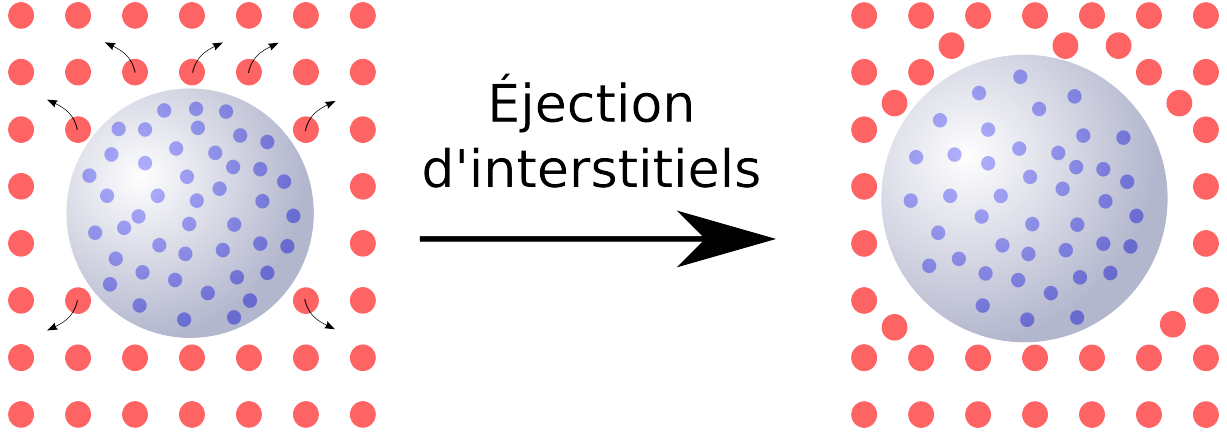


Figure. I.8 – Schéma illustrant le mécanisme d'éjection d'interstitiels. Les atomes d'hélium et de silicium sont respectivement représentés en bleu et rose.

$$P_I \approx \frac{2\gamma}{r} + \frac{E_I^F}{\Omega} \quad (\text{I.4})$$

avec γ l'énergie de surface, r le rayon de la bulle, E_I^F l'énergie de formation d'un interstitiel et Ω le volume d'une lacune. L'ordre de grandeur de P_I est de l'ordre de 35 GPa dans le silicium et peut-être plus grand dans certains métaux. Une telle pression dans les bulles est difficilement atteignable, cependant le mécanisme d'éjection d'interstitiels a déjà été observé [74]. L'équation I.4 est une approximation assez grossière, et qui en plus ne prend pas en compte la température. C'est probablement pourquoi ces mécanismes peuvent être observés pour des pressions plus faibles. L'émission d'atomes interstitiels peut également être collective, on parle alors de *loop punching* pour émission de boucles de dislocations. La pression nécessaire pour éjecter une boucle de dislocation peut alors être écrite [17] :

$$\bar{P} = \frac{2\gamma}{r} + \frac{\mu b}{r} \quad (\text{I.5})$$

avec \bar{P} la pression moyenne, μ le module de cisaillement de la matrice hôte et b le vecteur de Burgers de la boucle de dislocation. La pression dans la bulle varie alors entre une valeur supérieure à \bar{P} à une valeur inférieure, après avoir émis une boucle, permettant

de relâcher la pression. L'ordre de grandeur pour \bar{P} est de 20–30 GPa. Le constat est le même que précédemment : cette approximation ne prend pas en compte la température. Il est donc fort probable que des éjections de boucles de dislocations se produisent pour des pressions inférieures à ce que prédit la formule. L'éjection d'interstitiels est un mécanisme de croissance des bulles valable dans le cas de bulles très pressurisées. Dans le cas où l'échantillon est recuit à haute température, la désorption des atomes d'hélium rend ce mécanisme beaucoup moins fréquent (et n'est pas possible dans le cas de cavités).

Dans la littérature, il existe un imbroglio quant à la nature du mécanisme prédominant dans le silicium (MC ou OR essentiellement, l'éjection d'interstitiels n'étant à notre connaissance jamais mentionnée) sur l'état final du système, en fonction des températures de recuit. En effet, il est très compliqué voire impossible de suivre l'évolution des bulles en cours de recuit tout en observant les mécanismes de croissance (surtout OR). Les données accessibles sont l'évolution du diamètre au cours du temps de recuit (dans le cas de recuit *in situ*). Les auteurs interprètent alors les résultats à l'aide des modèles existants afin de proposer le mécanisme actif. Le tableau I.1 présente une liste non exhaustive d'interprétations des résultats obtenus.

Tableau I.1 – Tableau récapitulatif des mécanismes de croissance de bulles d'hélium dans le silicium proposés par différents auteurs.

Auteurs	Méthodes	Conditions	Conclusions
Pizzagalli <i>et al.</i> [36]	Simulations	1400 K	MC vu, OR pas exclu
Evans [41]	Modèle	Aj. exp. 973–1473 K	MC
Hasanuzzaman <i>et al.</i> [38]	Modèle	973–1473 K	MC
Dumont <i>et al.</i> [75]	Expériences	623–973 K	MC
Frabboni <i>et al.</i> [12]	Expériences	843–973 K	OR
Grisolia <i>et al.</i> [76]	Expériences	973–1173 K	OR
Grisolia <i>et al.</i> [39]	Expériences	973–1173 K	OR
Evans <i>et al.</i> [42]	Expériences	1000–1300 K	MC
Nguyen <i>et al.</i> [77]	Expériences	1073 K	MC (< 30 s) puis OR
Delamare <i>et al.</i> [43]	Expériences	1073 K	Ni OR ni MC
Donnelly <i>et al.</i> [40]	Expériences	1173 K	MC
Godey <i>et al.</i> [44]	Expériences	> 1273 K	MC

Cela montre qu'il n'existe pas une solution unique bien établie dans la littérature scientifique et qu'il est bien difficile de trancher. Vu les gammes de température, il n'est pas

improbable que plusieurs mécanismes soient activés. D'autres paramètres peuvent influencer sur le grossissement des bulles. Par exemple, il a été montré que la présence d'impuretés comme l'oxygène empêchait la migration de bulles [42] ou encore que les dislocations peuvent jouer un rôle dans le grossissement des amas lacunaires [43].

Des études similaires ont également été réalisées dans d'autres matériaux comme dans le carbure de silicium (SiC) dans des conditions comparables [13] ou alors en irradiant le système recuit avec des ions Au pour étudier l'effet de l'irradiation sur les tailles de bulles [14]. Il a notamment été montré que la migration de l'hélium (désorption des bulles) associée avec les dommages créés pendant l'irradiation entraînait la formation de petites bulles satellites autour de plus grosses bulles, l'hélium venant stabiliser les petits amas.

I.4 La bulle d'hélium à l'échelle nanométrique

Pour mieux comprendre les mécanismes de croissance des bulles, les caractéristiques physiques des bulles telles que le diamètre, le rapport d'aspect, la densité d'hélium (ou la pression) dans les bulles sont importantes. C'est ce que nous allons développer dans cette partie. L'état de l'hélium dans la bulle sera dans un second temps détaillé. La microscopie électronique en transmission permet la détermination des caractéristiques morphologiques telles que le diamètre des bulles [11] ou encore le rapport d'aspect [78], pour un ensemble de bulles et pour différentes conditions. Quant à la densité d'hélium dans la bulle, différentes méthodes expérimentales ont été proposées pour la déterminer.

I.4.1 Détermination de la densité d'hélium

La densité d'hélium a initialement été estimée à l'aide de mesures de désorption [7]. Cependant cette méthode est non locale et admet des approximations fortes et potentiellement non justifiées. Le volume total des bulles peut être estimé à partir du gonflement du matériau ou d'observation MET par exemple, les bulles sont considérées à la même densité d'hélium et surtout tous les atomes d'hélium doivent être dans les bulles. Cette méthode donne une idée globale de la densité d'hélium mais ne permet pas d'estimer la densité d'hélium présente dans une bulle unique.

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) permet d'obtenir la densité d'hélium dans les bulles. Cette méthode peut également être résolue spatialement afin

d'obtenir les densités d'hélium dans une bulle unique. Dans ces expériences, on exploite la sensibilité du seuil K de l'hélium (intensité, position) à la densité d'hélium. Un exemple de spectre EEL est présenté en figure I.9. La courbe noire a été enregistrée dans une zone contenant une bulle d'hélium, alors que la courbe rouge provient d'une zone sans bulle. Sur ces courbes, le premier pic correspond au pic élastique. Le pic autour de 17 eV correspond au pic du plasmon du silicium. Enfin, le pic sur la courbe noire autour de 23 eV correspond au seuil K de l'hélium. Ce pic n'est visible que lorsque le faisceau traverse la bulle. Si ce pic n'est pas visible lorsque le faisceau traverse une bulle, c'est que cette bulle est probablement vide ou peu remplie.

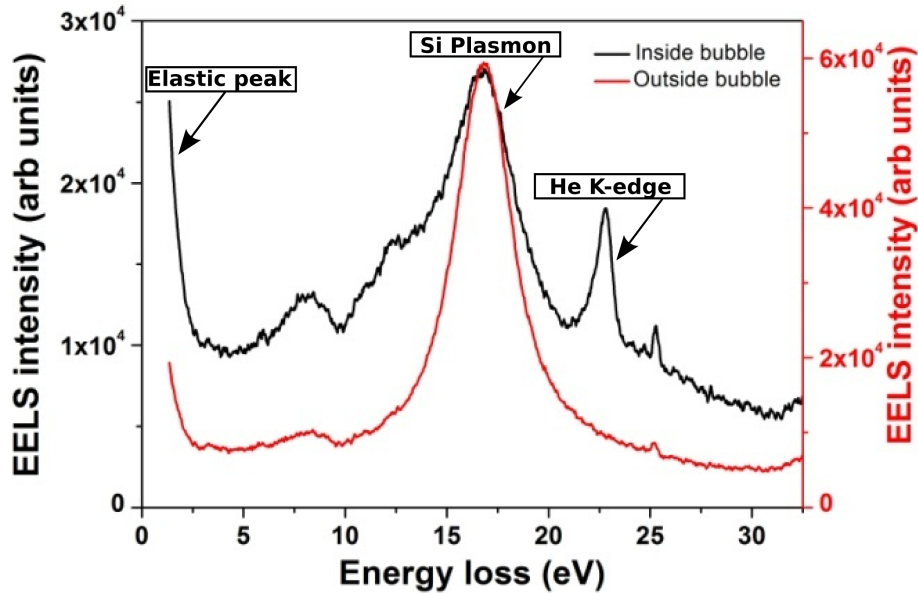


Figure. I.9 – Exemple de spectre de pertes d'énergie des électrons, en traversant la matrice (rouge) ou la bulle (noir).

La densité d'hélium est calculée via la position du seuil K de l'hélium [21, 23, 79] :

$$n_{He} = \frac{1}{C}(E - E_0) \quad (I.6)$$

Avec E la position du seuil K de l'hélium mesurée, E_0 la valeur de référence pour un atome d'hélium seul, C une constante et n_{He} la densité d'hélium dans la bulle. Dans la littérature, la valeur estimée de C fluctue de 0,015 à 0,044 eV.nm³. Des études récentes [21, 54] sur un grand nombre de bulles ont proposé une valeur de C égale à 0,015 eV.nm³

pour des bulles d'hélium dans le silicium.

Une autre méthode est également utilisable à partir des spectres EEL pour estimer la densité d'hélium dans une bulle. Pour cela, l'intensité intégrée du seuil K de l'hélium est utilisée, comme présentée par Walsh *et al.* [27]. La densité d'hélium s'écrit alors :

$$n_{He} = \frac{I_{He}}{I_{ZL}} \frac{1}{\sigma_{He} h} \quad (I.7)$$

avec I_{He} l'intensité intégrée du seuil K de l'hélium, I_{ZL} l'intensité intégrée du pic élastique, σ_{He} la section efficace intégrée de diffusion inélastique sur la transition $1s \rightarrow 2p$ et h l'épaisseur de bulle traversée par les électrons. De nombreuses études ont été menées dans les métaux [19, 20, 28]. Dans le silicium, plusieurs études ont été réalisées à l'institut Pprime, notamment dans le cadre de la thèse de Kévin Alix [54], à laquelle ce travail fait suite.

I.4.2 Détermination de la pression

I.4.2.1 Équations d'état

La quantité mesurée expérimentalement est la densité d'hélium. Afin de déterminer la pression, il est nécessaire d'utiliser une équation d'état (EOS - pour *Equation Of State*). Dans cette section, nous allons détailler les principales EOS existantes tout en précisant à chaque fois leur domaine de validité.

- Trinkaus a proposé un modèle semi-empirique basé sur un développement au quatrième ordre du facteur de compressibilité pour estimer la pression d'hélium dans les bulles [17] :

$$z(n_{He}, T) = \frac{P}{n_{He} k_B T} = \left(1 + B(T)n_{He} + C(T)n_{He}^2 + D(T)n_{He}^3 \right) \quad (I.8)$$

Avec z le facteur de compressibilité, P la pression, n_{He} la densité d'hélium, k_B la constante de Boltzmann, T la température. $B(T)$, $C(T)$ et $D(T)$ sont des termes ajustés sur l'expansion du viriel ou sur certaines caractéristiques de solidification du fluide. Trinkaus ne précise pas de domaine de validité, nous considérerons que cette équation est valable pour toutes les bulles d'hélium qui sont à l'état fluide.

- Mills *et al.* [80] ont réalisé une paramétrisation empirique à partir de l'équation I.9 afin d'avoir une équation d'état reliant le volume V , la pression P et la température T :

$$V = \sum_{m=1}^3 \sum_{n=-2}^2 A_{nm} T^{n/2} P^{-m/3} = f(P, T) \quad (\text{I.9})$$

Les paramètres ont été ajustés sur des données acquises grâce à des mesures par ultrason des vitesses longitudinales dans de l'hélium fluide. Cette paramétrisation est donc valable dans les limites des expériences menées dans le cadre de cette étude, à savoir pour $75 < T < 300$ K ainsi que pour $0,2 < P < 2$ GPa.

- Kortbeek *et al.* [81] ont utilisé une équation à 16 paramètres pour ajuster leurs données (mesures de vitesse du son) :

$$P = nRT + (C_1T + C_2 + C_3T^{-1} + C_4T^{-2})n^2 + (C_5T + C_6 + C_7T^{-2})n^3 + C_8T^{-2}n^4 + (C_9T + C_{10})n^5 + C_{11}n^6 + C_{12}T^{-1}n^7 + C_{13}T^{-2}n^8 + (C_{14}n^3 + C_{15}n^5 + C_{16}n^7)T^{-2}exp(-\gamma n^2) \quad (\text{I.10})$$

Les valeurs des coefficients sont détaillées dans l'article. Cette EOS est valide pour $100 < T < 1000$ K et $1 < P < 45$ GPa.

- Loubeyre *et al.* [26] utilise le formalisme proposé par Vinet *et al.* [82] pour ajuster les données obtenues par diffraction des rayons X sur de l'hélium solide.

$$P(T, V) = \frac{3B_{eq}(T)}{\left(\frac{V}{V_{eq}(T)}\right)^{2/3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_{eq}(T)}\right)^{1/3}\right) exp \left[\eta_{eq}(T) \left(1 - \left(\frac{V}{V_{eq}(T)}\right)^{1/3}\right) \right] \quad (\text{I.11})$$

avec $\eta_{eq}(T) = \frac{3}{2} \left(\left[\frac{\partial B}{\partial P} \right]_{eq}(T) - 1 \right) \cdot B_{eq}$, $\left[\frac{\partial B}{\partial P} \right]_{eq}$ et V_{eq} correspondent respectivement au module d'élasticité, sa dérivée par rapport à la pression, et le volume, tout à l'équilibre. Les données ont été acquises dans la gamme de pression 1-58 GPa et de température 46-400 K. Les termes qui sont ajustés dans l'article fonctionnent dans le cas où l'hélium est dans l'état solide. Par exemple, pour une température de 300 K, cette équation est valide entre 12 et 58 GPa.

- Cerofolini *et al.* [18] proposent une équation d'état pour décrire l'hélium sous forte pression, en considérant l'hélium comme ultradense, mais fluide. Aucun domaine de va-

I.4 La bulle d'hélium à l'échelle nanométrique

lité n'est précisé, mais cette EOS n'est probablement pas adaptée pour de l'hélium solide.

$$P = k_B T c \left[\frac{1 + c^2 db/dc}{1 - cb} + \frac{\omega}{6k_B T} |u'(kc^{-1/3})kc^{-1/3}| \right] \quad (\text{I.12})$$

avec c la concentration de lacunes, b le covolume des atomes d'hélium, ω la coordination, k un facteur de compressibilité dépendant de l'organisation atomique et u' la dérivée du potentiel $u(r)$.

En figure I.10 est montrée une comparaison entre les différentes équations d'état présentées ci-dessus, pour une température de 300 K. Les tendances sont globalement les mêmes pour toutes les équations d'état, même si l'écart entre les EOS augmente pour les très fortes pressions. L'EOS de Cerofolini *et al.* donne une pression plus basse que les autres EOS, cependant c'est *a priori* celle qui reproduit le mieux l'hélium pour des densités élevées puisqu'elle se rapproche le plus de l'équation de Loubeyre *et al.*, qui a été ajustée sur des données avec de l'hélium solide.

Tableau I.2 – Tableau récapitulatif des EOS existantes pour l'hélium. Les "-" indiquent qu'aucun domaine de validité n'est précisé.

Auteurs	Équation	Validité (T)	Validité (P)
Trinka <i>et al.</i> [17]	Équation I.8	-	-
Mills <i>et al.</i> [80]	Équation I.9	75 - 300 K	0,2 - 2 GPa
Kortbeek <i>et al.</i> [81]	Équation I.10	100 - 1000 K	1 - 45 GPa
Loubeyre <i>et al.</i> [26]	Équation I.11	300 K	12 - 58 GPa
Cerofolini <i>et al.</i> [18]	Équation I.12	-	-

I.4.2.2 Loi de Laplace-Young

Une manière usuelle d'estimer la pression de gaz dans une bulle d'hélium dans un matériau est de supposer l'équilibre mécanique, c'est-à-dire que la bulle contient exactement la quantité d'atomes de gaz ne produisant pas de perturbations élastiques dans la matrice autour de la bulle. Dans ce cas, la pression dans la bulle s'écrit, d'après la loi de Laplace-Young (L-Y) :

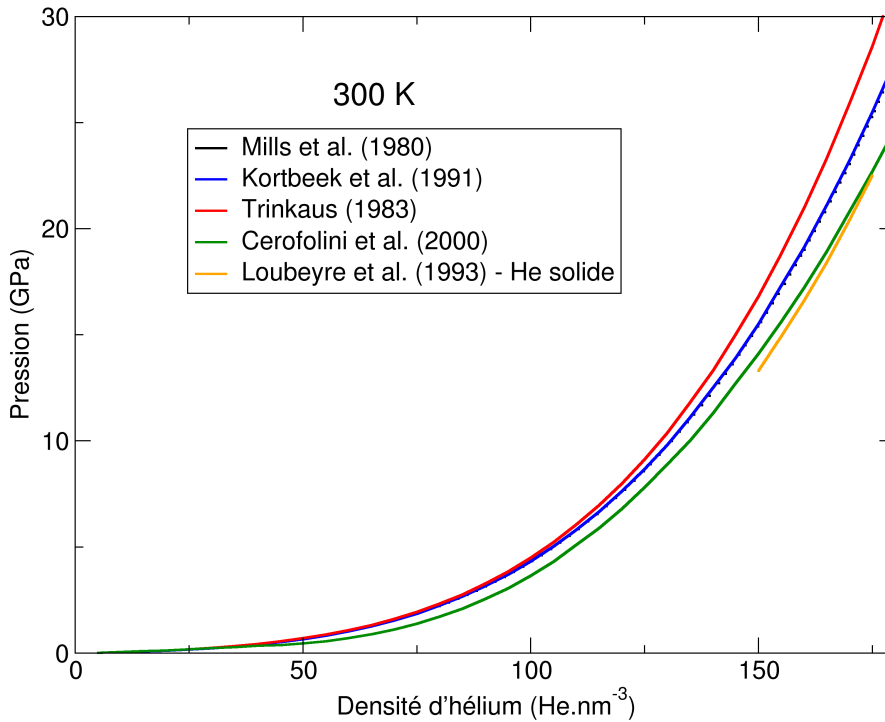


Figure. I.10 – Pression en fonction de la densité d'hélium. Comparaison entre différentes EOS, à 300 K.

$$\Delta P = P^{bulle} - P^{matrice} = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{I.13})$$

avec P^{bulle} la pression dans la bulle, $P^{matrice}$ la pression dans la matrice, γ l'énergie de surface et r le rayon de la bulle. Le terme de pression transférée à la matrice $P^{matrice}$ est cependant souvent négligé (ou oublié) dans la littérature.

Des corrections à l'équation L-Y peuvent également être apportées, comme considérer la dépendance en température de l'énergie de surface notamment [83]. Caro *et al.* [84] proposent également une modification dans le terme de l'énergie de surface pour appliquer la loi de Laplace-Young. La différence est surtout notable pour des bulles de moins de 3 nm de rayon, où il existe un facteur 2 entre la loi L-Y et celle modifiée par Caro *et al.* [84].

L'hypothèse de l'équilibre mécanique peut être valable dans le cas de bulles d'hélium dans les métaux puisqu'il y a sursaturation de lacunes. Cette loi semble ainsi être vérifiée pour les bulles d'hélium dans l'acier [20], dans du cobalt poreux [28] (figure I.11) et dans

une moindre mesure dans un alliage PdPt [19]. Cependant, une telle dépendance n'est pas trouvée pour les matériaux covalents [21–23]. Cela pourrait être dû au très petit nombre de bulles étudiées jusqu'à présent. La loi de Laplace-Young est aussi couramment utilisée pour estimer l'ordre de grandeur de la pression interne des bulles remplies de gaz. Cependant, la comparaison des prévisions avec les mesures mentionnées ci-dessus révèle une grande divergence, ce qui suggère que soit la loi de Laplace-Young n'est pas appropriée, soit les bulles d'hélium ne sont souvent pas à l'équilibre.

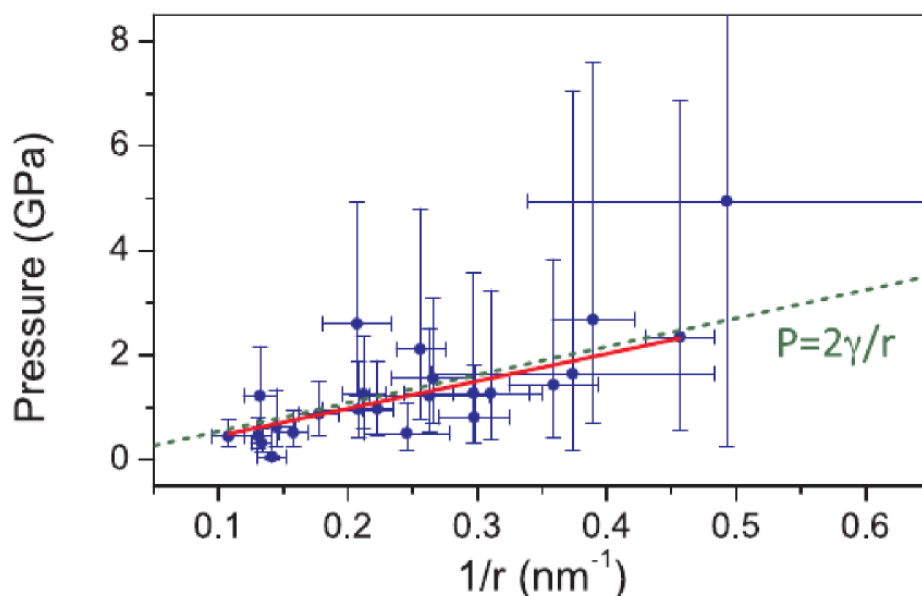


Figure. I.11 – Pression dans la bulle en fonction de l'inverse du rayon de la bulle. La loi de Laplace-Young est présentée en pointillés verts. La courbe rouge correspond à un ajustement linéaire des données. Tiré de [28].

I.4.3 Intérêt des simulations

Les simulations se sont montrées très utiles pour comprendre la formation, l'évolution ou encore l'effet sur la matrice des bulles d'hélium. Ces études ont été réalisées sur divers matériaux et différentes méthodes de simulation ont été utilisées afin d'apporter des informations complémentaires à ce qu'il était possible d'obtenir expérimentalement. Jusqu'à ce travail, peu d'études ont été réalisées sur le silicium.

L'étude des bulles d'hélium peut permettre de prédire les pressions maximales exercées

sur la matrice. Ces études peuvent notamment avoir un intérêt dans des matériaux d'intérêt dans le domaine du nucléaire. Une étude de cet équilibre a par exemple été réalisée en potentiels empiriques (PE) dans le carbure de silicium (SiC) [34] où les énergies libres des différents amas hélium-lacunes ont été calculées afin de trouver le taux d'hélium qu'une bulle peut contenir au maximum. Cette étude montre aussi qu'il est favorable pour une bulle de contenir un ratio He/V compris entre 1 et 2 dans le SiC, la densité d'hélium maximale dépendant *a priori* très peu de la température.

Dès les premiers stades de formation des amas, il est intéressant de s'interroger sur le ratio He/V présent dans ces amas. Des calculs ont été effectués pour étudier la stabilité des petits amas hélium lacunes, par exemple en dynamique moléculaire dans le fer [30, 33] ou à l'aide de calculs premiers principes dans le SiC [85] où les auteurs ont montré, à l'aide des énergies de liaison des différents amas, que pour une petite bulle de 7 lacunes, il était énergétiquement favorable que la bulle contienne jusqu'à 14 atomes d'hélium, soit un ratio hélium lacunes (He/V) de 2. Des calculs premiers principes ont également été utilisés afin de comprendre les premiers stades d'évolution des bulles dans le silicium [62], montrant notamment qu'il était favorable pour un atome d'hélium de se positionner dans une bulle si celle-ci contient au minimum deux lacunes. L'avantage des calculs premiers principes est d'être plus précis dans les calculs des énergies des différentes configurations. Cependant, il est difficile d'envisager une étude de bulles de taille de l'ordre de quelques nanomètres avec des calculs DFT.

Les bulles d'hélium peuvent dans certains cas contenir une forte pression de l'ordre de plusieurs GPa. La pression dans les bulles a notamment été étudiée en simulation dans le fer [32], dans des alliages fer-chrome [35] ou encore dans du tungstène [29]. Une méthode possible pour investiguer la pression maximale dans la bulle peut être d'introduire un certain nombre d'atomes d'hélium dans la cavité, et observer l'évolution de la densité d'hélium (pression) en fonction du ratio hélium-lacunes (He/V). Dans le fer [32], on peut remarquer sur la figure I.12 qu'en augmentant le nombre d'atomes d'hélium dans la bulle, cette dernière grossit et des déformations dans la matrice autour de la bulle apparaissent (figure I.12 (e)). La pression dans la bulle est suffisamment forte pour générer des déformations dans la matrice. La densité d'hélium dans la bulle diminue en augmentant la température [37], puisque la déformation de la matrice devient plus facile à haute température. Le volume de la bulle est donc plus grand à plus haute température, et donc la densité d'hélium dans la bulle diminue.

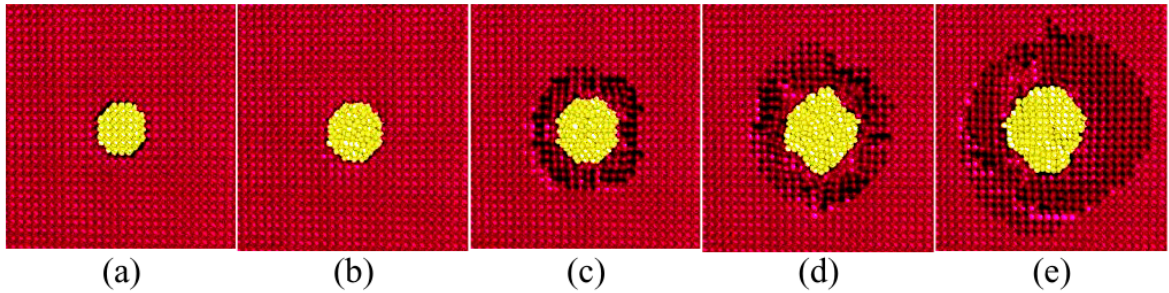


Figure. I.12 – Section transverse d'une bulle d'hélium (jaune) de 2 nm dans une matrice de fer (rouge) après relaxation pour différents ratios He/V de 1 (a) à 5 (e). Tiré de [32].

La pression dans les bulles est dans certains cas suffisante pour générer des déformations plastiques *i.e.* irréversibles dans la matrice autour des bulles, comme l'éjection (de boucles) d'interstitiels. Des études de la plasticité ont par exemple été menées dans des alliages fer/chrome [37] où des dislocations sont émises autour de la bulle du fait de la pression élevée dans la bulle. D'autre part, dans un contexte nucléaire, l'interaction entre les dislocations et les amas de défauts est essentiel afin de comprendre pourquoi les propriétés mécaniques des matériaux sont dégradées. Cette interaction a notamment été récemment étudiée dans le fer en PE [86] et a montré que plus la bulle contient d'atomes d'hélium et plus elle devient un obstacle fort au passage des dislocations, comme d'autres types d'amas de défauts [87].

La déformation de la matrice induit une modification de l'interface bulle-matrice. La bulle peut être vue comme un système coeur-coquille avec le coeur correspondant à la bulle d'hélium et la coquille l'interface entre le coeur et la matrice. Cet aspect a été observé à l'aide de simulations [35, 88] ou expérimentalement [89]. Le système est schématiquement représenté en figure I.13. La pression est constante à l'intérieur du coeur de la bulle, décroît progressivement à l'interface jusqu'à atteindre la valeur de la pression dans la matrice. Cette interface s'étale sur une zone d'environ 5 Å (cette zone dépendant probablement de paramètres tels que la taille de la bulle, la pression dans la bulle, le matériau...) où les atomes de gaz et de la matrice sont mélangés. À des pressions plus faibles, cette interface est un espacement entre les atomes de gaz et ceux de la matrice. Cela s'explique par le fait que la répulsion métal-hélium est plus forte que celle hélium-hélium [35], et la pression d'hélium n'est pas suffisante à combler ce vide, comme représenté sur la figure I.14. Cet effet est d'ailleurs à prendre en considération lorsque l'on veut calculer les énergies de

formation des bulles d'hélium, surtout dans le cas de petites bulles [90].

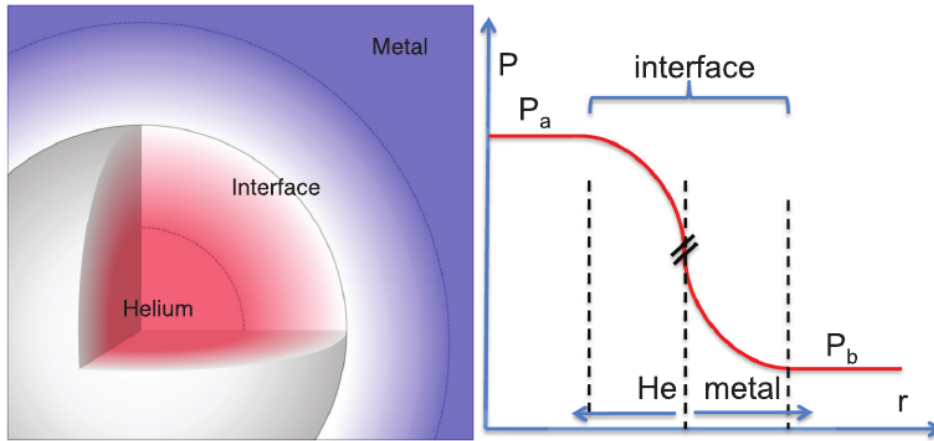


Figure. I.13 – Schéma représentant la structure cœur coquille de la bulle. Tiré de [88].

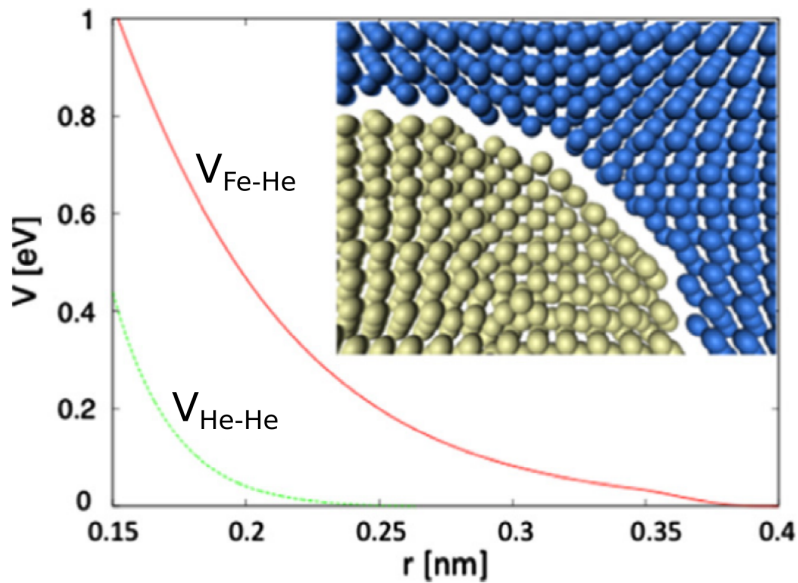


Figure. I.14 – Potentiel de paire des interactions He-He et Fe-He. L'encart montre l'espacement entre la bulle et la matrice de fer. Tiré de [35].

À une échelle supérieure, l'approche champ moyen de la dynamique d'amas [91] par exemple permet d'étudier l'évolution microstructurale des matériaux sous irradiation ou implantation. Cette approche a l'avantage d'accéder à des temps de simulations de l'ordre de l'heure, comparables aux conditions expérimentales. Ces études sont très généralement

réalisées dans les métaux, comme par exemple dans des aciers austénitiques [92] où les auteurs ont notamment montré que le rôle de l'hélium était de stabiliser les petits amas et que le flux d'hélium influait sur les distributions d'amas finales à 773 K (plus le flux est grand et plus les amas sont petits et présents en plus grand nombre).

I.4.4 Diagramme de phase de l'hélium

La pression dans les bulles peut dans certains cas être très élevée. Si la pression est suffisamment forte, d'après le diagramme de phase, il est possible que l'hélium soit à l'état solide. Pour vérifier cela, des équations de fusion peuvent alors être utilisées. Nous allons ici en détailler quelques unes, en précisant à chaque fois le domaine dans lequel elles ont été ajustées. De nombreuses études ont été réalisées pour étudier la courbe de fusion de l'hélium, que cela soit d'un point de vue expérimental [93, 94], théorique [95] ou par simulations [96].

Le diagramme de phase de l'hélium à l'état solide a été obtenu grâce à des mesures de diffraction des rayons X [26], il est présenté en figure I.15. Ce diagramme nous montre que l'hélium à l'état solide est essentiellement présent sous la forme hcp, excepté dans une zone proche de la courbe de fusion, entre 15 et 285 K, où la structure est fcc. À forte pression (> 11 GPa), l'hélium est sous forme hcp uniquement. Sur ce diagramme, l'équation de fusion utilisée pour déterminer l'état de l'hélium (ligne continue) est celle de Vos *et al.* [97] et va être détaillée ci-après.

En 1929, Simon et Glatzel [98] ont démontré une relation entre pression et température pour définir la courbe de fusion de l'hélium. Cette équation (SG) s'écrit à l'origine sous la forme :

$$\log(a + P_m) = c \times \log(T_m) + b \quad (\text{I.14})$$

avec P_m la pression, T_m la température (sur la courbe de fusion) et a, b et c des constantes. Il est possible de réécrire cette équation :

$$P_m = b \times T_m^c - a \quad (\text{I.15})$$

Vos *et al.* [97] utilisent l'équation SG (équation I.15) pour tracer la courbe de fusion de l'hélium d'après leurs mesures. Ils trouvent $P_m(\text{GPa}) = 1,6067 \times 10^{-3} T^{1,565} - 0,0$.

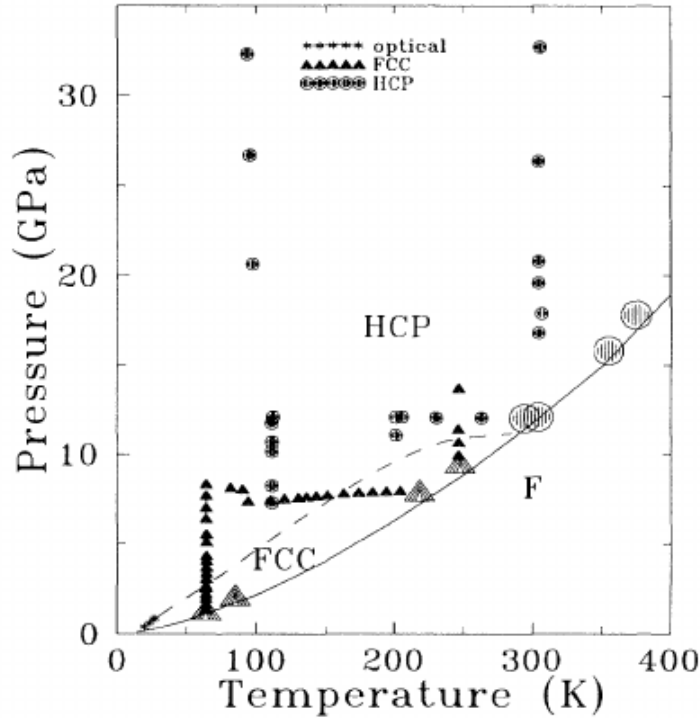


Figure. I.15 – Diagramme de phase de l'hélium. Les triangles et cercles correspondent respectivement à des mesures d'hélium solide en structure fcc et hcp. La ligne en pointillés représente la transition de phase fcc-hcp. La ligne en traits pleins correspond à l'équation de fusion de Simon et Glatzel [98], ajustée par Vos *et al.* [97]. Tiré de [26].

Les mesures ont été effectuées pour des pressions comprises entre 7 et 24 GPa et des températures comprises entre 200 et 460 K.

Mills *et al.* [80] ont réalisé des mesures entre 75 et 300 K et de 0,2 à 2 GPa. L'équation est alors : $P_m(\text{GPa}) = 1,691 \times 10^{-3} T^{1,555} - 8,11 \times 10^{-3}$.

Driessen *et al.* [99] ont également ajusté l'équation SG sur leurs données expérimentales. Cette équation ajustée s'écrit alors $P_m(\text{GPa}) = 1,56 \times 10^{-3} T^{1,564} + 0,0746$. Les données ont été acquises entre 0 et 2,5 GPa et pour des températures allant de 2 K à la température de fusion.

Une modification du modèle SG a été proposée par Kechin [100] où un terme d'amortissement en exponentielle est ajouté :

$$T_m = T_0 \left(1 + \frac{\Delta P}{a} \right)^b \times \exp(-c\Delta P) \quad (\text{I.16})$$

I.4 La bulle d'hélium à l'échelle nanométrique

avec T_0 une température de référence et $\Delta P = P - P_0$, P_0 étant également une pression de référence (point triple par exemple). Ce terme supplémentaire permet d'avoir une température de fusion maximale, quelle que soit la pression appliquée (ce qui n'était pas le cas avec l'équation SG équation I.15).

Ce formalisme a été repris par plusieurs auteurs par la suite. C'est le cas de Datchi *et al.* [101] où des mesures ont été effectuées pour des températures comprises entre 300 K et 750 K et des pressions comprises entre 13,8 et 41,2 GPa. L'équation de fusion s'écrit donc comme l'équation I.16, avec $T_0 = 15,06$ K et $P_0 = 0,1135$ GPa, représentant les coordonnées du point triple. Après ajustement, les coefficients sont donc $a = 0,1259$ GPa, $b = 0,6672$ et $c = 3,9 \times 10^{-3}$ GPa⁻¹.

Santamaría-Pérez *et al.* [102] ont également adopté le formalisme de Kechin pour ajuster leurs mesures de températures de fusion dans la gamme de pression 48-77 GPa, combinées avec des résultats antérieurs pour des pressions plus faibles comme ceux de Mills *et al.* [80], Vos *et al.* [97] ou Datchi *et al.* [101]. Les auteurs ont cependant considéré le terme exponentiel croissant, contraire à l'origine même de ce terme. La tendance est la même pour des pressions faibles, s'écarte un peu des autres équations de fusion pour des pressions allant jusqu'à 77 GPa et devient clairement non valide au delà de cette pression. Sur le domaine 0-77 GPa, l'ajustement est cohérent avec les mesures, mais l'extrapolation à des plus hautes pressions devient impossible avec un modèle physiquement erroné. Les paramètres de l'équation de fusion (équation I.16) sont les suivants : $a = 0,09$ GPa, $b = 0,62$, $c = -0,002$ GPa⁻¹, $P_0 = 0,1135$ GPa et $T_0 = 15,06$ K.

Les différentes équations de fusion sont tracées en figure I.16. Nous pouvons remarquer que les trois équations utilisant le formalisme SG sont très proches les unes des autres, alors que celles utilisant le formalisme de Kechin *et al.* encadrent ces courbes. Nous remarquons d'ailleurs le rôle du terme exponentiel à partir d'environ 20 GPa.

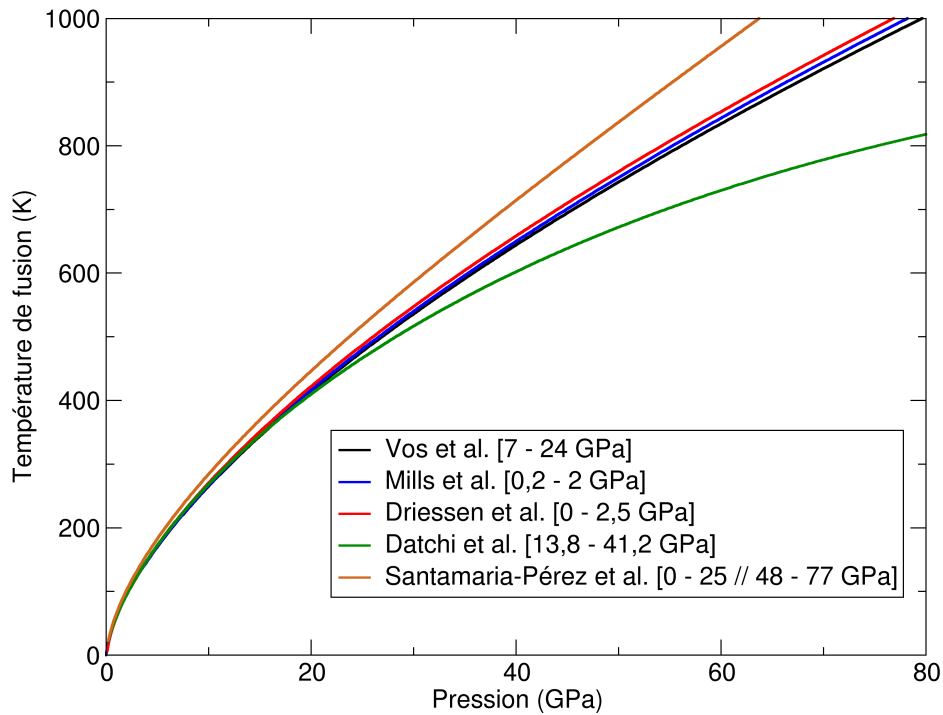


Figure. I.16 – Température de fusion de l'hélium en fonction de la pression. Les domaines de validité des équations sont indiqués entre crochets.

I.5 Questions

Voici une série de questions qui se posent à la suite de l'état de l'art, auxquelles nous avons essayé de répondre dans le cadre de cette thèse :

- Comment modéliser la densité d'hélium de manière réaliste, comparable à l'expérience ?
- Quelles informations supplémentaires peuvent nous apporter les simulations ?
- À forte densité d'hélium, comment se comporte la matrice de Si ?
- L'hélium peut-il être à l'état solide ?
- La loi de Laplace-Young est-elle adaptée pour décrire la pression dans les bulles d'hélium dans du silicium ?
- Quel mécanisme de croissance est prédominant ? À quelle température ?
- Quelle est l'influence de la présence de l'hélium sur la distribution de taille des amas ?

Chapitre II

Modèles et méthodes

Sommaire

II.1	Dynamique moléculaire classique	33
II.1.1	Principe de la dynamique moléculaire	33
II.1.1.1	Statique moléculaire	33
II.1.1.2	Dynamique moléculaire	34
II.1.2	Potentiels interatomiques	36
II.1.3	Conditions de simulation	39
II.1.4	Analyse des résultats	41
II.1.4.1	Calcul du volume de la bulle	42
II.2	Dynamique d'amas	44
II.2.1	Présentation du formalisme	44
II.2.2	Les coefficients cinétiques	46
II.2.2.1	Le coefficient d'absorption β	46
II.2.2.2	Le coefficient d'émission α	47
II.2.3	Dynamique d'amas sous irradiation	47
II.2.4	Mobilité des amas	48

Les simulations numériques sont de puissants outils pour comprendre les propriétés physiques des matériaux. Elles peuvent être utilisées de façon à comparer avec des expériences ou afin d'apporter des informations supplémentaires. Les simulations peuvent s'effectuer à différentes échelles, en fonction de ce que l'on cherche à montrer. Par exemple, les calculs premiers principes sont précis mais ne sont réalisables que pour de très petits systèmes de l'ordre de la centaine d'atomes (ou quelques centaines). La dynamique moléculaire classique (DM) est moins précise mais permet d'étudier un système contenant jusqu'à plusieurs millions d'atomes et la dynamique d'amas (DA) perd la description des mécanismes à l'échelle atomique mais des temps de simulation de l'ordre de l'heure sont possibles (pour ne citer que ces méthodes). Chacune des méthodes ayant son échelle de temps/taille caractéristique, il est primordial de bien choisir sa méthode en fonction des études menées. La dynamique moléculaire et la dynamique d'amas ont été utilisées au cours de cette thèse pour traiter les différentes problématiques. L'objet de ce chapitre est de présenter ces méthodes.

II.1 Dynamique moléculaire classique

II.1.1 Principe de la dynamique moléculaire

Le principe de la DM est d'intégrer les équations du mouvement afin de suivre la position des atomes au cours du temps. L'objectif de cette section est d'introduire la méthode de DM.

II.1.1.1 Statique moléculaire

En simulation, il est souvent nécessaire de trouver le minimum d'énergie d'un système. Pour cela, des méthodes de minimisation d'énergie ont été développées. Le principe de ces méthodes est d'ajuster les positions des atomes à chaque itération de façon à minimiser l'énergie du système et trouver ainsi un état stable (ou métastable). Les forces entre atomes sont calculées à chaque pas de temps. Un critère d'arrêt peut ensuite être choisi. Ici, nous avons fixé le critère d'arrêt sur les forces à 10^{-5} eV.Å⁻¹.

Plusieurs méthodes de relaxation permettent de trouver un minimum local d'énergie. La méthode des gradients conjugués (CG) est très fiable et est souvent utilisée. À chaque itération, le gradient de la force est combinée avec l'information de l'itération précédente

pour calculer une nouvelle direction de recherche, perpendiculaire à la dernière direction. La méthode du gradient simple ne converge pas aussi rapidement que la méthode CG mais peut être plus robuste dans certains cas. À chaque itération, la direction imposée est la direction opposée au gradient d'énergie. Enfin, la méthode FIRE [103] (pour *Fast Inertial Relaxation Engine*) est, dans certains cas, plus rapide que les deux autres méthodes. Il s'agit d'une dynamique moléculaire amortie. La trajectoire des atomes est réajustée à chaque pas avec une modification des vitesses des atomes. Dans cette thèse, nous avons utilisé les méthodes FIRE et CG.

II.1.1.2 Dynamique moléculaire

En dynamique moléculaire, il est possible de faire évoluer le système en température. Pour cela, des vitesses sont attribuées aux atomes. Le principe de la DM est d'intégrer les équations de Newton afin de remonter aux vitesses et aux positions de tous les atomes, à chaque itération. Dans le code de calcul LAMMPS [113], c'est l'algorithme de Verlet qui permet de retrouver les vitesses et positions de tous les atomes. Un développement de Taylor à l'ordre trois est appliqué sur les positions atomiques aux temps $(t + \Delta t)$ et $(t - \Delta t)$, Δt étant le pas de temps :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{\partial^3 \vec{r}_i}{\partial t^3}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (\text{II.1})$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{\partial^3 \vec{r}_i}{\partial t^3}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (\text{II.2})$$

avec $\vec{r}_i(t)$ la position de l'atome i , $\vec{v}_i(t)$ sa vitesse et $\vec{a}_i(t)$ son accélération, à l'instant t . Si l'on additionne les équations II.1 et II.2, la position de l'atome $\vec{r}_i(t)$ peut s'exprimer en fonction de $\vec{r}_i(t + \Delta t)$, $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ et $\vec{a}_i(t)$:

$$\vec{r}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) + \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2} + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (\text{II.3})$$

Il est possible d'exprimer l'accélération à l'aide de l'équation de Newton :

$$\vec{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \nabla V(\vec{r}_i(t)) \quad (\text{II.4})$$

où m_i est la masse de l'atome i . La position de chaque atome est donc calculée à toutes les itérations, à partir du potentiel V . Les vitesses des atomes ne sont pas requises pour déterminer l'évolution du système (équation II.3), mais il est souvent utile de les connaître. Pour cela, en soustrayant les équations II.1 et II.2, avec un développement à l'ordre deux, nous retrouvons l'expression des vitesses :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (\text{II.5})$$

L'énergie cinétique du système peut alors s'écrire :

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i [v_i(t)]^2 \quad (\text{II.6})$$

Enfin, la température peut se retrouver à partir de l'énergie cinétique, avec k_B la constante de Boltzmann et N le nombre de particules :

$$T(t) = \frac{2K(t)}{3Nk_B} \quad (\text{II.7})$$

Thermostat :

Lors des simulations effectuées dans cette thèse, différentes températures sont considérées, dans un ensemble canonique NVT où N le nombre de particules, V le volume et T la température sont maintenus constants, ou dans un ensemble isotherme-isobare NPT où la pression est constante (le volume peut évoluer). En DM, il est possible de contrôler la température, par exemple à l'aide d'un thermostat de Nosé-Hoover [104]. Les équations du mouvement contiennent alors une force permettant de contrôler la température au cours de la simulation :

$$m_i \vec{a}_i(t) = \vec{F}_i - \xi m_i \vec{v}_i(t) \quad (\text{II.8})$$

avec ξ un coefficient de friction. Ce coefficient permet de réduire l'accélération si la température calculée du système est au-dessus de la valeur imposée par le thermostat ($\xi > 0$), ou de l'augmenter si la température est plus faible que celle imposée ($\xi < 0$). Le principe est similaire pour maintenir une pression constante sur les faces de la boîte de

simulation en NPT.

Pression :

La pression dans un système à trois dimensions peut se retrouver à l'aide de l'équation du viriel :

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle \quad (\text{II.9})$$

La pression dans la bulle d'hélium pourra ainsi être calculée en sommant les contributions de tous les atomes d'hélium (i). Il faut cependant connaître le volume V de la bulle, ce qui n'est pas forcément simple à définir numériquement. Nous détaillerons dans la section II.1.4 la méthode que nous avons utilisée pour estimer le volume de la bulle.

II.1.2 Potentiels interatomiques

En dynamique moléculaire classique (DM), les interactions entre atomes sont représentées par des potentiels interatomiques. Ces potentiels sont généralement ajustés sur des données expérimentales ou sur des calculs premiers principes afin de reproduire au mieux les propriétés du matériau. Différents formalismes existent pour décrire l'énergie E de l'interaction entre atomes. Le plus simple d'entre eux est de considérer uniquement des interactions de paires :

$$E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (\text{II.10})$$

avec \vec{r}_i (\vec{r}_j) le vecteur position de l'atome i (j) et ϕ une fonction d'interaction de paire. Cependant, ce modèle d'interaction est assez simpliste et, même s'il permet de reproduire le comportement de la plupart des gaz rares, il n'est pas adapté pour traiter correctement la plupart des métaux ou semi-conducteurs.

La méthode EAM (*Embedded Atom Method*) a été développée par Daw et Baskes [105] afin de tenir compte de la nature des interactions entre atomes à N-corps. Ce formalisme permet de reproduire le fait que lorsqu'un atome perd une liaison, les autres liaisons sont renforcées. Cette propriété permet de mieux décrire les défauts comme les lacunes, qui sont mal reproduites par un simple potentiel de paire, chaque liaison étant traitée indépendamment des autres. Dans la méthode EAM, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i) \quad (\text{II.11})$$

avec ϕ_{ij} un potentiel de paire et R_{ij} la distance entre les atomes i et j . L'interaction de paire est sommée sur tous les voisins j de l'atome i compris dans un rayon de coupure défini par le potentiel. Ce terme correspond à l'interaction coulombienne répulsive entre les deux noyaux. Le second terme comprend une fonctionnelle F_i qui permet de décrire l'énergie de l'atome i immergé au milieu d'une densité électronique ρ_i (qui vaut, en première approximation, la somme des densités électroniques produites par tous les autres atomes à cet endroit).

Potentiels utilisés :

Dans le cadre de notre étude, différents potentiels modélisant l'interaction Si-Si ont été utilisés, à titre de comparaison. Il existe un grand nombre de potentiels développés pour l'interaction Si-Si, nous avons utilisé trois potentiels parmi les plus courants dans la littérature. L'un d'eux est le potentiel développé par Stillinger et Weber [106], qui est décrit comme une somme d'un potentiel à deux corps et d'un potentiel à trois corps :

$$E = \sum_i \sum_{j > i} \phi_2(R_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k > j} \phi_3(R_{ij}, R_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (\text{II.12})$$

avec R_{ij} (R_{ik}) la distance entre l'atome i (i) et l'atome j (k), et θ_{ijk} l'angle entre les atomes i , j et k .

Tersoff [107] a également développé un potentiel pour les interactions Si-Si. Celui-ci se décompose comme suit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_C(R_{ij}) [a_{ij}(R_{ij}, R_{ik}) f_R(R_{ij}) + b_{ij}(R_{ij}, R_{ik}, \theta_{ijk}) f_A(R_{ij})] \quad (\text{II.13})$$

avec f_C une fonction de coupure, f_R et f_A les potentiels de paire répulsif (R) et attractif (A), a_{ij} un terme limitant la portée de l'interaction répulsive et b_{ij} un terme prenant en compte les liaisons et les coordinations entre les atomes i et j .

Un troisième formalisme possible pour modéliser les interactions Si-Si est d'utiliser un potentiel MEAM [108], qui utilise le formalisme EAM de l'équation II.11 en modifiant les termes de l'interaction de paire (ϕ_{ij}) et de la densité électronique $\bar{\rho}$. La fonction d'immersion peut s'écrire :

$$F_i \rho_i = A_i E_i^0 \bar{\rho}_i \ln \left[\frac{\bar{\rho}_i^{(0)}}{\rho_i^0} G_i \left(\sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left(\frac{\bar{\rho}_i^{(k)}}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \right)^2 \right) \right] \quad (\text{II.14})$$

avec A_i un paramètre dépendant de l'élément du type i , E_i^0 l'énergie de sublimation, G_i une fonction pouvant différer en fonction de l'élément dans la simulation et $t_i^{(k)}$ un coefficient de pondération. Les densités électroniques s'écrivent :

$$\rho_i^{a(k)}(R_{ij}) = \rho_{i0} \exp \left[-\beta_i^{(k)} \left(\frac{R_{ij}}{r_i^0} - 1 \right) \right] \quad (\text{II.15})$$

où r_i^0 est la distance premier voisin dans la structure de référence et $\beta_i^{(k)}$ des paramètres dépendant de l'élément.

Dans le formalisme, le potentiel d'interaction de paires est également modifié. Le terme de paire comprend alors l'énergie de Rose E^r qui s'écrit :

$$E^r = -E_c \left(\frac{1 + a_* + a_3(a_*^3)}{r/r_e} \right) \exp(-a_*) \quad (\text{II.16})$$

où $a_* = \alpha(r/r_e - 1)$, E_c l'énergie de cohésion, r_e la distance d'équilibre entre atomes, et a_3 pouvant prendre 2 valeurs, dépendant de la valeur de r par rapport à r_e .

Le potentiel Si-Si utilisé pour la plupart des calculs menés dans le cadre de cette thèse est celui développé par Baskes [108], et les paramètres MEAM sont détaillés dans la table II.1.

Les interactions Si-He et He-He sont quant à elles décrites par le potentiel développé par Pizzagalli *et al.* [36]. Le formalisme MEAM a également été choisi pour reproduire le fait qu'il est énergétiquement plus favorable pour un atome d'hélium de se loger dans un site tétraédrique qu'au centre d'une lacune [60, 61, 109]. Il est impossible avec un simple potentiel de paire de reproduire ce résultat qui est important pour les premiers stades d'évolution des bulles. Les paramètres du potentiel MEAM He-He ont été ajustés à la fois sur un potentiel de paire développé par Tang et Toennies [110] (pour la partie attractive) et sur des calculs premiers principes (pour la partie répulsive). Tous les paramètres des différents potentiels MEAM sont détaillés dans la table II.1.

Notons toutefois que le potentiel MEAM pour l'interaction He-He n'est pas forcément adapté pour des pressions supérieures à 10 GPa [36]. Dans cette étude, nous utiliserons donc également le potentiel He-He développé par Beck [111], qui a été utilisé à plusieurs

Tableau II.1 – Paramètres MEAM utilisés.

	Si-Si [108]	He-He [36]	Si-He [36]
Structure	Diamant	hcp	Dimère
E_c	4,63	0,0073775	0,0077
r_e	5,431	2,9113	2,912
α	4,87	10,5	9,0
A	1,0	-0,35	
$\beta^{(0)}$	4,4	0,75	
$\beta^{(1)}$	5,5	0,0	
$\beta^{(2)}$	5,5	0,0	
$\beta^{(3)}$	5,5	0,0	
$t^{(0)}$	1,0	1,0	
$t^{(1)}$	3,13	1,0	
$t^{(2)}$	4,47	1,0	
$t^{(3)}$	-1,80	1,0	
ρ_0^a	2,35	109,0	
$a_3(r > r_e)$		0,15	0,011
$a_3(r < r_e)$		0,0	0,011

reprises pour modéliser l'hélium dans les bulles dans des métaux [17, 30, 33, 112]. Ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$E(r) = A \exp(-\alpha r - \beta r^6) - \frac{0,869}{(r^2 + a^2)^3} \left(1 + \frac{2,709 + 3a^2}{r^2 + a^2} \right) \quad (\text{II.17})$$

avec $a = 0,675 \text{ \AA}$, $\alpha = 4,390 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta = 3,746 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-6}$ et $A = 398,7 \text{ eV}$.

II.1.3 Conditions de simulation

La procédure pour construire la boîte de simulation est la suivante. Dans un premier temps, du silicium massif est créé dans une boîte cubique, répétée périodiquement dans les trois dimensions. Afin de modéliser une bulle remplie d'hélium, une cavité est creusée en enlevant des atomes de silicium dans une sphère de diamètre d_0 , au centre de la boîte. Les atomes d'hélium sont ensuite insérés aléatoirement dans la cavité. La densité initiale d'hélium est exprimée en terme de ratio hélium/lacunes (He/V) soit le nombre d'atomes d'hélium divisé par le nombre initial de lacunes (nombre d'atomes de silicium

retirés). Cette quantité ne dépend donc pas de la taille de la bulle. Les différentes étapes et conditions de simulation sont résumées dans la figure II.1.

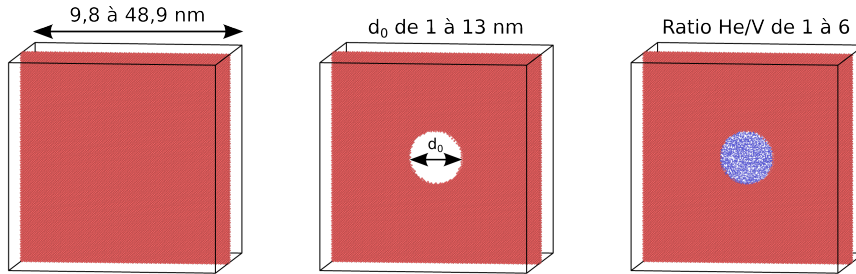


Figure. II.1 – Schéma représentant les différentes étapes et conditions de simulation. Uniquement une tranche de la boîte est montrée. L'exemple présenté ici est une bulle de diamètre initial $d_0 = 6,5$ nm dans une boîte de $(24,4 \text{ nm})^3$ et avec un ratio He/V = 1.

Différentes tailles de bulle ont été considérées, pour des valeurs de diamètre initial d_0 allant de 1 à 13 nm. Dans l'optique d'étudier les bulles d'hélium sous diverses conditions, différentes tailles de boîtes ont également été testées. La plus grande boîte contient environ 6 millions d'atomes dans $(90 a_0)^3 = (48,9 \text{ nm})^3$ avec $a_0 = 5,431 \text{ \AA}$ et permet d'étudier une bulle isolée. Diminuer la taille de la boîte diminue la distance entre bulles, du fait des conditions aux limites périodiques. La plus petite boîte considérée dans cette étude est $(9,8 \text{ nm})^3$. Cet artifice nous permettra d'étudier l'influence de la présence d'autres bulles au voisinage de la bulle étudiée.

Les atomes d'hélium étant insérés de manière aléatoire dans la cavité, il est possible que certains atomes se trouvent très proches les uns des autres, ce qui générerait des forces énormes en début de simulation. Pour remédier à cela, un calcul est d'abord effectué dans l'ensemble NVE (nombre de particules, volume et énergie constants) pendant 0,1 ps, avec la contrainte que la distance maximum qu'un atome peut parcourir en un pas de temps est $0,1 \text{ \AA}$. Cette étape permet de réduire considérablement les forces maximales exercées sur certains atomes, surtout pour un fort ratio He/V. Une étape supplémentaire de minimisation des forces par la méthode FIRE [103] est ensuite effectuée. La validation de cette procédure de calcul sera discutée dans le chapitre 3.

Nous avons effectué des simulations en dynamique moléculaire en utilisant le code LAMMPS [113]. Le pas de temps utilisé pour les intégrations est de 1 fs. Les différents potentiels utilisés sont décrits au début de cette partie. Les calculs de DM sont réalisés à différentes températures à l'aide du thermostat Nose-Hoover [104]. Nous avons considéré

II.1 Dynamique moléculaire classique

80 K et 300 K pour comparer avec les températures expérimentales de mesure [21, 23], et 573 K, 823 K and 973 K pour comparer avec différentes températures expérimentales de recuit [23]. Les temps de simulation ont été choisis en fonction de la température : de 40 ps à 80 K jusqu'à 120 ps à 973 K de façon à obtenir un état stationnaire pour chaque température. La procédure de calcul est résumée en figure II.2.

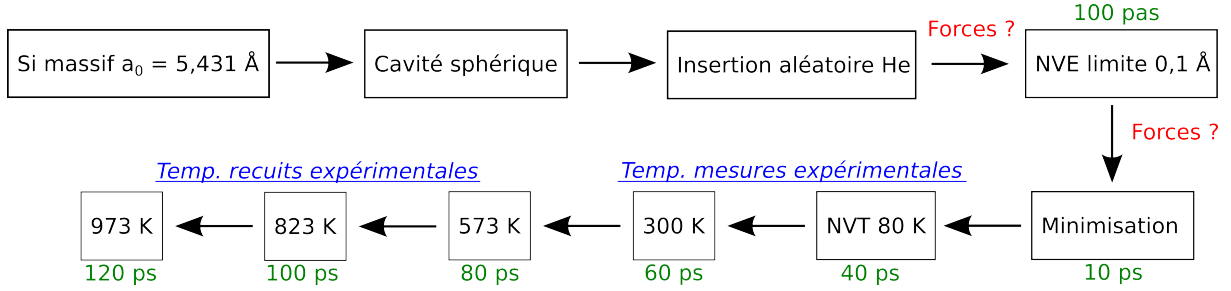


Figure. II.2 – Schéma représentant la procédure de calcul.

La dilatation thermique doit être prise en compte afin d'éviter d'induire des pressions additionnelles sur les faces de la boîte. Nous avons calculé indépendamment le paramètre de maille d'équilibre du silicium massif pour différentes températures avec des simulations dans l'ensemble NPT. Le paramètre de maille trouvé pour chaque température est ensuite réutilisé pour les simulations avec des bulles. Le coefficient d'expansion thermique obtenu par le calcul est $1,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, ce qui est légèrement supérieur à la valeur expérimentale ($2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [114]. Les conditions de simulation sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 – Temps de simulation et paramètre de maille considérés pour différentes températures.

T (K)	80	300	573	823	973
Temps (ps)	40	60	80	100	120
a_0 (Å)	5,437	5,453	5,473	5,493	5,505

II.1.4 Analyse des résultats

Différents outils ont été utilisés afin d'analyser les données obtenues et pour la visualisation, comme le logiciel OVITO [115]. Il permet notamment de reconnaître les structures et certains défauts, comme les dislocations par exemple, dans un système. En particulier,

la valeur issue de l'analyse CNA (pour *Common Neighbour Analysis*) [116] a été utilisée afin d'identifier la structure cristalline autour de chaque atome. Le logiciel OVITO nous a également permis de repérer la structure diamant, et d'ainsi identifier les défauts dans la matrice de silicium. L'outil DXA (*Dislocation extraction analysis*) [117] nous a permis de déterminer si le système comportait des dislocations. Le logiciel OVITO a également été utilisé pour calculer la fonction de distribution radiale, utile afin de connaître les distances des voisins de chaque atome, nous donnant des informations sur la structure.

Les grandeurs physiques qui sont extraites par la suite sont, entre autres, la densité d'hélium et la pression dans la bulle. Dans les deux cas, il est nécessaire de connaître le volume de la bulle.

II.1.4.1 Calcul du volume de la bulle

En première approximation, le volume de la bulle pourrait être défini comme étant $\frac{4}{3}\pi r^3$ avec r le rayon de la bulle. Cependant, cela ne fonctionne que si la bulle est sphérique, ce qui n'est pas toujours le cas. Les bulles peuvent parfois présenter des facettes [11, 51, 52] et le calcul du volume de la bulle avec cette méthode deviendrait alors trop approximatif.

L'approche que nous avons utilisée reprend le principe de volume de Voronoï. Chaque atome admet alors un volume dans lequel tous les points de ce volume sont plus proches de cet atome que de n'importe quel autre atome (figure II.3). Le volume de la bulle est alors calculé comme la somme des volumes de Voronoï de tous les atomes d'hélium. Sauf si spécifié, la densité d'hélium est alors calculée en divisant le nombre d'atomes d'hélium par le volume de la bulle. Le diamètre final de la bulle d est ensuite calculé à partir du volume de la bulle, en considérant celle-ci comme étant sphérique (comme un diamètre "moyen").

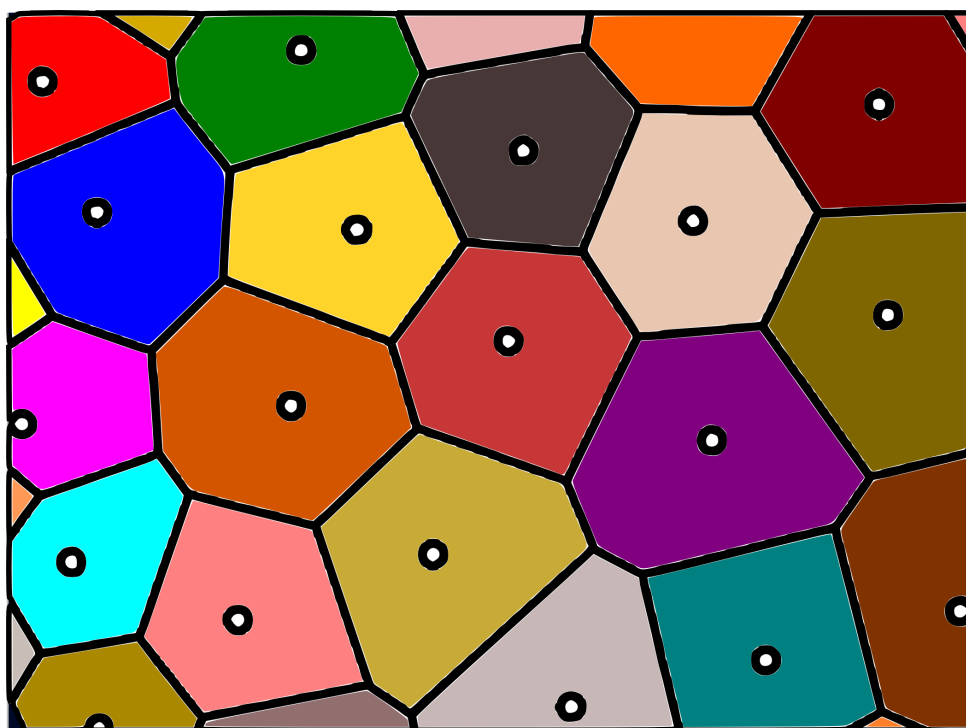


Figure. II.3 – Schéma représentant les volumes (surfaces ici) de Voronoï. Chaque cellule correspond à la zone d'influence d'un atome (cercle noir).

II.2 Dynamique d'amas

La seconde partie de ce travail s'articule autour des mécanismes de formation des bulles d'hélium dans le silicium. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de dynamique d'amas. C'est une approche en champ moyen permettant de suivre l'évolution des distributions d'amas au cours du temps. Le code de calcul CRESCENDO [91] (nom provenant de *Chemical Rate Equations for the Simulation of Clustering*) a été utilisé dans notre travail. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Thomas Jourdan (SRMP - CEA Saclay).

II.2.1 Présentation du formalisme

Le formalisme le plus simple est de considérer un système à une dimension, c'est-à-dire des amas contenant uniquement un seul type d'espèce. Par exemple, pour des amas d'autodéfauts, chaque type d'amas peut être identifié par un seul indice n (lacunes si $n < 0$ ou interstitiels si $n > 0$). En supposant que seuls les monomères ($n = 1$ et $n = -1$) peuvent être absorbés et émis par les amas, l'évolution des amas est régie par les équations suivantes :

$$\frac{dC_n}{dt} = (J_{n-1 \rightarrow n} - J_{n \rightarrow n+1}) + (J_{n+1 \rightarrow n} - J_{n \rightarrow n-1}) \quad n \geq 2 \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -J_{1 \rightarrow 2} - \sum_{n \geq 2} J_{n \rightarrow n+1} \quad (\text{II.19})$$

avec C_n la concentration des amas contenant n monomères, $J_{n \rightarrow n+1}$ le flux d'amas entre les classes (n) et ($n + 1$), dû à la mobilité d'un amas ($n + 1$) - (n) = (1), soit un mono-interstitiel. Les autres flux se déduisent par le même raisonnement. Le flux $J_{n \rightarrow n+1}$ s'écrit :

$$J_{n \rightarrow n+1} = \beta_{n \rightarrow n+1} C_n C_1 - \alpha_{n+1 \rightarrow n} C_{n+1} \quad (\text{II.20})$$

avec β_n et α_n le coefficient d'absorption et d'émission d'un monomère. Une représentation schématique des processus d'absorption et d'émission est proposée en figure II.4.

À titre d'exemple, en considérant un amas (n) immobile et que seules les espèces de type mono-interstitiel (1) ou mono-lacune (-1) sont mobiles, l'équation à résoudre est

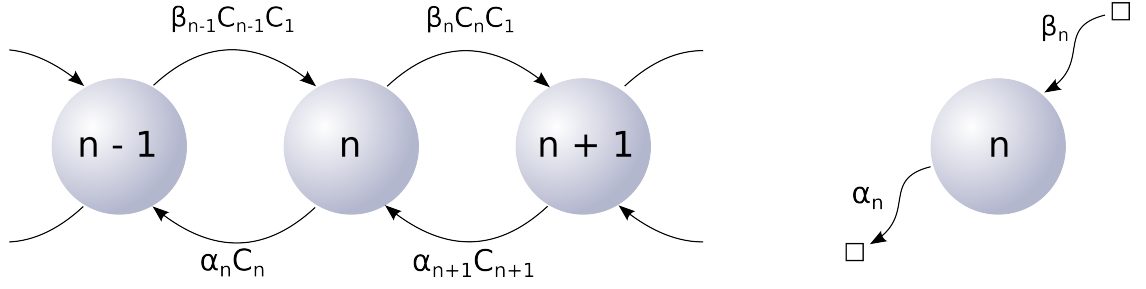


Figure. II.4 – Représentation schématique des processus d'absorption et d'émission. Les flux de lacunes ne sont pas représentés.

l'équation II.21 :

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_n}{dt} = & \beta_{(n-1) \rightarrow (n)} C_1 C_{n-1} - \beta_{(n) \rightarrow (n+1)} C_1 C_n \\
 & + \beta_{(n+1) \rightarrow (n)} C_{-1} C_{n+1} - \beta_{(n) \rightarrow (n-1)} C_{-1} C_n \\
 & + \alpha_{(n+1) \rightarrow (n)} C_{n+1} - \alpha_{(n) \rightarrow (n-1)} C_n \\
 & + \alpha_{(n-1) \rightarrow (n)} C_{n-1} - \alpha_{(n) \rightarrow (n+1)} C_n
 \end{aligned} \tag{II.21}$$

(pour $n \geq 2$)

L'évolution temporelle de la distribution se calcule alors en résolvant ce type de système d'équations différentielles couplées.

Nous utiliserons la notation $\nu = (n, p)$ pour définir un amas contenant $|n|$ auto-interstitiels de silicium (si $n > 0$) ou lacunes (si $n < 0$) et p ($p \geq 0$) atomes d'hélium. Les équations ont la même forme qu'à une dimension :

$$\frac{dC_\nu}{dt} = \sum_{\mu \text{ mobile}} [J_{\nu-\mu \rightarrow \nu} - J_{\nu \rightarrow \nu+\mu}] \tag{II.22}$$

où μ est un amas (m, q) différent de ν , C_ν est la concentration des amas ν et $J_{\nu \rightarrow \nu+\mu}$ le flux entre un amas ν et un amas $\nu + \mu$, du fait de la mobilité de l'amas μ (idem pour $J_{\nu-\mu \rightarrow \nu}$). Si l'amas ν est mobile, il faut également prendre en compte les réactions auxquelles il participe :

$$\frac{dC_\nu}{dt} = \sum_{\mu \text{ mobile}} [J_{\nu-\mu \rightarrow \nu} - J_{\nu \rightarrow \nu+\mu}] - \sum_{\mu} J_{\mu \rightarrow \mu+\nu} - K_\nu \tag{II.23}$$

avec K_ν le taux d'élimination des amas ν sur les puits de défauts (surfaces, joints de

grain, dislocations...).

De la même manière que précédemment, le flux $J_{\nu \rightarrow \nu + \mu}$ s'écrit à deux dimensions :

$$J_{\nu \rightarrow \nu + \mu} = \beta_{\nu \rightarrow \nu + \mu} C_\nu C_\mu - \alpha_{\nu + \mu \rightarrow \nu} C_{\nu + \mu} \quad (\text{II.24})$$

Les coefficients d'absorption β et d'émission α sont donc à déterminer pour suivre l'évolution des distributions d'amas au cours du temps.

II.2.2 Les coefficients cinétiques

La physique de la dynamique d'amas est contenue dans les coefficients d'absorption et d'émission. En particulier, la thermodynamique se retrouve dans les coefficients d'émission α tandis que la cinétique est quant à elle principalement reliée au coefficient d'absorption β .

II.2.2.1 Le coefficient d'absorption β

Le coefficient d'absorption β est obtenu à partir de l'équation de diffusion (en régime stationnaire) et peut s'écrire :

$$\beta_{\nu \rightarrow \nu + \mu} = 4\pi(R_\nu + R_\mu)(D_\nu + D_\mu) \quad (\text{II.25})$$

avec R_ν (R_μ) le rayon de l'amas ν (μ), et D_ν (D_μ) le coefficient de diffusion de l'amas ν (μ). L'équation II.25 est une bonne approximation dans la plupart des cas. Cependant, dans le code CRESCENDO utilisé, des termes supplémentaires sont ajoutés à cette équation :

$$\beta_{\nu \rightarrow \nu + \mu} = 4\pi Z_{\nu, \mu}(R_\nu + R_\mu + d_{\nu, \mu})(D_\nu + D_\mu) \quad (\text{II.26})$$

avec $Z_{\nu, \mu}$ un facteur tenant compte de la forme géométrique des amas et d'effets élastiques et $d_{\nu, \mu}$ une constante de l'ordre de la maille atomique permettant à deux amas d'interagir sans pour autant être en contact.

II.2.2.2 Le coefficient d'émission α

Le coefficient d'émission α se déduit de la condition $J_{\nu \rightarrow \nu+\mu} = 0$ à l'équilibre et peut s'écrire :

$$\alpha_{\nu+\mu \rightarrow \nu} = \frac{\beta_{\nu \rightarrow \nu+\mu}}{V_{at}} \exp\left(-\frac{F_{\nu+\mu \rightarrow \nu}^b}{k_B T}\right) \quad (\text{II.27})$$

avec $\beta_{\nu \rightarrow \nu+\mu}$ le coefficient d'absorption, V_{at} le volume atomique, $F_{\nu+\mu \rightarrow \nu}^b$ l'énergie libre de liaison d'un amas μ à un amas ν , k_B la constante de Boltzmann et T la température. L'énergie de liaison $F_{\nu+\mu \rightarrow \nu}^b$ vaut $F_\nu + F_\mu - F_{\nu+\mu}$, avec F_η l'énergie libre de l'amas η .

Étant donné que la thermodynamique ne dépend que des énergies libres des amas, ces dernières doivent être calculées avec grande précaution puisqu'elles déterminent la stabilité des amas et influencent grandement la distribution finale obtenue. Le modèle développé pour la dynamique d'amas sera détaillé dans le chapitre 4.

II.2.3 Dynamique d'amas sous irradiation

La dynamique d'amas permet également de modéliser un système soumis à une irradiation ou à une implantation. Lors de l'implantation, des auto-défauts sont générés en grand nombre. Ces défauts (ainsi que les solutés) peuvent s'agglomérer entre eux afin de former des cavités (ou bulles), des boucles de dislocation, ou des tétraèdres de fautes d'empilement. La création de défauts ponctuels est traduite par le terme G_ν . Cependant, le terme source est difficile à déterminer avec précision. Il est possible d'estimer le taux de création de défauts à l'aide de codes de collisions tels que SRIM [118], comme cela a été effectué dans ce travail. Notons qu'une spatialisation peut être introduite dans CRESCENDO en considérant un terme source dépendant de la profondeur d'implantation.

En considérant tous les amas mobiles, l'équation peut se réécrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dC_\nu}{dt} = & \sum_{\substack{\mu \in \mathcal{M} \\ \nu-\mu \neq 0}} J_{\nu-\mu \rightarrow \nu} - \sum_{\mu \in \mathcal{M}} J_{\nu \rightarrow \nu+\mu} - \sum_{\mu \in \Omega} J_{\mu \rightarrow \nu+\mu} \\ & - \sum_i \sum_{j \in \mathcal{N}(i)} k_{i,j,\nu}^2 D_\nu (C_\nu - C_{i,j,\nu}^m) + G_\nu \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

avec \mathcal{M} correspondant à l'espace des amas mobiles. La somme sur les amas Ω tient compte de l'absorption et de l'émission de l'amas ν mobile par tous les amas. Le dernier

terme est relié à l'interaction avec les puits (dislocations, joints de grain...) avec $k_{i,j,\nu}^2$ la force du puits. La concentration $C_{i,j,\nu}^m$ correspond à la concentration des espèces dans la matrice proche du puits.

II.2.4 Mobilité des amas

Dans le modèle utilisé, tous les amas ne sont pas mobiles. Le coefficient de diffusion d'un amas ν s'écrit $D_\nu = D_0 \exp(-\frac{E_m}{k_B T})$ avec D_0 un préfacteur, E_m l'énergie de migration de l'amas ν , k_B la constante de Boltzmann et T la température. Les différentes espèces mobiles ainsi que leur énergie de migration sont résumées dans la table II.3. En ce qui concerne le préfacteur du coefficient de diffusion D_0 , nous avons choisi l'approximation $D_0 = a^2 \nu$ avec a le paramètre de maille du silicium (5,431 Å dans notre cas) et ν la fréquence de Debye (prise ici à 10^{13} s^{-1}).

Tableau II.3 – Tableau récapitulant les espèces mobiles, préfacteurs D_0 et énergies de migration utilisées.

Type d'amas	n	p	D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_m (eV)
monolacune	-1	0	$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,3 [119]
bilacune	-2	0	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,2 [120]
hélium	0	1	$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,68 [121]
auto-interstitiel	1	0	$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,07 [122]

Chapitre III

Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à
l'échelle nanométrique

Sommaire

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles	52
III.1.1 Étude de la bulle isolée	52
III.1.2 Influence de la méthode d'insertion des atomes d'hélium dans la bulle	58
III.1.3 Effet du rapport d'aspect	61
III.1.4 Interface bulle-matrice	62
III.1.5 Effet de la distance entre bulles	65
III.1.6 Influence de la présence d'hélium en interstitiel dans la matrice	66
III.1.7 Effet du potentiel	68
III.2 Étude de l'hélium solide	72
III.2.1 Calcul de la température de fusion de l'hélium massif	73
III.2.2 Estimation de la température de fusion d'une bulle d'hélium dans du Si	76
III.2.3 Étude de la solidification avec une rampe en température . . .	80
III.3 Discussion	84
III.4 Conclusion	87

Dans ce chapitre, nous allons étudier les différentes propriétés d'une bulle d'hélium : densité d'hélium et pression en relation avec le diamètre de la bulle. Nous détaillerons les paramètres pouvant influencer la densité d'hélium dans la bulle, ainsi que l'état de l'hélium dans la bulle. Enfin, les résultats seront discutés.

Préambule :

Le travail présenté ici fait suite aux travaux expérimentaux de thèse de Kévin Alix [54]. Dans tout ce qui suit, nous évoquerons les échantillons recuits à 773 K et 973 K en faisant référence à ces travaux. Les images obtenues en microscopie électronique en transmission sont présentées en figure III.1. Les distributions, tailles de bulles et morphologies sont différentes en fonction des deux températures de recuit. De la même manière, les densités d'hélium mesurées sont différentes dans les deux échantillons. Dans cette section, nous allons étudier différentes propriétés physiques liées aux bulles d'hélium, et nous comparerons nos résultats notamment à ces résultats expérimentaux.

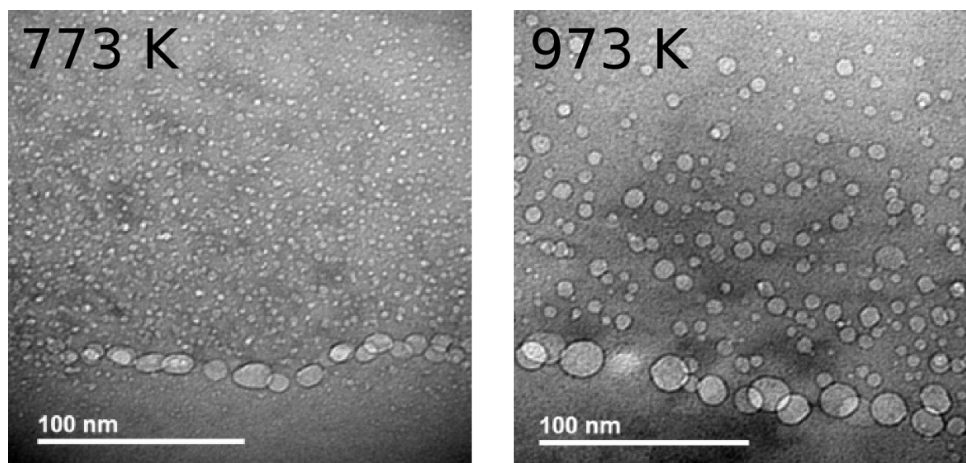


Figure. III.1 – Images MET d'un échantillon de silicium implanté à une fluence de 7.10^{16} He.cm⁻² et recuit pendant 30 min à 773 K et 973 K.

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

Statistique et reproductibilité des calculs :

En premier lieu, des tests ont été effectués afin d'étudier l'effet éventuel des distributions initiales aléatoires des vitesses et des positions sur la densité d'hélium finale. Dans une boîte de $(50 a_0)^3 = (27,2 \text{ nm})^3$, avec une bulle de 6,5 nm de diamètre initial, un ratio $\text{He}/V = 6$ et à 300 K, nous avons effectué 5 tests. Les densités d'hélium varient entre 121 et 123,6 $\text{He} \cdot \text{nm}^{-3}$ en appliquant une minimisation de l'énergie après les pas de calcul en NVE. Ceci nous confirme que les résultats sont reproductibles, puisque nous avons considéré ici le plus gros ratio He/V , c'est dans ce cas extrême que nous devrions avoir les variations les plus importantes. Par la suite, un seul calcul sera réalisé puisque nous considérons que la différence engendrée par les distributions initiales des positions ou vitesses est négligeable sur le résultat final.

III.1.1 Étude de la bulle isolée

Dans un premier temps, une bulle isolée dans une matrice de silicium massif à une température de 300 K a été considérée (un exemple est présenté figure III.2). Pour un ratio initial $\text{He}/V = 1$ (figure III.2a), le nombre d'atomes d'hélium introduit dans la bulle est égal au nombre d'atomes de silicium retiré. Un gap est clairement visible entre les atomes d'hélium dans la bulle et les atomes de silicium dans la matrice. Cet effet est dû à une interaction Si-He qui est plus forte que l'interaction He-He. La densité d'hélium n'est pas suffisante pour compenser la répulsion Si-He. Un tel gap a déjà été observé dans le cas d'une bulle d'hélium dans le fer [32, 35, 90]. Notons que la présence d'un gap implique que, de par notre méthode pour calculer le volume de la bulle (en sommant les volumes de Voronoï des atomes d'hélium), le volume de la bulle est légèrement sous-estimé. En effet, dans une décomposition en volume de Voronoï, la moitié du gap appartient aux atomes de silicium à l'interface, comme représenté schématiquement en figure III.3. Par conséquent, plus le gap est large et plus le volume de la bulle est sous-estimé. Dans le cas extrême d'un atome d'hélium seul au centre d'une cavité, le volume de la 'bulle' (de l'atome d'hélium seul) serait égal à environ $1/8$ ($1/2^3$) du volume de la cavité.

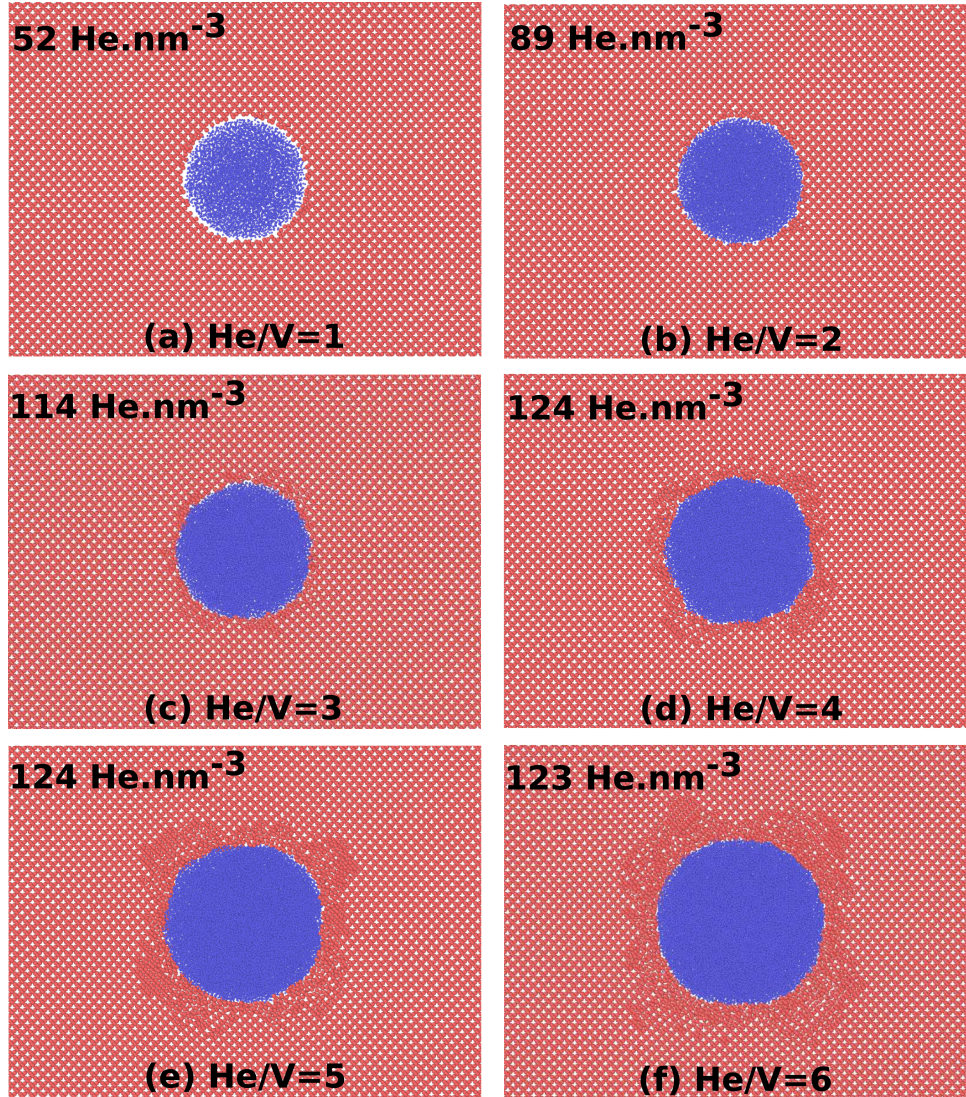


Figure. III.2 – Coupe transverse d'une bulle d'hélium de $d_0 = 6,5$ nm à 300 K pour différentes densités d'hélium initiales. Les atomes de silicium et d'hélium sont représentés respectivement en rouge et bleu. Seulement une partie du système est montrée par souci de clarté.

Pour des densités initiales d'hélium plus importantes ($\text{He}/V = 2-6$, figure III.2b-f), la pression dans la bulle est suffisante pour compenser la répulsion Si-He et donc le gap disparaît. Pour un ratio $\text{He}/V = 3$ (figure III.2c), les atomes de silicium proches de l'interface semblent déplacés de leurs sites initiaux. Le volume occupé par les atomes d'hélium a clairement augmenté. Pour des densités initiales d'hélium encore plus fortes (figure III.2d-f),

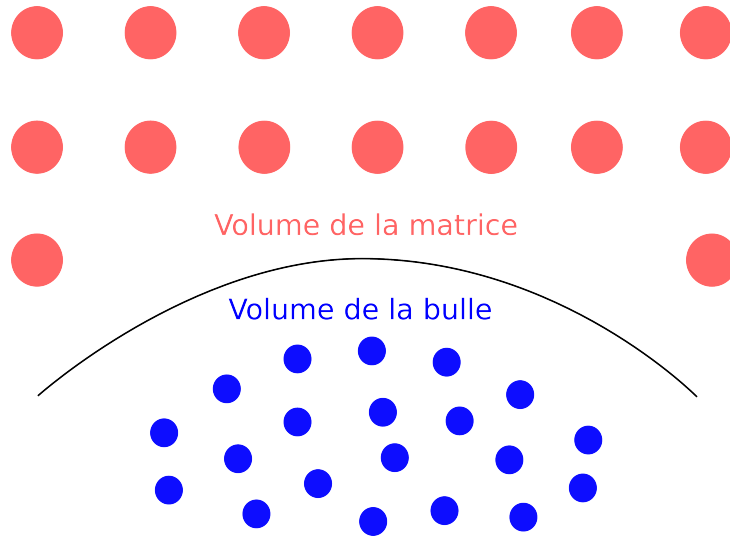


Figure. III.3 – Représentation schématique de la sous-estimation du volume de la bulle dans le cas d'un gap entre les atomes d'hélium (colorés en bleu) et de silicium (colorés en rouge).

le volume de la bulle augmente et nous pouvons remarquer que la déformation apparente de la matrice s'étend sur une région de plus en plus grande.

Cette analyse visuelle suggère que la matrice a été déformée de manière plastique au voisinage de la bulle. Nous avons alors vérifié que ces déplacements étaient bien irréversibles en retirant les atomes d'hélium et en laissant relaxer le système. La déformation est *a priori* élastique jusqu'à un ratio initial $\text{He}/V \approx 3$, et plastique au delà (les atomes de silicium à la surface de la cavité n'étant plus dans une structure diamant). Afin de mieux caractériser l'état de la matrice, nous avons réalisé des analyses supplémentaires.

Sur la figure III.4 sont représentées des coupes transverses d'une bulle d'hélium de 6,5 nm de diamètre initial (ainsi que quelques plans atomiques de silicium autour) à 300 K et avec différents ratios He/V initiaux. Les atomes colorés en bleu et vert correspondent à des atomes dans une structure diamant, alors que les atomes colorés en blanc correspondent soit à des atomes d'hélium (dans la bulle), soit des atomes désordonnés de silicium. L'identification de la structure diamant est réalisée à partir du logiciel OVITO [115]. Pour un ratio $\text{He}/V = 1$ ou 2, les déformations autour de la bulle sont faibles et tous les atomes de silicium sont encore dans une configuration diamant. À un ratio $\text{He}/V = 3$, quelques atomes de silicium sont déplacés de leur configuration diamant. Augmenter davantage le

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

ratio He/V initial dans la bulle étend la zone déformée. Notons que la même région spatiale a été considérée dans les 6 images en figure III.4 ce qui permet d'apprécier visuellement le grossissement de la bulle.

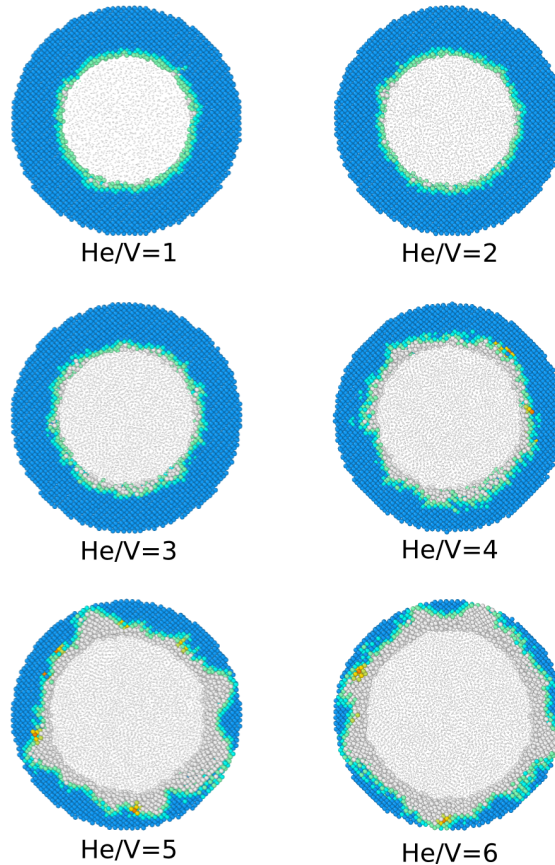


Figure. III.4 – Coupe transverse d'une bulle de 6,5 nm de diamètre initial à 300 K pour différents ratios He/V. La même zone a été considérée pour toutes les images. Les atomes colorés en bleu et vert sont reconnus en structure diamant. Les atomes colorés en blanc sont caractéristiques d'une région amorphe (ou des atomes d'hélium dans la bulle).

Afin de caractériser les déformations dans la matrice, une analyse permettant d'identifier les dislocations (DXA - *Dislocation Extraction Algorithm*) [117] a été effectuée. Aucune dislocation n'a été trouvée, sauf dans le cas de la plus haute température testée (973 K). Afin de vérifier que l'amorphisation était bien le mécanisme de plasticité autour des bulles, la fonction de distribution radiale (RDF) a été calculée dans le silicium, dans une zone proche de l'interface de la bulle. Les résultats sont présentés en figure III.5. Pour un ratio

Chapitre III. Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique

He/V de 1 à 3, la matrice est peu déformée et on peut reconnaître les différents pics correspondant au cristal parfait. Pour un ratio He/V de 4 ou plus, le troisième pic et ceux d'après disparaissent. Ceci est la signature d'une région amorphe. La comparaison avec des données expérimentales [123] pour du Si amorphe révèle que les intensités du premier et du deuxième pic expérimental correspondent à un ratio He/V entre 4 et 5. Nous pouvons cependant noter un décalage des pics des seconds et troisièmes voisins. Ceci peut s'expliquer par la pression exercée par la bulle sur la région amorphe.

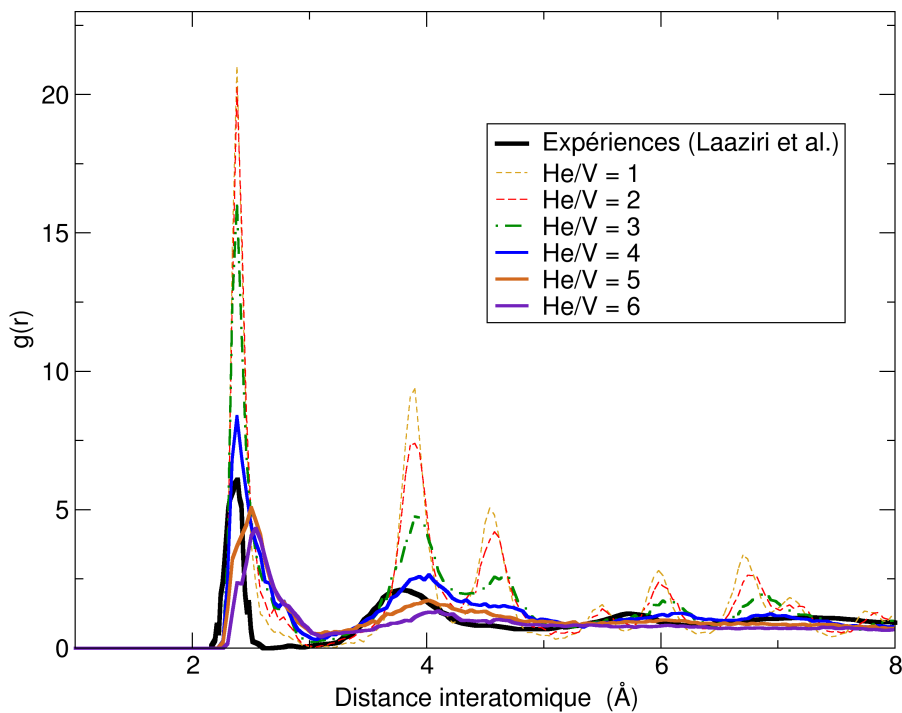


Figure. III.5 – Fonction de distribution radiale en fonction de la distance interatomique proche de l'interface de la bulle pour différentes densités initiales d'hélium et à une température de 300 K. Ces valeurs sont comparées avec les expériences de Laaziri *et al.* [123] dans du Si amorphe massif.

Sur la figure III.6 sont présentés la densité finale d'hélium et le diamètre final de la bulle en fonction de la densité d'hélium initiale dans la bulle, pour une bulle de diamètre initial $d_0 = 6,5$ nm, à différentes températures. Pour un ratio He/V = 1, la densité d'hélium ainsi que le diamètre (volume) de la bulle sont proches de leurs valeurs initiales. Pour être exact, la densité d'hélium calculée à ce ratio est légèrement supérieure à la densité initiale.

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

Ceci est lié à la sous estimation du volume de la bulle du fait du gap entre les atomes d'hélium et ceux de la matrice, dans la décomposition en volumes de Voronoï. Pour des ratios He/V plus élevés, la densité finale d'hélium s'éloigne progressivement de la densité non-relaxée, avant de saturer à fort ratio pour toutes les températures.

La saturation de la densité d'hélium est liée à l'augmentation du volume de la bulle et donc à l'augmentation de la déformation de la matrice (figure III.6, croix). L'augmentation du volume de la bulle compense l'augmentation de la densité initiale d'hélium (ratio He/V). La courbe de densité montre une inflexion pour un ratio entre 2 et 4 (la position de cette inflexion dépend de la température). Les hautes températures permettent la déformation plastique à des ratios He/V plus faibles qu'à basse température, confirmant que la déformation plastique de la matrice est thermiquement activée.

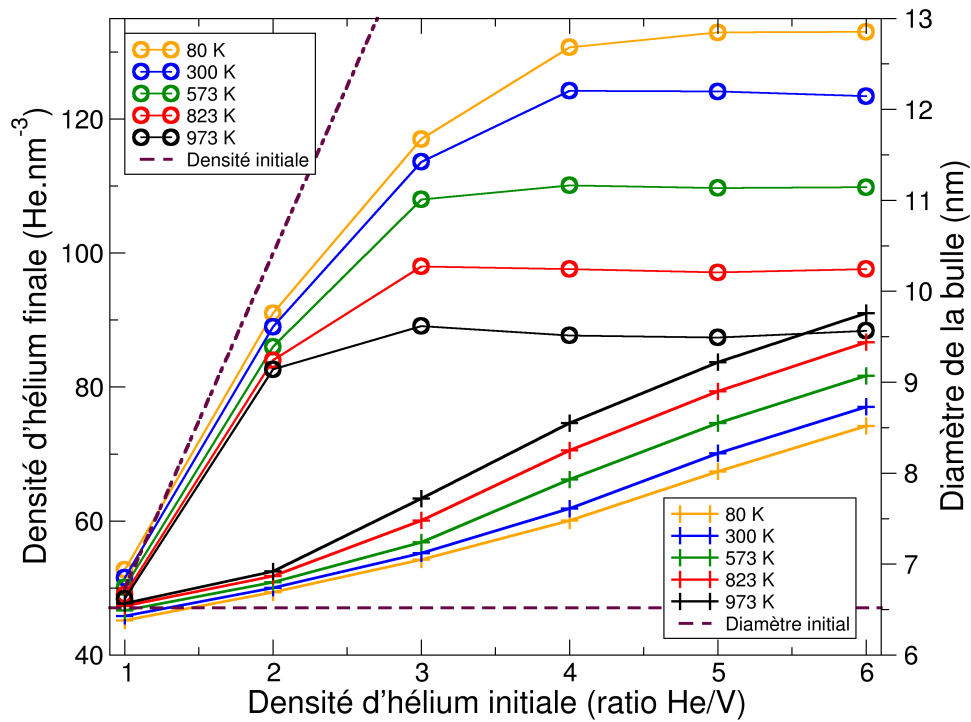


Figure. III.6 – Densité d'hélium finale (cercle) et diamètre de la bulle (croix) en fonction du ratio He/V pour une bulle de 6,5 nm de diamètre initial dans une boîte de (48,9 nm)³. Les pointillés correspondent à des bulles non relaxées. Cinq températures sont considérées.

Notons que dans cette étude, les simulations ont été réalisées en augmentant la température (en un seul calcul), en commençant à 80 K pour finir à 973 K. Par ailleurs,

dans certaines des études reportées dans la littérature, les simulations étaient effectuées en diminuant la température [32]. Dans ce cas, les déformations plastiques peuvent survenir dès le début de la simulation en raison de la température élevée. Les densités d'hélium calculées seraient donc probablement sous-estimées pour toutes les températures sauf la plus haute (*e.g.* 973 K ici).

La figure III.7 reporte la densité finale d'hélium dans la bulle en fonction du diamètre final de la bulle, à 300 K. Les calculs en DM sont comparés avec des résultats expérimentaux obtenus dans notre équipe. Pour un ratio $\text{He}/\text{V} = 1$, la densité d'hélium décroît légèrement alors que pour des ratios supérieurs, elle augmente avec le diamètre de la bulle. La décroissance observée pour un ratio $\text{He}/\text{V} = 1$ est essentiellement due à la manière de calculer le volume de la bulle. La sous-estimation du volume de la bulle est plus importante pour les petites bulles (donc densité d'hélium plus grande) que pour les grosses bulles puisque le rapport surface sur volume est plus grand.

Comme on peut le voir figure III.7, les densités d'hélium mesurées dans les bulles pour des échantillons recuits à 973 K sont du même ordre de grandeur que les calculs avec un ratio compris entre 1 et 2. Cependant, pour des échantillons recuits à 773 K, les densités d'hélium mesurées dans les bulles sont plus hautes que ce que l'on peut atteindre en simulation. Nous avons donc cherché à déterminer les paramètres pouvant avoir une influence sur la densité d'hélium dans les bulles. En particulier, les simulations présentées jusqu'à présent ont été réalisées dans le cas d'un système simple : bulle d'hélium sphérique dans une matrice parfaite de silicium. Dans ce qui suit, nous avons envisagé le système au plus proche de sa complexité.

III.1.2 Influence de la méthode d'insertion des atomes d'hélium dans la bulle

En premier lieu, l'influence de la méthode d'insertion des atomes d'hélium dans la bulle a été étudiée. Pour les résultats présentés précédemment, les atomes d'hélium étaient insérés aléatoirement dans la cavité, puis 100 pas de NVE étaient réalisés en limitant le déplacement des atomes à $0,1 \text{ \AA}$ afin d'éviter d'avoir de trop grandes forces dans les premiers pas du calcul. Cependant cette méthode risque de créer des contraintes sur les atomes de silicium plus fortes localement du fait d'un nombre élevé d'atomes d'hélium (ce qui est d'autant plus vrai à ratio He/V élevé). Ceci peut avoir comme conséquence

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

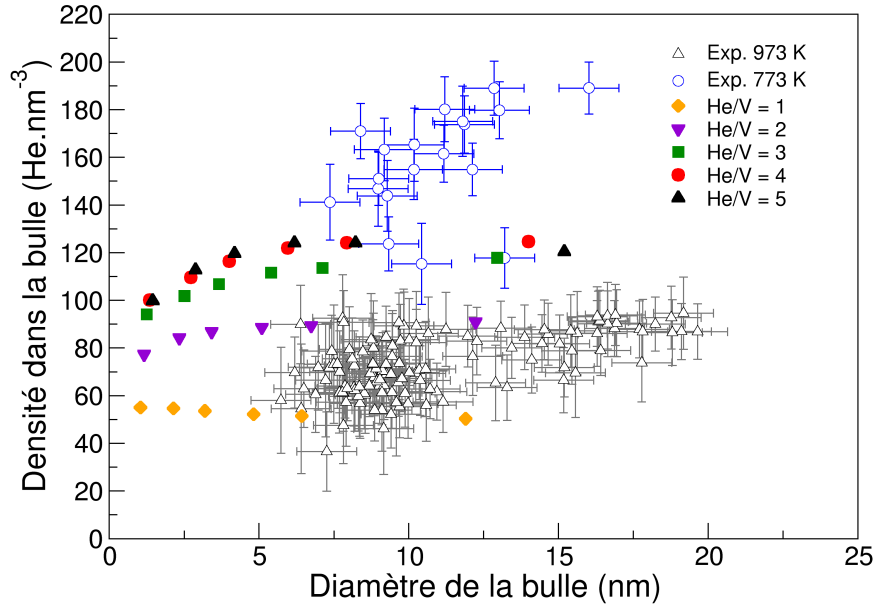


Figure. III.7 – Densité d'hélium dans la bulle en fonction du diamètre final de la bulle à 300 K. Comparaison entre simulations (symboles pleins) et expériences pour des échantillons recuits à 773 K et 973 K (symboles vides).

d'activer la plasticité prématurément. Nous avons donc comparé cette méthode d'insertion avec l'insertion direct d'hélium solide dans la cavité, dans une structure cristalline hcp. Les différents tests ont été effectués sur une bulle de 6,5 nm de diamètre initial, dans une boîte de $(48,9 \text{ nm})^3$, en NVT et pour un ratio $\text{He}/\text{V} = 4$. Les calculs avec l'insertion d'atomes d'hélium en hcp ou avec les atomes espacés de manière régulière les uns des autres (tout en gardant le ratio $\text{He}/\text{V} = 4$) donnent le même résultat, à savoir une densité d'hélium dans la bulle autour de 125 He.nm^{-3} pour une température de 300 K. Dans le cas du remplissage de la bulle de manière aléatoire, la densité d'hélium trouvée (toujours à 300 K) est seulement de 110 He.nm^{-3} , soit 15 unités en dessous des autres calculs, et ce, uniquement en changeant la manière de remplir la bulle. Il est probable que des atomes placés de manière aléatoire restent suffisamment proches les uns des autres pour générer des contraintes importantes sur les atomes de la matrice autour de la bulle. Ceci entraîne alors une plasticité locale qui permet de relâcher les contraintes et à la bulle d'occuper un

Chapitre III. Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique

volume plus grand (et cela diminue donc la densité d'hélium dans la bulle).

Cependant, si l'on applique une minimisation de l'énergie (*FIRE* [103]) après les pas de calculs en NVE, les résultats de l'insertion à des positions aléatoires concordent avec l'insertion d'He solide en hcp. Dans tous les cas, les pas de NVE et la minimisation sont importants. En suivant cette procédure, nous trouvons la même densité d'hélium quelque soit la méthode d'insertion de l'hélium utilisée. L'effet très important de la minimisation (après les pas NVE) est représentée en figure III.8. Les atomes d'hélium sont dans tous les cas insérés de manière aléatoire dans la cavité, les pas de NVE effectués, mais dans un cas une relaxation de l'énergie (minimisation *FIRE*) est réalisée (croix vertes). Lorsque la bulle mesure 1 nm de diamètre initial, les résultats finaux ne sont pas sensibles à l'ajout de la minimisation de l'énergie dans la méthode (figure III.8a). Néanmoins, lorsque la bulle mesure 6,5 nm de diamètre initial, pour des ratios He/V supérieurs à 3, la minimisation de l'énergie joue un rôle non négligeable sur les densités d'hélium finales (figure III.8b). Cet effet est d'autant plus fort que le ratio He/V est élevé, puisque la probabilité d'avoir un évènement qui entraîne de la plasticité augmente avec le ratio He/V. La méthode comprenant la minimisation de l'énergie sera toujours utilisée.

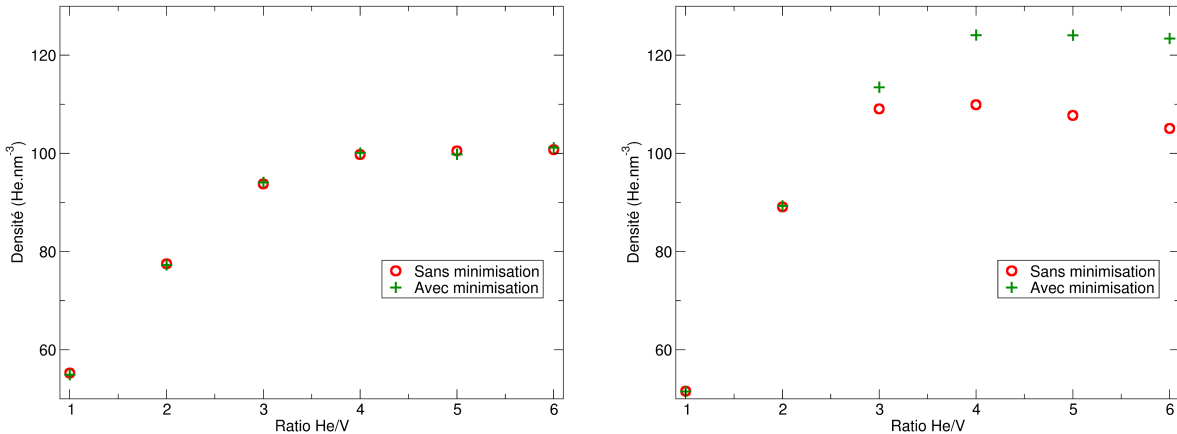


Figure. III.8 – Effet de la minimisation de l'énergie sur une bulle de 1 et 6,5 nm de diamètre initial, à 300 K.

Nous avons également testé un cas où les atomes d'hélium étaient initialement placés en interstitiels (100% des sites T) autour d'une cavité de 2 nm de diamètre. L'intérêt de cette étude est d'étudier la densité d'hélium finale dans la bulle en simulant la diffusion à travers la matrice. Une température de 973 K a été choisie pour activer cette diffusion.

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

La figure III.9 montre une coupe transverse de l'état initial et l'état final du système. Ce qu'il est intéressant de noter est que la grande majorité des atomes d'hélium viennent s'agglomérer dans la bulle en déformant la matrice autour (la température aide bien cependant la déformation plastique) puisque l'on remarque que la taille finale de la bulle est plus grande que la taille initiale (de 2 à 3,4 nm). La densité d'hélium dans la bulle est d'environ 90 He.nm^{-3} en fin de calcul, ce qui correspond à la densité maximale possible à cette température (figure III.6). Même si ce test n'a été effectué que sur une taille de bulle et sur une seule température, ce résultat peut nous donner confiance quant à la méthode d'insertion des hélium dans la bulle puisque le résultat est le même (pour ce cas précis) que l'on insère les atomes dans la bulle au temps $t = 0 \text{ s}$ ou bien qu'on les laisse 'diffuser' dans la matrice (bien que proches de la bulle).

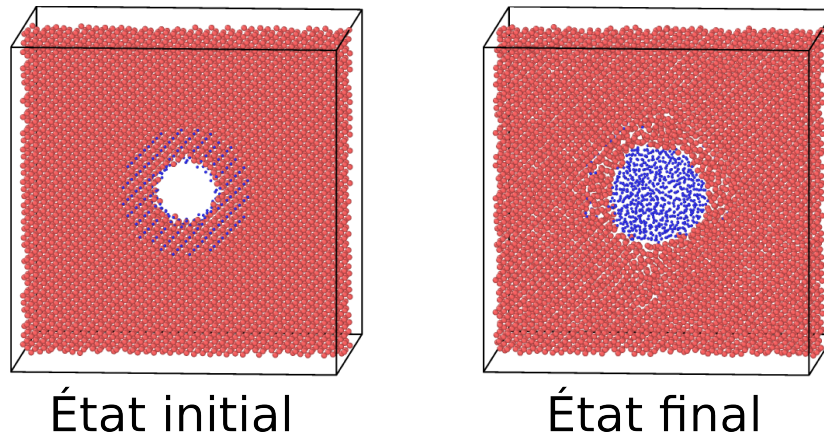


Figure. III.9 – Coupe transverse montrant la bulle d'hélium au début et à la fin de la simulation à 973 K.

III.1.3 Effet du rapport d'aspect

Expérimentalement, les bulles après un recuit à 773 K présentent une densité d'hélium plus haute que pour des bulles après un recuit à 973 K. Il est possible de voir sur les images MET de la figure III.1 qu'il existe également une différence de morphologie entre les bulles après un recuit à ces différentes températures. En effet, les bulles après un recuit à 773 K présentent une forme ovoïde, de rapport d'aspect autour de 1,4 dans certains cas. Nous avons donc étudié la densité d'hélium en fonction du rapport d'aspect dans nos simulations. C'est ce qui est présenté en figure III.10. Ces calculs ont été réalisés

Chapitre III. Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique

en NVT, dans une boîte de $(48,9 \text{ nm})^3$ et avec une bulle de 6 nm de diamètre dans la plus grande longueur, afin de pouvoir comparer directement avec les valeurs de densité d'hélium trouvées précédemment. Le rapport d'aspect égal à 1 correspond aux calculs de bulles sphériques. Nous remarquons qu'il n'y a pas d'effet du rapport d'aspect sur la densité d'hélium dans la bulle. D'autres effets doivent être présents afin d'expliquer la variation de densité d'hélium observée expérimentalement entre les deux températures de recuit.

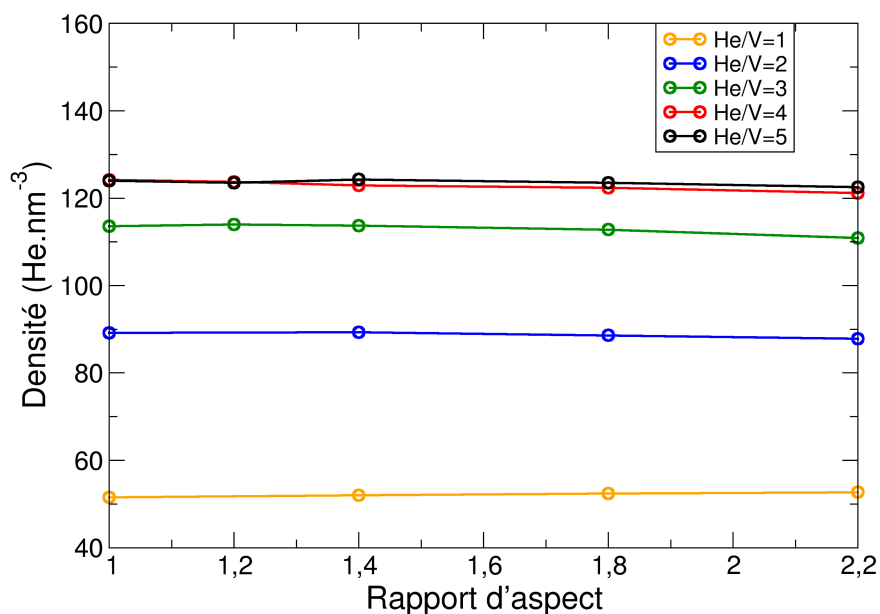


Figure. III.10 – Densité d'hélium dans la bulle en fonction du rapport d'aspect pour une bulle de 6 nm de diamètre initial (dans la grande longueur) à 300 K, dans une boîte de $(48,9 \text{ nm})^3$.

III.1.4 Interface bulle-matrice

Dans cette section, nous allons étudier l'influence de l'interface entre la bulle et la matrice sur la valeur calculée de la densité d'hélium. Comme il a été évoqué précédemment, un gap apparaît entre les atomes de silicium et d'hélium pour une faible densité d'hélium

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

dans la bulle. Ce gap est présent à faible ratio dans le fer [32, 35, 90]. Pour des ratios plus grands, l'interface est une zone composée à la fois d'atomes de silicium et d'hélium. La figure III.11 représente la densité locale d'hélium et de silicium en fonction de la position à partir du centre de la bulle. Chaque point est calculé à l'aide de deux méthodes différentes dans une coquille sphérique de 1 Å de large, pour une bulle de 6,5 nm de diamètre initial, avec un ratio $\text{He}/V = 5$ et à 300 K. Dans la première, méthode A, la densité d'hélium est simplement le nombre d'atomes dans la coquille divisé par le volume de cette coquille (cercles dans la figure III.11). Dans la seconde, méthode B, la densité d'hélium est le nombre d'atomes dans la coquille divisé par la somme des volumes de Voronoï de tous ces atomes (croix dans la figure III.11).

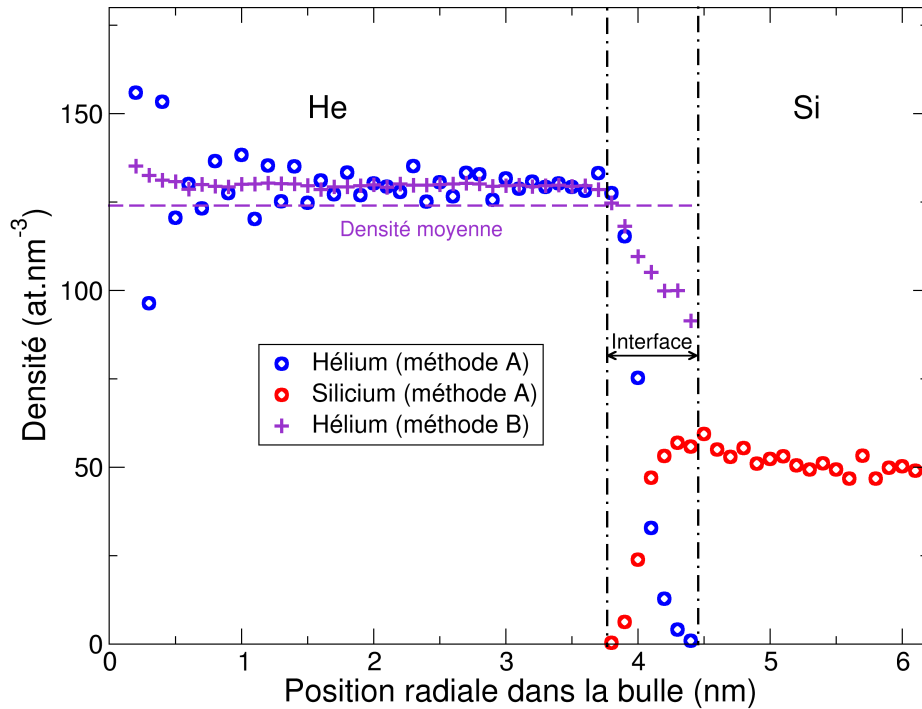


Figure. III.11 – Densité locale de l'hélium et du silicium en fonction de la position dans la bulle, à partir du centre. Les cercles bleus et rouges représentent respectivement les densités d'hélium et de silicium, obtenues en divisant le nombre d'atomes dans une coquille sphérique par le volume de cette dernière. Les croix violettes correspondent à la densité d'hélium locale calculée en utilisant les volumes de Voronoï. La ligne violette en pointillés correspond à la densité moyennée sur tous les atomes d'hélium. Bulle de 6,5 nm de diamètre initial, $\text{He}/V = 5$, à 300 K.

Chapitre III. Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique

Trois régions peuvent être distinguées. La première, du centre de la bulle à 3,8 nm, contient uniquement des atomes d'hélium et correspond donc à la bulle. La seconde région, de 3,8 nm à 4,4 nm, est l'interface, incluant à la fois des atomes de silicium et d'hélium avec des concentrations variables. La troisième région, pour une position dans la bulle supérieure à 4,4 nm, correspond au silicium massif. Nous pouvons remarquer par ailleurs que la densité du silicium proche de l'interface est plus haute que dans le massif (50 Si.nm^{-3}). Cet effet est dû à la pression transmise de la bulle à la matrice et à la déformation de cette dernière.

Lorsque l'on utilise la méthode B, la densité d'hélium calculée dans la bulle (0 - 3,8 nm) est proche de la densité d'hélium calculée avec la méthode A, sauf pour le centre où la méthode A donne des résultats plus dispersés que la B. Cela est simplement dû au faible nombre d'atomes dans les coquilles à cet endroit et donc à la moins bonne statistique dans cette zone. En considérant des coquilles plus larges, cette dispersion disparaît. À l'interface, la densité d'hélium décroît dans les deux cas mais la signification est différente. En effet, avec la méthode A, cela indique simplement qu'il y a moins d'atomes d'hélium dans la région, vu que l'on divise par tout le volume de la coquille sphérique. C'est pourquoi cette valeur tend vers zéro (lorsqu'il n'y a qu'un atome d'hélium dans un grand volume). Concernant la méthode B, étant donné que l'on divise par la somme des volumes de Voronoï de tous les atomes d'hélium présents dans cette région, il est impossible que cette densité tende vers zéro, cela signifierait que la bulle occupe un volume infini. La baisse de la densité d'hélium signifie que les atomes d'hélium à l'interface occupent un volume plus grand que dans la bulle. Cela est dû à la plus forte interaction Si-He que He-He.

Précédemment, la densité d'hélium était calculée à partir des volumes de Voronoï de tous les atomes d'hélium, l'approche usuelle utilisée dans la littérature. Cela correspond à moyennner les densités locales obtenues avec la méthode B. Expérimentalement, les densités d'hélium sont calculées au centre de la bulle pour éviter les effets de surface. La densité d'hélium calculée au centre de la bulle est plus grande que la moyenne sur tous les atomes d'hélium (ligne violette en pointillés figure III.11). Dans le cas présent, la densité d'hélium dans la bulle peut atteindre 130 He.nm^{-3} au centre alors que cette valeur était de 124 He.nm^{-3} en moyennant sur tous les atomes. Cet effet est d'autant plus grand que la bulle est petite puisque le rapport surface/volume est plus grand.

III.1.5 Effet de la distance entre bulles

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la présence de bulles au voisinage immédiat de la bulle considérée. En effet, on observe expérimentalement que les bulles ne sont séparées que de quelques nanomètres. Dans la partie précédente, nous avons uniquement pris en compte des bulles isolées, en supposant que les interactions avec les bulles voisines étaient négligeables. Cette influence a été étudiée en faisant varier la taille de la boîte. En effet, la distance bord à bord entre bulles diminue avec la taille de la boîte, en raison des conditions aux limites périodiques, comme représenté en figure III.12 (à deux dimensions). Différentes tailles de boîte ont été testées entre $(9,8 \text{ nm})^3$ et $(48,9 \text{ nm})^3$ pour une bulle de diamètre initial $d_0 = 6,5 \text{ nm}$ à 300 K, ce qui correspond à une distance inter-bulles entre 3,3 nm et 42,4 nm.

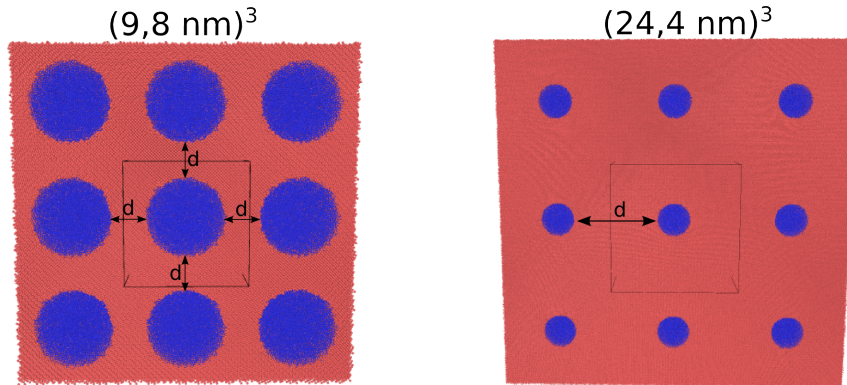


Figure. III.12 – Coupe transverse montrant les bulles voisines de la bulle étudiée, du fait des conditions aux limites périodiques. L'exemple considéré ici est une bulle de 6,5 nm de diamètre initial dans une boîte de $(9,8 \text{ nm})^3$ et $(24,4 \text{ nm})^3$ avec un ratio $\text{He}/V = 3$ à 300 K. La distance d entre bulles correspond à la distance bord à bord.

La variation de la densité d'hélium calculée en fonction de la distance entre les bulles est représentée sur la figure III.13. La densité d'hélium est constante pour des distances inter-bulles supérieures à 16,5 nm, confirmant ainsi que l'interaction entre bulles était négligeable pour la plus grande boîte de simulation considérée dans les paragraphes précédents. Une densité d'hélium plus élevée de 10-15 $\text{He} \cdot \text{nm}^{-3}$ est visible pour une distance inter-bulles de 2 à 5 nm, en particulier pour les forts ratios He/V initiaux. Ce résultat indique que l'interaction entre bulles rapprochées peut entraîner une hausse de la densité d'hélium dans les bulles. Il n'était pas possible d'obtenir une densité d'hélium

supérieure à 125 He.nm^{-3} à partir de simulations avec des bulles isolées. En prenant en compte l'effet du confinement, il est possible de monter jusqu'à 140 He.nm^{-3} .

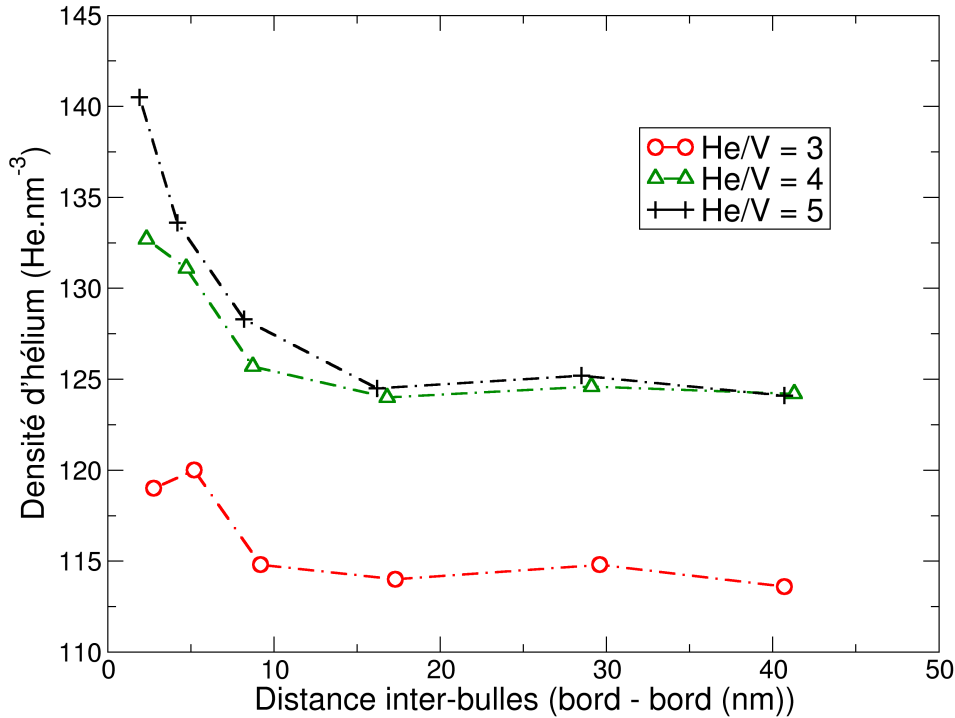


Figure. III.13 – Densité d'hélium en fonction de la distance entre bulles (bord à bord) pour différents ratios He/V. Bulle de 6,5 nm de diamètre initial à 300 K.

III.1.6 Influence de la présence d'hélium en interstitiel dans la matrice

À fort ratio He/V, la densité d'hélium maximale que peut contenir une bulle est fortement liée à la déformation de la matrice autour de la bulle. En rendant la matrice plus résistante, une plus forte densité d'hélium dans la bulle peut être attendue. Ici, nous allons donc tester l'influence de la prise en compte de défauts (ici des atomes d'hélium en positions interstitielles) autour de la bulle. Notons ici que ce n'est pas une hypothèse irréaliste puisque lors de l'implantation, tous les atomes d'hélium ne sont pas nécessairement situés dans les bulles. Afin d'estimer l'effet d'atomes d'hélium en position interstitielle sur la densité d'hélium finale, une bulle de 6,5 nm de diamètre initial dans une boîte de $(9,8 \text{ nm})^3$

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

(afin de prendre en compte également les effets d'interaction entre bulles) est considérée, avec un ratio $\text{He}/V = 5$ à une température de 300 K. Des atomes d'hélium sont alors ajoutés dans une coquille sphérique de 0,8 nm de large autour de la bulle. Ces atomes couvrent de 0% à 100% des sites tétraédriques. La figure III.14 montre la densité d'hélium calculée au centre de la bulle en fonction du nombre d'atomes d'hélium placés dans la matrice. L'ajout d'atomes d'hélium dans la matrice rend la déformation plus compliquée et retarde la plasticité et donc augmente la densité d'hélium dans la bulle. Cependant, cet effet reste très faible, même pour un taux d'hélium non réaliste de 100%. Notons que les mêmes calculs ont été réalisés avec des atomes de silicium en interstitiels et que les densités d'hélium trouvées sont légèrement plus basses que dans le cas de l'hélium. Il est probable que les auto-interstitiels facilitent la déformation plastique, contrairement aux atomes d'hélium.

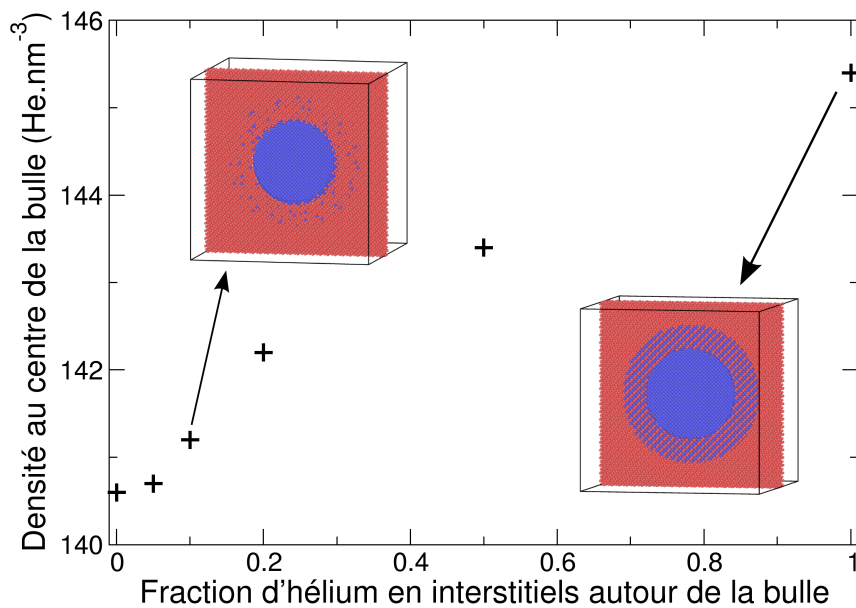


Figure. III.14 – Densité d'hélium au centre de la bulle en fonction de nombre d'atomes d'hélium en interstitiels dans la matrice pour une bulle de 6,5 nm de diamètre initial dans une boîte de $(9,8 \text{ nm})^3$ et un ratio $\text{He}/V = 5$ à 300 K. Les deux images montrent une coupe des systèmes initiaux afin de voir les distributions d'interstitiels.

Finalement, avec une petite boîte (afin de prendre en compte l'effet de l'interaction entre bulles), en calculant la densité d'hélium au centre de la bulle, et avec une concentration raisonnable d'hélium en interstitiel (environ 10%), la densité d'hélium peut atteindre 141 He.nm^{-3} , ce qui est plus proche des densités trouvées expérimentalement après un recuit de 773 K.

III.1.7 Effet du potentiel

Il est également essentiel de vérifier que le système étudié ne dépend pas ou peu du potentiel interatomique utilisé. Nous avons vu précédemment que la densité maximale d'hélium était notamment directement reliée à la résistance de la matrice. Il est alors évident que le choix du potentiel peut induire des différences dans les densités d'hélium finales calculées (contraintes critiques différentes, mécanismes de plasticité différents...). De plus, de très hautes pressions dans les bulles ont été obtenues par les simulations effectuées et présentées dans les paragraphes précédents. Le potentiel MEAM développé pour l'interaction He-He [36] est adapté pour des pressions inférieures ou égales à 10 GPa, correspondant à des densités d'hélium de l'ordre de 135 He.nm^{-3} [124]. Il est donc primordial d'étudier l'influence des potentiels interatomiques.

Nous avons comparé les densités d'hélium obtenues à partir du potentiel MEAM (noté MEAM-1 dans la suite) avec différents potentiels, dans les mêmes conditions de simulation. Pour les nouveaux potentiels, l'interaction Si-He provient d'une fonction de paire tabulée à partir d'un potentiel SiC-He [125]. Concernant l'interaction He-He, le potentiel de Beck [111] a été choisi pour ces potentiels. Ce potentiel est particulièrement adapté pour décrire l'hélium sous très forte pression. Plusieurs potentiels modélisant l'interaction Si-Si : Tersoff [107], Stillinger-Weber (SW) [106] et le même potentiel qu'utilisé précédemment, à savoir le potentiel 'Si92' provenant du formalisme MEAM [108] (cette combinaison de potentiels sera noté MEAM-2 dans la suite) ont été utilisés. Nous ajoutons également deux autres combinaisons de potentiels (MEAM-3 et MEAM-4) qui nous seront utiles afin de comparer l'effet des différentes interactions. Les combinaisons de potentiels ainsi que leurs notations sont récapitulées dans la table III.1.

La comparaison entre les différents potentiels est présentée en figure III.15. Pour tous les calculs, une bulle de 6,5 nm de diamètre initiale a été considérée dans une boîte de $(48,9 \text{ nm})^3$, à une température de 300 K. Dans un premier temps, nous pouvons remarquer

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

Tableau III.1 – Les différentes combinaisons de potentiels utilisées.

Notation	Si-Si	Si-He	He-He
MEAM-1	MEAM [108]	MEAM [36]	MEAM [36]
MEAM-2	MEAM [108]	Paire (SiC-He)	Beck [111]
MEAM-3	MEAM [108]	Paire (SiC-He)	MEAM [36]
MEAM-4	MEAM [108]	MEAM [36]	Beck [111]
Tersoff	Tersoff [107]	Paire (SiC-He)	Beck [111]
SW	SW [106]	Paire (SiC-He)	Beck [111]

que les densités d'hélium finales suivent la même tendance peu importe le potentiel utilisé. Dans tous les cas, une densité d'hélium maximale est atteinte, due à la déformation plastique de la matrice à l'interface bulle-matrice. Le fait que tous les potentiels entraînent le même comportement nous donne confiance quant à la robustesse de nos résultats. Il nous reste également à vérifier que les résultats présentés précédemment ne sont pas dépendant du potentiel utilisé.

En figure III.16 est présentée la densité d'hélium (calculée au centre) en fonction de la distance entre bulles (bord à bord) avec la combinaison de potentiels MEAM-2. Comme vu précédemment, la densité d'hélium augmente lorsque la distance entre bulles diminue. Nous remarquons également que pour une bulle isolée (grande distance entre bulles), la densité d'hélium au centre de la bulle diminue quand le diamètre de la bulle augmente, cette tendance est contraire à ce qui avait été trouvé figure III.7. Cette différence est liée à la méthode de calcul de la densité d'hélium. En effet, plus la bulle est petite, plus le rapport surface sur volume est important, et plus la sous-estimation de la densité est forte en considérant tous les atomes d'hélium, y compris ceux de l'interface. En calculant les densités d'hélium au centre de la bulle, les tendances (densité d'hélium en fonction du diamètre) s'inversent.

Les différentes combinaisons de potentiel ont également été testées dans les conditions donnant les plus fortes densités d'hélium, à savoir la densité d'hélium calculée au centre de la bulle, dans une petite boîte de simulation (interaction entre bulles) avec des interstitiels d'hélium autour de la bulle. Les comparaisons entre les potentiels sont proposées en figure III.17. Les combinaisons MEAM-2, SW et Tersoff, qui ne diffèrent que par la description des interactions Si-Si, donnent des résultats très proches les uns des autres, avec une valeur de densité d'hélium autour de 165 He.nm^{-3} (pour des proportions d'hélium

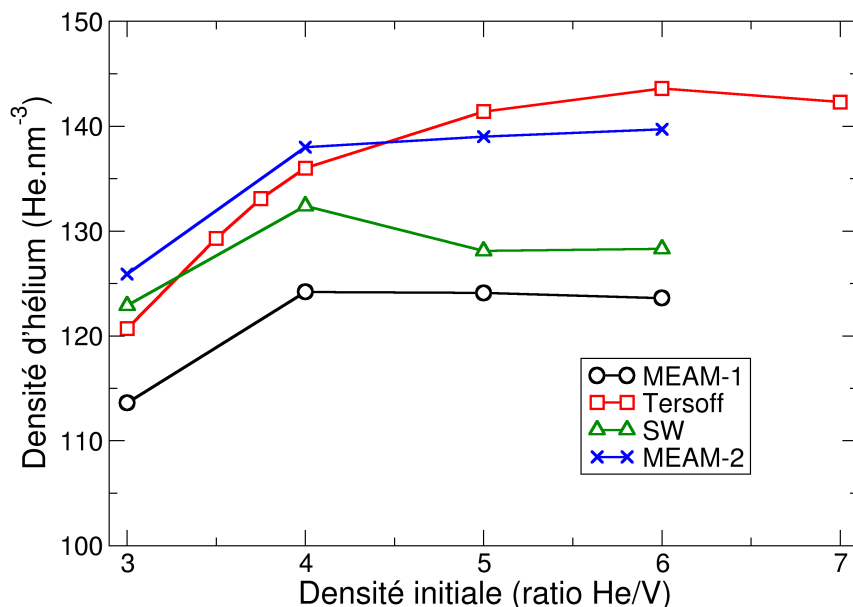


Figure. III.15 – Densité d'hélium en fonction du ratio He/V pour différents potentiels et pour une bulle de 6,5 nm de diamètre initial dans une boîte de $(48.9 \text{ nm})^3$, 300 K.

en interstitiels raisonnables). En ce qui concerne les autres potentiels testés, la différence entre les combinaisons de potentiel MEAM-4 et le MEAM-1 est uniquement le potentiel He-He alors que la différence entre les combinaisons de potentiel MEAM-3 et le MEAM-1 est le potentiel Si-He. Nous pouvons voir que la sous-estimation de la densité d'hélium du potentiel MEAM-1 (comparé aux autres potentiels) est à la fois liée à l'interaction He-He (pour 2/3) et à l'interaction Si-He (pour 1/3). Ceci confirme que les potentiels Si-He et surtout He-He de la combinaison MEAM-1 ne sont pas optimaux pour l'étude des bulles sous de telles pressions.

Pour résumer, la figure III.18 représente la densité d'hélium au centre de la bulle en fonction de différentes conditions de simulation, pour une bulle de 6,5 nm de diamètre initial, à 300 K et avec un ratio initial He/V = 5. Dans le cas d'une bulle isolée, une valeur légèrement plus haute est calculée avec la combinaison de potentiels SW qu'avec le MEAM-1. Cependant, une valeur de densité d'hélium encore plus forte est observée avec les combinaisons Tersoff et MEAM-2. Prendre en compte l'effet de l'interaction entre

III.1 Détermination de la densité d'hélium et de la pression dans les bulles

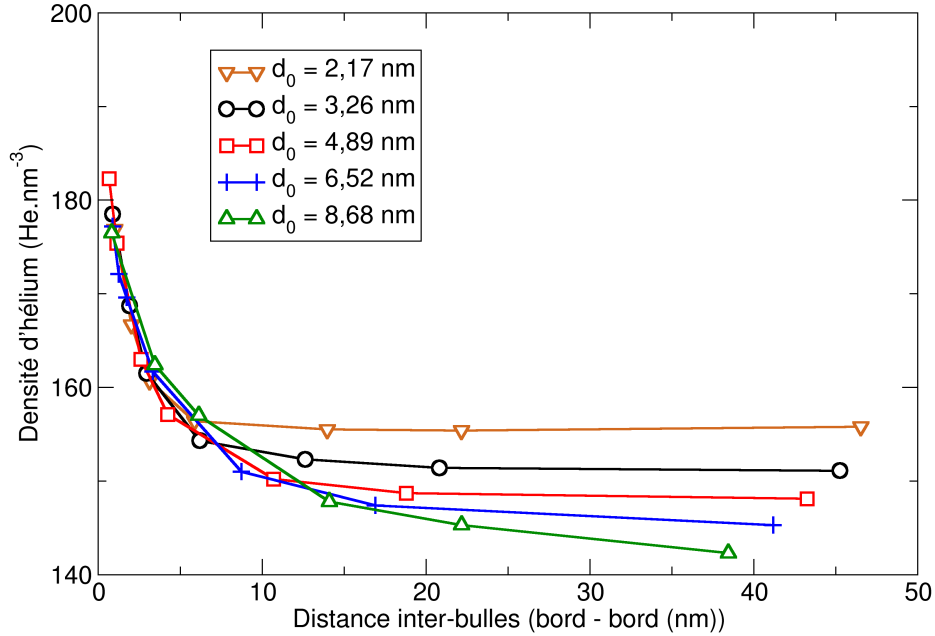


Figure. III.16 – Densité d'hélium en fonction de la distance entre bulles (bord à bord) pour différentes tailles de bulles. Ratio He/V = 5, 300 K. Calculs réalisés avec le potentiel MEAM-2.

bulles ou des interstitiels autour de la bulle mène à des densités d'hélium plus hautes dans la bulle. Cela confirme le caractère général des effets étudiés dans ce chapitre. Les densités d'hélium finales obtenues avec tous les potentiels excepté le MEAM-1 sont en très bon accord en prenant en compte les effets, à savoir entre 164 et 166 He.nm^{-3} . De telles valeurs sont maintenant en accord avec les densités d'hélium expérimentales mesurées dans les échantillons recuits à 773 K. MEAM-1 n'est probablement pas le potentiel adapté pour traiter les bulles d'hélium dans le cas de très hautes densités, puisque ce potentiel a été construit pour des densités d'hélium modérées, inférieures à 135 He.nm^{-3} .

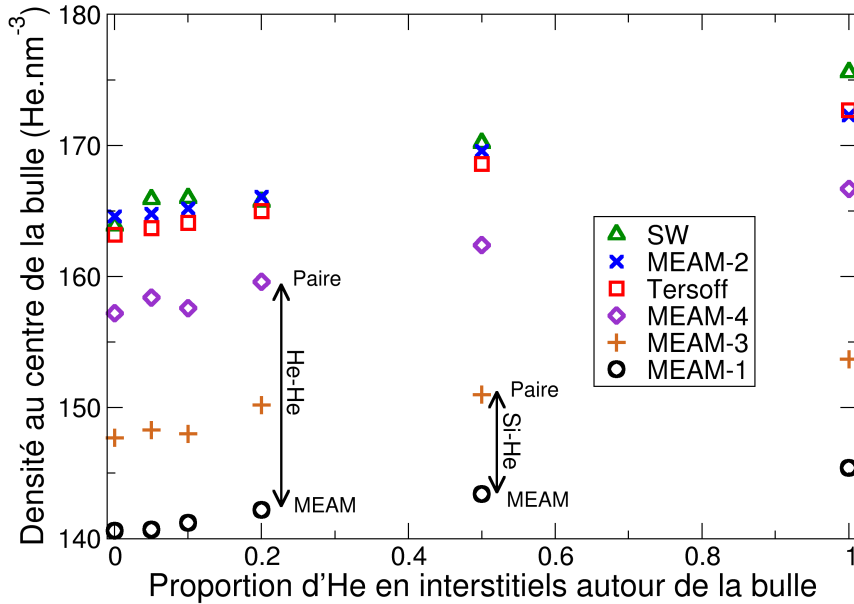


Figure. III.17 – Densité d'hélium au centre de la bulle en fonction de la proportion d'atomes d'hélium en interstitiels autour de la matrice pour une bulle de 6,5 nm de diamètre initial dans une boîte de $(9,8 \text{ nm})^3$ avec un ratio $\text{He}/V = 5$ à 300 K. Les différentes combinaisons de potentiels sont comparées.

III.2 Étude de l'hélium solide

Dans la partie précédente, nous avons vu que les densités d'hélium dans les bulles pouvaient être très élevées. De telles densités laissent penser que l'hélium peut se trouver à l'état solide. Dans cette partie, nous allons donc étudier la solidification de l'hélium. Dans un premier temps, la température de fusion de l'hélium massif sera estimée à l'aide de la méthode des deux phases [126]. Cette étude est suivie d'une confrontation avec les différents résultats expérimentaux de la littérature, ainsi que d'une comparaison entre deux potentiels interatomiques différents. La température de fusion sera ensuite estimée dans le cas d'une bulle dans une matrice de silicium avec deux méthodes différentes.

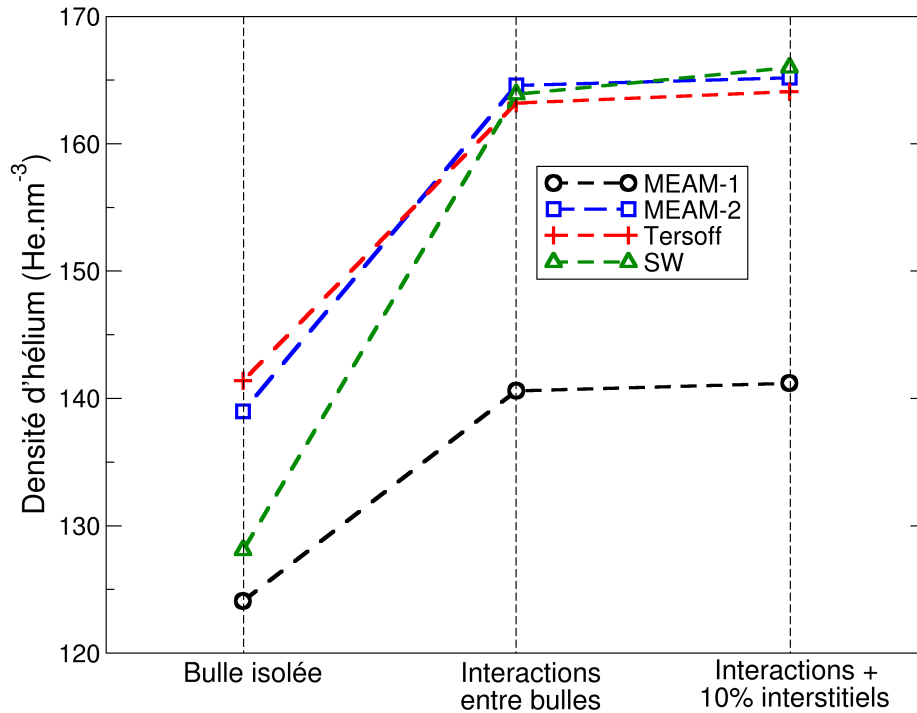


Figure. III.18 – Densité d'hélium (calculée au centre de la bulle) en fonction de différentes conditions de simulation pour une bulle de 6,5 nm de diamètre initial à 300 K et pour un ratio $\text{He}/V = 5$. Les différentes combinaisons de potentiels sont comparées.

III.2.1 Calcul de la température de fusion de l'hélium massif

Afin d'estimer la température de fusion de l'hélium massif pour différentes pressions et ainsi reconstruire le diagramme de phase de l'hélium, nous avons utilisé la méthode des deux phases [126]. Cette méthode consiste à laisser évoluer un système avec une partie liquide au contact d'une partie solide à température constante. Il en résultera une seule phase et suivant la phase obtenue, il sera possible d'en déduire si la température imposée est supérieure ou inférieure à la température de fusion pour cette pression. En effet, si la phase obtenue est une phase solide (liquide), cela signifie que la température imposée est inférieure (supérieure) à la température de fusion. En réalisant une série de calculs, il est possible d'encadrer la valeur de la température de fusion par recherche dichotomique. Nous avons effectué des calculs de façon à encadrer la valeur avec une précision de 2-3 K. Notons qu'avec cette méthode, la température de fusion est la même que la température de solidification, mais ce n'est pas toujours le cas, comme nous le verrons par la suite.

Chapitre III. Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique

Pour ce faire, nous construisons une boîte d'hélium massif cristallisé cubique à faces centrées (cfc) avec 4000 atomes. Cet arrangement atomique correspond à la structure de l'hélium solide proche de la courbe de fusion d'après Loubeyre *et al.* [26]. Une température de 800 K pendant 1000 ps est par la suite appliquée à la moitié haute de la boîte afin de fondre cette partie. Le système est donc bien à moitié liquide (haut) et à moitié solide (bas). Nous imposons ensuite une température sur toute la boîte jusqu'à obtenir un système monophasé (soit liquide soit solide). Cette température est accompagnée d'une pression appliquée sur toute la boîte dans l'ensemble NPT. Les pressions étudiées étaient entre 2 et 20 GPa par tranche de 2 GPa et pour chaque pression la recherche dichotomique de la température de fusion a été réalisée. Les boîtes de simulation initiale et finale (dans les deux cas) sont représentées en figure III.19.

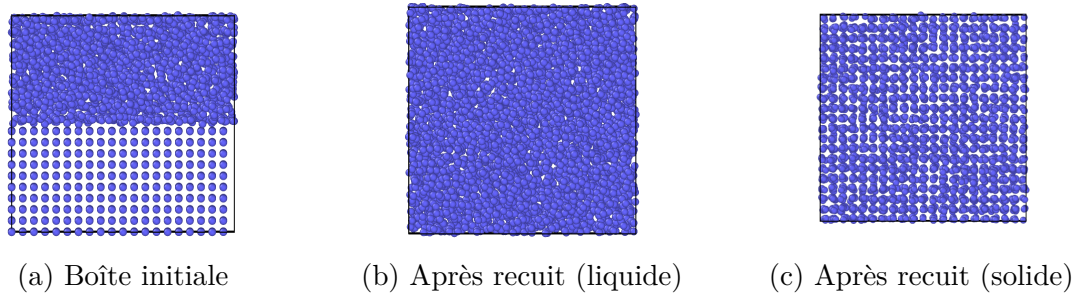


Figure. III.19 – Méthode des deux phases appliquée à l'hélium massif.

Ces calculs ont été effectués pour deux potentiels interatomiques différents à savoir le potentiel MEAM-1 et le potentiel de Beck [111]. Les résultats sont présentés en figure III.20. Différents modèles sont également présentés. Les domaines de validité pour les modèles de Driessen *et al.* [99], Vos *et al.* [97], Santamaria *et al.* [102] et Datchi *et al.* [101] sont indiqués entre crochets sur la figure. Les différents modèles sont explicités dans le chapitre 1.

Nous pouvons remarquer sur la figure III.20 que les courbes de fusion avec les potentiels MEAM-1 et de Beck suivent relativement bien la tendance observée expérimentalement. Les courbes de fusion avec le potentiel de Beck sont légèrement en dessous de ce qui est trouvé expérimentalement ce qui signifie qu'à température constante, une pression plus grande est nécessaire pour liquéfier. La courbe de fusion avec le potentiel MEAM-1 semble plus proche des valeurs expérimentales, cependant il faut garder à l'esprit que ce potentiel a été développé pour des pressions inférieures à environ 10 GPa. Au delà de cette valeur, la

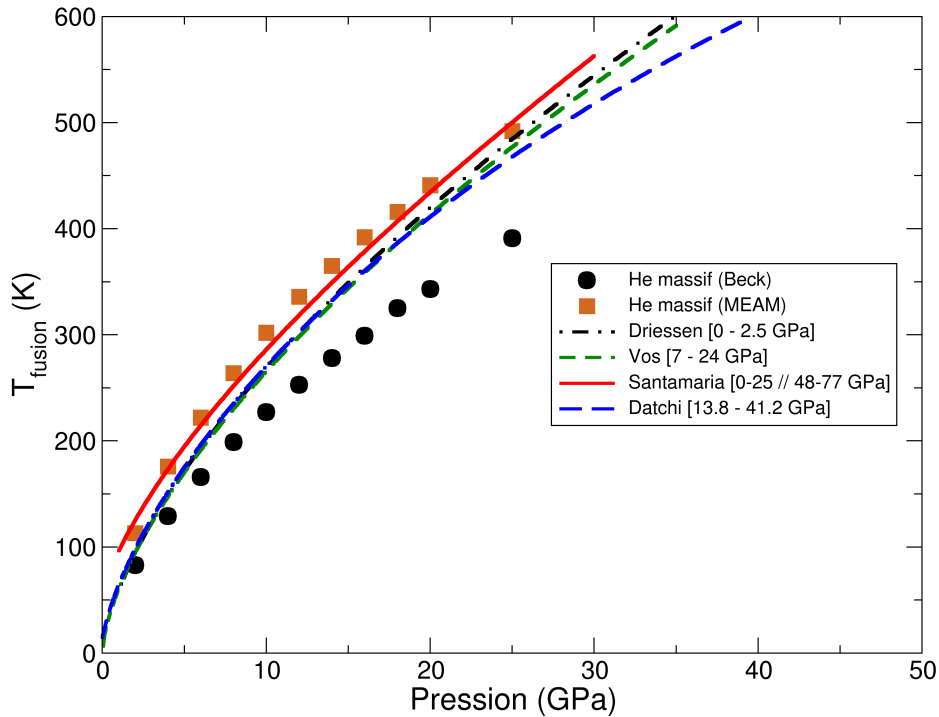


Figure. III.20 – Température de fusion en fonction de la pression.

pression tend à être sous-estimée, et la courbe de fusion devrait s'écarter de l'expérience. L'accord entre le potentiel MEAM-1 et les résultats expérimentaux pour des pressions supérieures à 10 GPa est fortuit.

La différence entre les deux potentiels peut être plus facilement évaluée en terme de densité d'hélium plutôt que de pression. C'est la représentation proposée en figure III.21. Pour la même pression imposée (en NPT, prenons 25 GPa comme exemple *i.e.* le dernier point), le potentiel MEAM-1 donne une densité d'hélium de 156 He.nm^{-3} alors que le potentiel de Beck donne une densité d'hélium de 177 He.nm^{-3} . Cela confirme le fait que la pression est sous-évaluée dans le cas du potentiel MEAM-1. On remarque que pour avoir de l'hélium solide à température ambiante (300 K), il faut une pression de 123 He.nm^{-3} dans le cas du potentiel MEAM-1 et une densité d'hélium de 158 He.nm^{-3} dans le cas du potentiel de Beck. Cependant, dans toutes les simulations de bulles d'hélium précédentes, le potentiel de Beck délivrait des résultats en densité d'hélium plus hautes que le potentiel MEAM-1. Dans tous les cas, la température de fusion augmente avec la densité d'hélium.

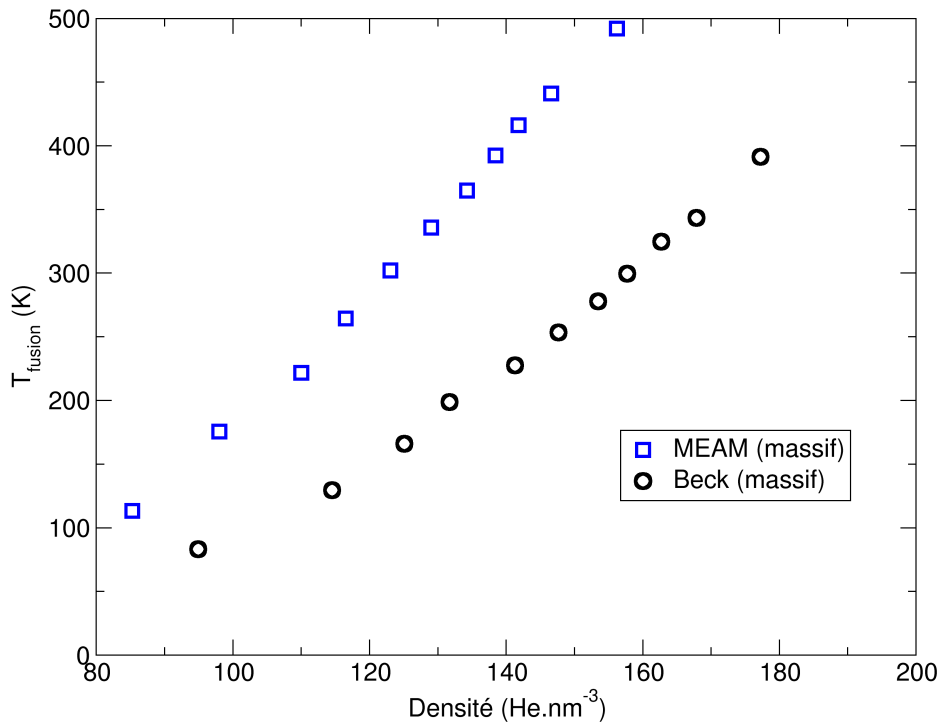


Figure. III.21 – Température de fusion en fonction de la densité d'hélium.

III.2.2 Estimation de la température de fusion d'une bulle d'hélium dans du Si

Dans la section précédente, nous avons traité le cas de la température de fusion pour de l'hélium massif. Dans cette partie, nous allons étudier la température de fusion pour une bulle d'hélium à l'intérieur d'une matrice de Si. L'objectif ici est de détecter un possible effet de l'interface Si-He ou de la matrice Si sur la température de fusion de l'hélium. Nous allons également étudier l'influence de la structure cristalline sur la solidification/fusion.

Pour cela, nous avons repris un calcul précédent avec une bulle d'hélium confinée dans une matrice de silicium à une température de 300 K. L'intérêt est de repartir d'une situation déjà obtenue en simulation afin de repérer s'il existe un quelconque effet lié à la matrice de silicium. Repartant d'une configuration finale à 300 K, nous avons ensuite défini deux hémisphères pour la bulle, une liquide et une solide. Pour cela, la moitié de la bulle est chauffée à 800 K pendant 20 ps alors que l'autre hémisphère est refroidie lentement de 300 K à 0,1 K pendant 50 ps. La partie solide n'est évidemment pas monocristalline, nous

obtenons un solide polycristallin (avec des grains si petits que l'on pourrait assimiler le solide à un amorphe), contrairement aux tests avec l'hélium massif. Une température est ensuite imposée dans l'ensemble NVT sur tous les atomes d'hélium jusqu'à obtenir soit la solidification soit une liquéfaction complète de la bulle. La température de fusion est encore déterminée par encadrement en réalisant plusieurs calculs à différentes températures. La pression n'est cette fois-ci plus imposée par le barostat en NPT, mais par la matrice. En effet, la pression dans la bulle est calculée (pour chaque atome) à partir du tenseur des contraintes. Les résultats avec le potentiel MEAM-1 sont présentés en figure III.22.

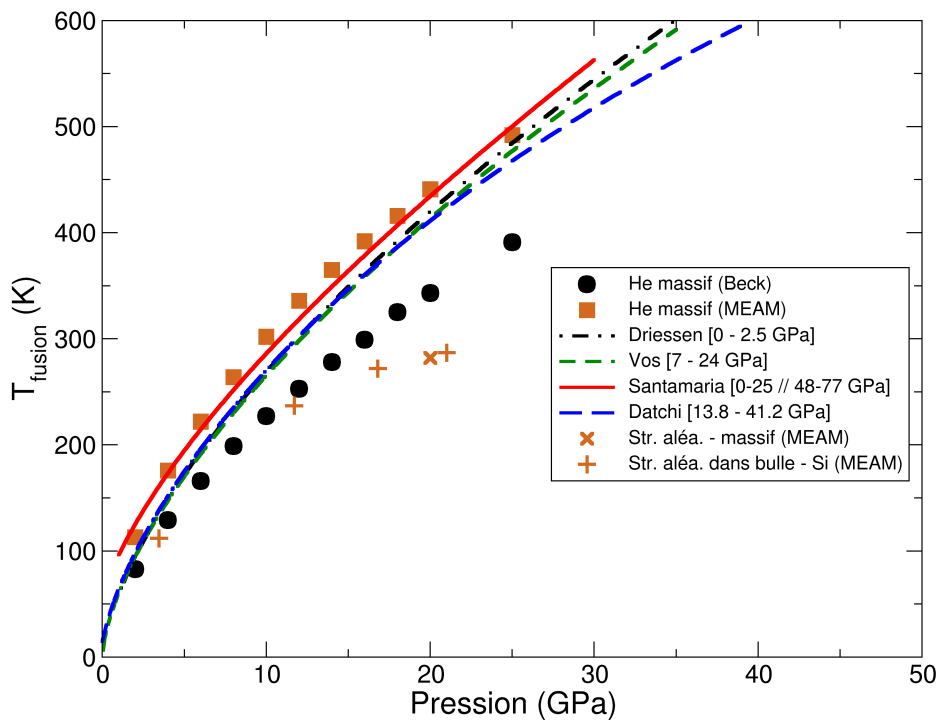


Figure. III.22 – Température de fusion en fonction de la pression. "Str. aléa." correspond à une structure aléatoire.

Pour le potentiel MEAM-1, le système "bulle dans matrice" ('+' orange - "Str. aléa." pour structure aléatoire) présentent une température de fusion plus basse (pour la même pression) que le système hélium massif.

Nous attribuons cette différence au fait que puisque l'hémisphère de la bulle solide n'est pas monocristalline, l'énergie libre de cette bulle est plus proche de celle du liquide que de celle du cristal hcp. Il faut donc apporter une énergie moins grande que dans le cas

Chapitre III. Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique

d'un cristal parfait pour liquéfier. Nous avons ainsi refait les premières simulations avec de l'hélium massif mais (en utilisant la même méthode qu'ici) avec une moitié liquide, l'autre moitié polycristalline/amorphe). Le résultat trouvé est la croix orange ('x') et suit bien la courbe des calculs réalisés pour la bulle. Cela semble indiquer qu'il n'y a *a priori* pas d'effet d'interface Si-He sur la température de fusion dans la bulle. En revanche, la structure cristalline est un paramètre ayant une grande importance sur la température de fusion dans la bulle. Pour une pression de 20 GPa, la température de fusion de l'hélium avec une partie cfc est de 440 K alors qu'avec un solide aléatoire elle est seulement de 280 K. Nous nous sommes donc attachés à comprendre plus en détails ce qui influe sur la température de fusion et donc nous avons cherché la région de laquelle part la solidification/fusion dans une bulle. Pour cela, nous avons effectué des simulations avec une autre méthode.

Encore une fois, nous repartons d'un système avec une bulle d'hélium confinée (petite boîte de simulation), afin que la matrice de silicium soit déformée comme dans le cas de nos calculs de densités dans les bulles d'hélium (§III.1.3). Ensuite, les atomes d'hélium sont tous retirés et remplacés par des atomes d'hélium en structure hcp (dans une zone légèrement plus petite que l'interface avec le silicium, pour éviter les chevauchements). L'arrangement hcp a été choisi puisqu'il s'agit de la phase stable dans ces gammes de pression. Cette structure est relaxée de façon à obtenir un système bulle dans silicium comparable. Afin d'appliquer la méthode des deux phases, nous appliquons une température de 800 K pendant 1 ps de façon à fondre cette partie, par rapport à l'autre partie qui reste globalement hcp, sauf à l'interface Si-He où il y a eu une réorganisation pendant la relaxation. Ensuite, une température est appliquée à tous les atomes d'hélium (nous avons fait le choix de ne pas appliquer cette température aux atomes de silicium puisque la déformation plastique a déjà été prise en compte dans le système initial) pendant le temps nécessaire à observer un mouvement de l'interface solide/liquide. Il sera ainsi possible d'encadrer la température de fusion, comme précédemment. Les résultats obtenus sont analysés à l'aide du logiciel de visualisation OVITO [115] et de l'outil CNA (pour common neighbor analysis) [116] afin de reconnaître les structures cristallines. Des exemples de simulations obtenues sont présentés en figure III.23.

La température de fusion en fonction de la pression dans la bulle est présentée en figure III.24. Les symboles vides représentent les nouveaux calculs décrits ci-avant. Les simulations ont été réalisées pour le potentiel MEAM-1 dans du silicium (carrés oranges

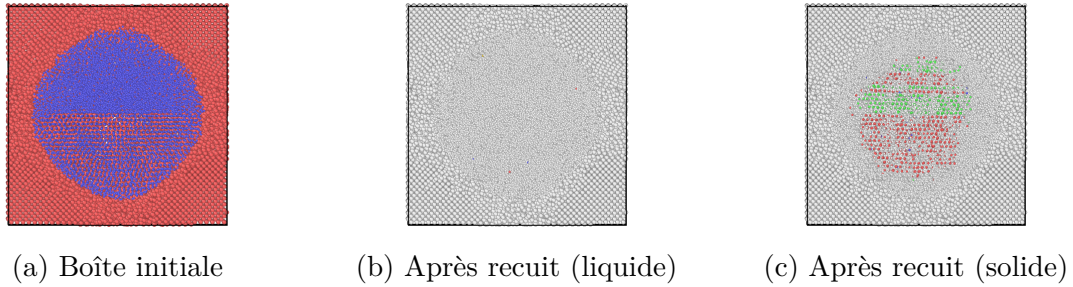


Figure. III.23 – Méthode des deux phases pour une bulle hcp/liquide au départ (vue en coupe). Les atomes colorés en rouge et en vert sont des atomes reconnus respectivement en structure hcp et fcc.

vides), pour le potentiel de Beck dans du silicium (cercles noirs vides) et du carbure de silicium (triangle 'haut' noir vide).

Un dernier calcul a été effectué. Il s'agit de définir l'interface hélium solide/hélium liquide comme étant la surface d'une sphère, afin de garder la symétrie de la bulle. C'est en fait un coeur solide avec une coquille liquide, le principe étant toujours de regarder le mouvement de l'interface pour déterminer la température de fusion. Le calcul donne les mêmes résultats qu'en considérant une interface plane.

Nous remarquons sur la figure III.24 que les résultats obtenus en insérant les atomes d'hélium en hcp dans une matrice déformée (en suivant la méthode ci-avant) donne une température de fusion plus basse que pour l'hélium massif, en considérant la même pression. Notons que la pression est calculée à la fin du calcul sur tous les atomes d'hélium participant à la phase solide (non prise en compte des atomes d'hélium trop proches de l'interface de silicium ne cristallisant pas). Cette différence peut s'expliquer par l'arrangement cristallin, qui est hcp comparé au fcc des simulations pour l'hélium massif. Cette structure hcp n'est pas parfaite puisqu'une relaxation a été effectuée afin de retrouver une bulle confinée, en contact avec la matrice. Cette interface peut aider ou non la solidification. Cette dernière hypothèse est cependant peu probable puisque l'on a montré avec une simulation précédente qu'il n'y avait *a priori* pas d'effet d'interface ('x' et '+' oranges figure III.22).

Concernant le potentiel de Beck (symboles noirs sur la figure III.24), la méthode de l'insertion hcp donne également des résultats légèrement inférieurs à celui de l'hélium massif fcc. Les mêmes hypothèses peuvent être émises à ce stade. Pour ce potentiel, nous avons également testé une bulle d'hélium dans une matrice de SiC, afin d'étudier l'effet

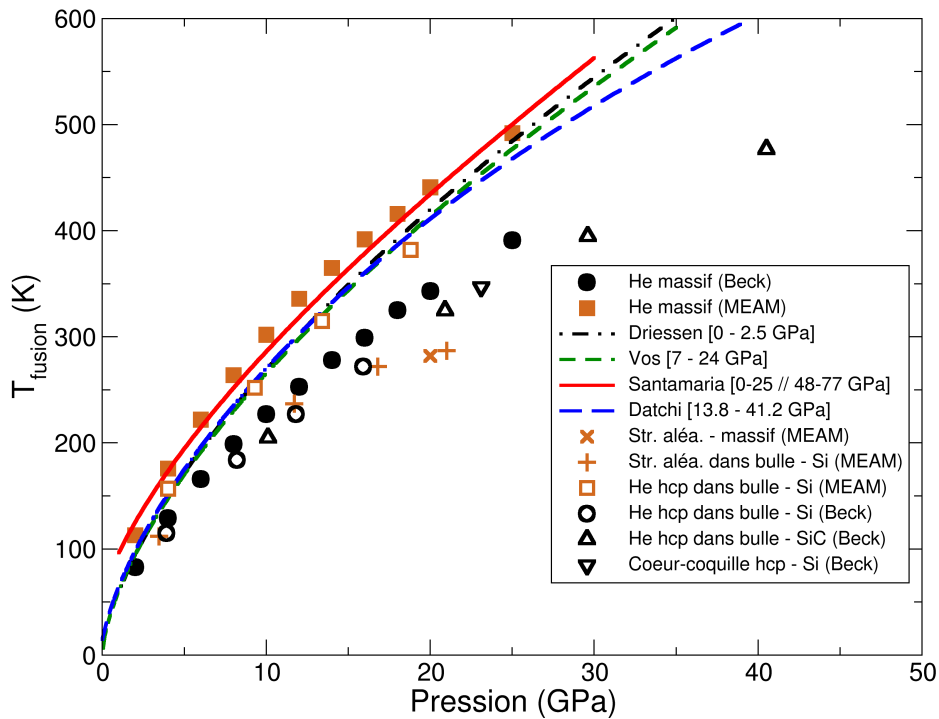


Figure. III.24 – Température de fusion en fonction de la pression.

de la matrice. La nature de la matrice ne joue pas de rôle sur la température de fusion de l'hélium dans la bulle.

III.2.3 Étude de la solidification avec une rampe en température

Dans les parties précédentes, nous avons toujours estimé la température de fusion en réalisant plusieurs calculs et en encadrant le résultat. Dans cette partie, l'objectif est de réaliser une rampe en température afin de trouver la température de fusion et de solidification. Ces deux températures seront différenciées dans cette section (elles sont généralement différentes, par exemple en raison du phénomène de surfusion). La rampe doit être suffisamment lente pour laisser le temps au système de solidifier ou fondre.

Pour cela, nous repartons d'un système bulle d'hélium hcp dans une matrice de silicium. La densité d'hélium initiale est choisie arbitrairement, la pression qui sera reportée sur la courbe étant la pression finale dans la bulle. Le fait d'avoir déjà une estimation de la température de fusion nous aide pour ce calcul. Un recuit est tout d'abord réalisé sur

tous les atomes de la boîte à une température qui est environ $(T_f - 50)$ K, de façon à avoir des déformations sur la matrice de silicium et modéliser un système réaliste, mais de ne pas fondre l'hélium à ce stade. Ensuite, nous cherchons la température à partir de laquelle la bulle perd sa structure hcp. Cette analyse a été réalisée avec l'outil d'analyse CNA du logiciel OVITO. Une rampe de température est donc réalisée entre une température de $(T_f - 50)$ K et $(T_f + 50)$ K pendant une durée de 1 ns (1×10^{11} K.s⁻¹). Il est alors possible de repérer la température à laquelle la bulle commence à fondre. C'est ce qui est présenté en figure III.25.

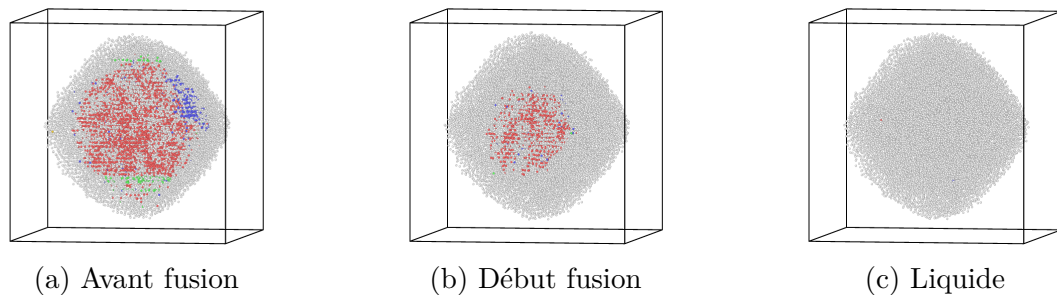


Figure. III.25 – Analyse CNA sur une bulle d'hélium (vue en coupe). Les atomes colorés en rouge, bleu et vert correspondent respectivement à une structure hcp, bcc et cfc.

Nous remarquons que la fusion part de l'interface, ce qui est attendu puisque les atomes à l'interface sont dans un arrangement désordonné. La bulle est entièrement liquide à la fin de la simulation comme on peut le voir sur la figure III.25c. Nous repartons ensuite de cet état final pour trouver la température de solidification de la bulle. Notons bien ici que ce n'est pas pareil que la méthode des deux phases étant donné que nous n'avons pas de germes hcp ou cfc pour initier la solidification. La rampe en température est appliquée entre une température de $(T_f + 50)$ K et $(T_f - 150)$ K pendant une durée de 3 ns ($6,6 \times 10^{10}$ K.s⁻¹), les images étant enregistrées toutes les ps afin d'observer le démarrage de la solidification. C'est encore avec l'outil d'analyse CNA que l'on va pouvoir discriminer à partir de quelle température l'hélium se solidifie et d'où cette solidification part.

Comme on peut le remarquer sur la figure III.26, la solidification s'amorce dans une zone plus proche de l'interface (qui est masquée sur les images) que du centre de la bulle. Plusieurs tests ont été effectués et ont montré que c'est très souvent le cas. Une fois que le premier germe solide est créé, la solidification peut se propager à partir de ce germe. Il est

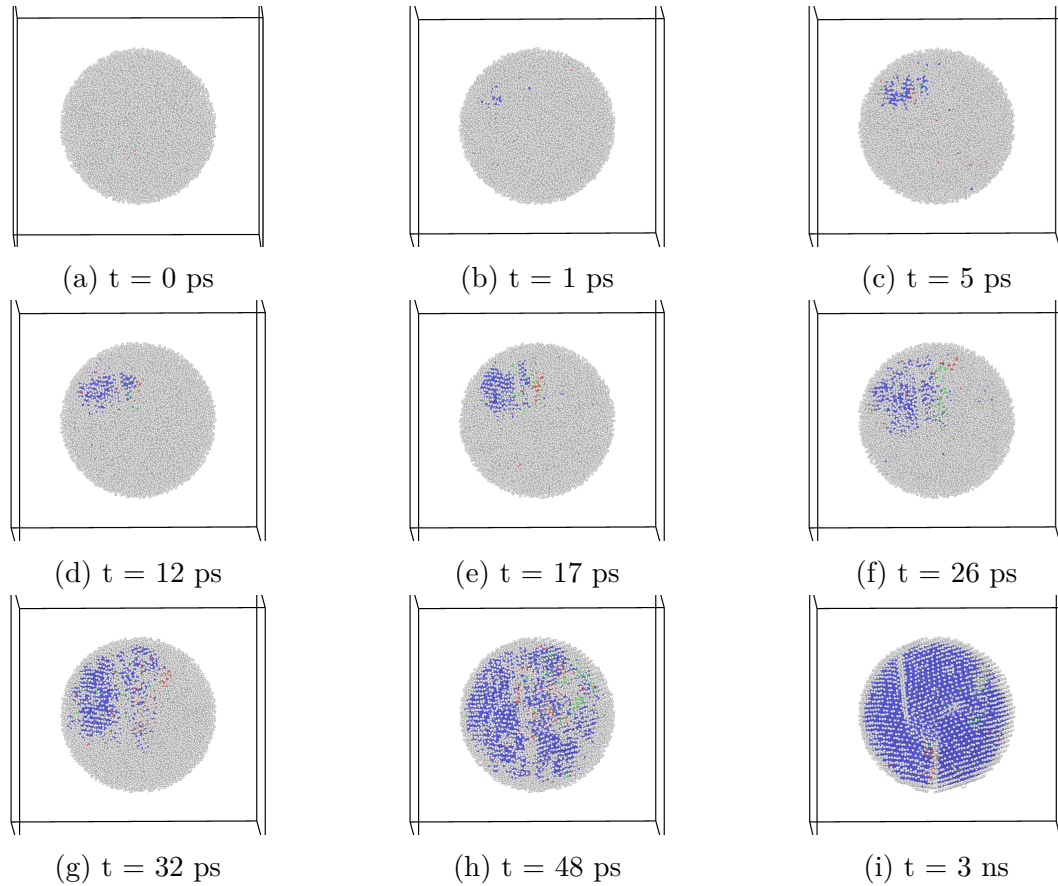


Figure. III.26 – Analyse CNA sur une bulle d'hélium (les atomes à l'interface sont volontairement cachés dans cette vue pour plus de lisibilité) à différents stades de la rampe et pour le potentiel MEAM-1. Les atomes colorés en bleu correspondent à une structure bcc. La pression dans la bulle est d'environ 17 GPa.

également probable que deux grains se forment en même temps à des endroits différents (observé une seule fois dans les simulations). La structure cristalline obtenue est une structure cubique centré. Il est donc ici également possible d'estimer la température de solidification de l'hélium dans la bulle. La pression considérée est la pression dans la partie solide de la bulle.

Nous pouvons alors reporter les températures de fusion et de solidification sur la figure III.27. Les étoiles ajoutées correspondent aux températures de fusion (température haute) et de solidification (basse). Nous remarquons que la température de fusion (haute) calculée de cette façon est très proche des calculs précédents avec l'insertion des atomes

d'hélium en hcp dans la bulle. En revanche, la température de solidification se rapproche du calcul 'Str. aléa. - massif' (figure III.27) qui correspond à un arrangement aléatoire des atomes d'hélium, ce qui est cohérent puisque nous sommes reparti d'une situation complètement liquide (donc aléatoire). Il est fort probable qu'insérer les atomes d'hélium de façon aléatoire en tout début de calcul avant d'appliquer la température entraînera une baisse de la température de fusion haute, et se rapprochera de la température de solidification (basse). Il est aussi également probable qu'avec une rampe en température beaucoup plus lente, les valeurs hautes et basses trouvées soient moins éloignées.

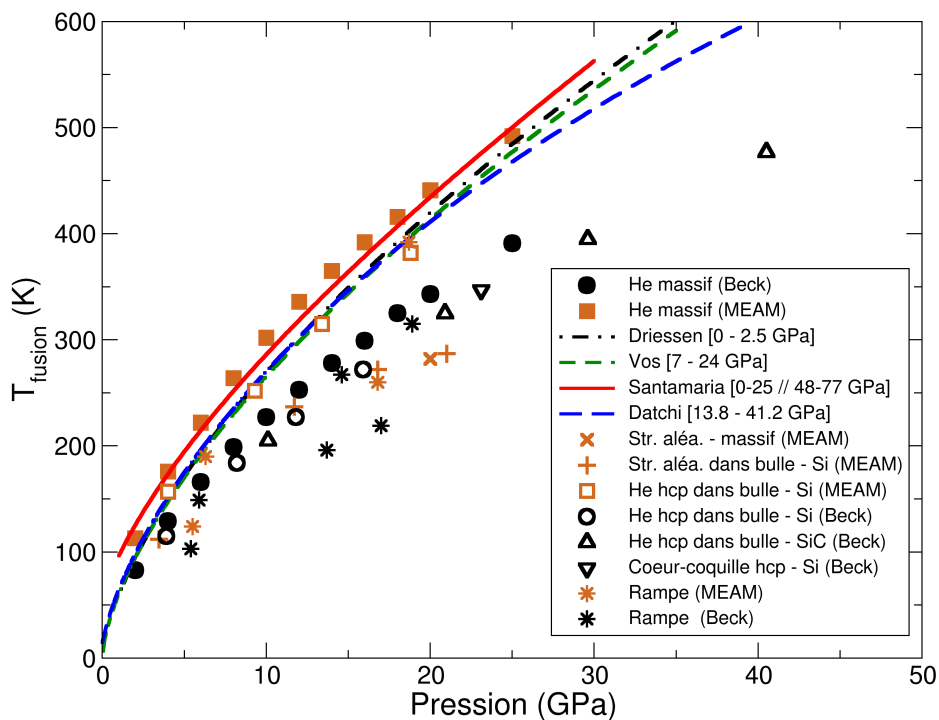


Figure. III.27 – Température de fusion en fonction de la pression.

En conclusion, nous pouvons dire que nos résultats de simulation sont en relativement bon accord avec les différentes lois donnant la température de fusion en fonction de la pression. L'interface Si-He influe sur la structure des atomes d'hélium au voisinage de la matrice, et accélère la fusion de la bulle. En revanche, si l'on imagine une large bulle facettée, il est probable que la liquéfaction soit plus compliquée.

Nous avons testé différentes structures cristallines et montré que la température de solidification est plus basse (à égale pression) pour un arrangement aléatoire que pour une

structure ordonnée. Afin d'avoir de l'hélium solide à température ambiante, il faudrait *a priori* une pression dans la bulle de 13 GPa pour le potentiel MEAM-1 et 19 GPa pour le potentiel de Beck. Expérimentalement, les densités d'hélium mesurées dans des bulles d'hélium donnent des pressions nous indiquant que l'hélium devrait se trouver sous phase solide à température ambiante [79]. En simulation, nous avons également montré qu'il était possible d'arriver à des pressions dans la bulle suffisantes pour avoir de l'hélium solide à 300 K.

III.3 Discussion

En ne considérant que des bulles isolées (sans interactions avec leurs voisines), nous avons trouvé un très bon accord entre les simulations et les mesures obtenues dans notre équipe de recherche dans le cadre de la thèse de Kévin Alix sur l'échantillon recuit à 973 K. En revanche, il n'était initialement pas possible d'atteindre les densités d'hélium mesurées dans l'échantillon recuit à 773 K. Afin de comprendre ces différences, plusieurs paramètres influant sur la densité d'hélium ont été mis en évidence.

En particulier, nous avons montré que le potentiel interatomique jouait un rôle important sur la densité d'hélium maximale calculée, puisque l'on observe des différences allant jusqu'à 20 He.nm^{-3} entre les potentiels utilisés. Cependant, cet effet seul n'est pas suffisant pour expliquer les différences avec les données expérimentales. En prenant en compte des effets tels que l'interaction entre bulles (augmentation de 4-13% de la densité d'hélium), la présence d'atomes d'hélium en interstitiels autour de la bulle (augmentation de 0,5%) et la façon de calculer la densité d'hélium (au centre de la bulle), un meilleur accord est obtenu. En considérant tous ces effets, une valeur de densité d'hélium de 165 He.nm^{-3} a été calculée. Une telle valeur est dans la moyenne des densités d'hélium mesurées dans l'échantillon recuit à 773 K, ce qui suggère que nous avons un bon accord entre les expériences et la simulation. Le principal effet à noter ici est l'interaction entre bulles. De précédentes études ont toujours considéré des bulles isolées [29,35,37]. Cependant, des observations expérimentales montrent clairement que la séparation entre les bulles peut être de l'ordre de quelques nanomètres [23], ce qui entraîne une plus forte densité d'hélium dans les bulles, probablement du fait d'un renforcement local de la matrice. Notons que dans un contexte nucléaire, les bulles peuvent parfois être isolées, l'effet de l'interaction entre bulles est dans ce cas négligeable.

En outre, d'autres effets ont été testés mais sans influence notable sur la densité d'hélium finale. En particulier, la façon d'insérer les atomes d'hélium dans la bulle (hcp ou aléatoirement) mène à une différence négligeable. Les bulles d'hélium ayant parfois un rapport d'aspect supérieur à 1 (notamment pour l'échantillon recuit à 773 K), nous avons également étudié cet effet, jusqu'à des rapports d'aspect de 2,2. Les différences trouvées avec les bulles sphériques sont négligeables.

Un aspect intéressant révélé par les calculs concerne l'interface bulle-matrice, dont les caractéristiques dépendent de la densité d'hélium. Le gap identifié à faible ratio ($\text{He}/V = 1$) a également été observé pour des bulles d'hélium dans le fer [32, 35, 90]. Ce gap est attribué au fait que l'interaction matrice-He est plus forte que l'interaction He-He. En augmentant le nombre d'atomes d'hélium dans la bulle, la fermeture de ce gap est visible (figure III.2b). Pour des ratios He/V plus élevés, l'interface est composée à la fois d'atomes d'hélium et de silicium, sur une zone de plusieurs angströms d'épaisseur (figure III.11). Un tel mélange a déjà été observé pour des bulles dans le tungstène [29], où la largeur de l'interface est du même ordre de grandeur que dans cette étude (0,6 nm). Comme nous avons vu en figure III.11, la densité d'hélium à l'interface est plus faible qu'au centre de la bulle. En conséquence, la densité d'hélium doit être déterminée avec soin pour éviter une sur-estimation (gap) ou une sous-estimation (mélange), et les densités calculées au centre de la bulle doivent être seules prises en compte.

Il est souvent plus parlant de discuter de l'état de la bulle en termes de pression. Jusqu'à présent, nous avons uniquement considéré la densité d'hélium, puisque c'est une donnée directement accessible par l'expérience, alors qu'une équation d'état (EOS) est nécessaire pour obtenir la pression. La pression peut être cependant calculée directement à partir de l'équation du viriel dans les simulations de DM. La figure III.28 représente la pression dans les bulles en fonction du diamètre de la bulle pour les deux méthodes en utilisant l'EoS proposée par Trinkaus *et al.* [17] et le calcul du viriel. Ces données sont de plus comparées à la loi de Laplace-Young en utilisant une énergie de surface moyennée de $1,5 \text{ J.m}^{-2}$ [127]. Nous nous sommes uniquement focalisés sur les données expérimentales pour un recuit à 973 K ainsi que sur les calculs DM avec un faible ratio He/V . Nous pouvons noter dans un premier temps que les pressions obtenues en utilisant l'EoS sont plus basses que celles calculées directement à l'aide du viriel, ce qui suggère qu'utiliser une EOS basée sur de l'hélium massif n'est probablement pas approprié pour des bulles, comme cela a été proposé par Caro *et al.* [35]. Cependant, les pressions calculées nous permettent

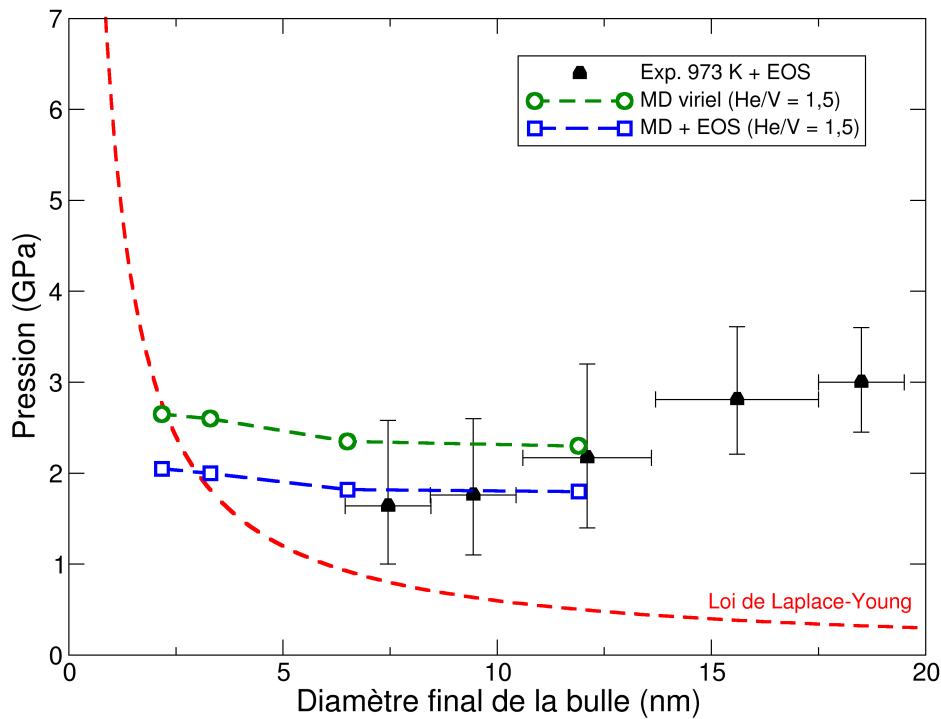


Figure. III.28 – Pression en fonction du diamètre de la bulle. Les pointillés verts et bleus correspondent à la pression trouvée par le calcul du viriel et en utilisant l’EOS de Trinkaus *et al.* [17], en calculant la densité d’hélium au centre de la bulle et à 300 K. Les triangles noirs correspondent aux densités d’hélium expérimentales pour l’échantillon recuit à 973 K et converties en pression avec l’EOS de Trinkaus. Pour des raisons de clarté, une moyenne des résultats expérimentaux a été effectuée dans 5 régions, choisies arbitrairement. La barre d’erreur sur l’axe des abscisses correspond à ces régions, et celle sur l’axe des ordonnées représente l’écart type des pressions sur cette région. La loi de Laplace-Young est représentée en pointillés rouges pour une énergie de surface de $1,5 \text{ J.m}^{-2}$ [127].

une comparaison qualitative. Dans le cas des résultats expérimentaux, la pression dans les bulles augmente avec le diamètre de la bulle, ce qui est en contradiction avec la loi de Laplace-Young. Notons que dans le cas de mesures expérimentales, les plus grosses bulles ne se trouvent pas dans la même zone que les plus petites. Les plus grosses bulles sont formées dans une zone où le taux d’hélium est supérieur à celui dans les zones des petites bulles. L’augmentation de la pression en fonction du diamètre n’est pas à considérer comme une évolution en tant que telle, mais les valeurs expérimentales peuvent l’être et

ne reflète pas la loi de Laplace-Young. Les simulations DM (densité d'hélium au centre, 300 K), montrent que la pression décroît très légèrement avec le diamètre, mais cette décroissance n'est absolument pas comparable avec la décroissance prévue par la loi de Laplace-Young. Nos études suggèrent que la loi de Laplace-Young ne peut pas être utilisée pour décrire la pression dans les bulles d'hélium dans des matériaux covalents. En effet, cette loi implique un équilibre mécanique imposé par un apport de lacunes de la matrice. De telles conditions peuvent être trouvées dans les métaux, mais les lacunes dans les systèmes covalents sont généralement plus rares du fait de leur haute énergie de formation, entraînant l'évolution de bulles hors équilibre. Cela explique pourquoi nous trouvons des pressions plus élevées dans les bulles que dans les métaux (0,1 - 2 GPa [19, 20]).

Nos simulations ont mis en évidence le fait que la densité d'hélium (et donc la pression) est limitée par la résistance mécanique de la matrice de silicium. Au delà d'un certain seuil, le volume de la bulle augmente en suivant la déformation plastique de la matrice par amorphisation, ce qui engendre une saturation de la densité d'hélium. Trinkaus décrit différents mécanismes limitant la densité d'hélium dans la bulle [17], comme l'éjection d'interstitiels ou de boucles d'interstitiels. Le premier mécanisme n'a pas été observé dans les calculs effectués. En revanche, l'éjection de boucles de dislocation a été observée, mais seulement pour la plus haute température considérée (973 K) et en quantité limitée. Dans tous les cas, il semble que le facteur principal responsable de l'expansion de la bulle est l'amorphisation de la matrice localisée à l'interface bulle-matrice. Ce mécanisme n'a pas été proposé dans la littérature à notre connaissance. Une confirmation expérimentale est compliquée puisque la zone déformée est très localisée et proche de la bulle.

En ce qui concerne l'état de l'hélium dans la bulle, nous avons montré que les densités d'hélium mesurées expérimentalement ou calculées dans certaines conditions de simulation prédisent que l'hélium devrait être à l'état solide dans la bulle à une température de 300 K. En se basant sur les équations d'état, Alix *et al.* ont émis les mêmes conclusions. Toutefois, ce résultat original mériterait plus d'investigations afin de le démontrer d'un point de vue expérimental, avec des méthodes telles que la diffraction des rayons X par exemple.

III.4 Conclusion

Les propriétés des bulles d'hélium dans le silicium ont été étudiées et comparées aux résultats expérimentaux obtenus dans l'équipe [54]. Des simulations de dynamique

Chapitre III. Étude de la bulle d'hélium dans le silicium à l'échelle nanométrique

moléculaire avec potentiels empiriques ont été réalisées pour des bulles de différents diamètres (1 - 13 nm), permettant d'une part la comparaison directe avec l'expérience et d'autre part l'étude de plus petites bulles que celles observables expérimentalement en MET. Les calculs révèlent que la densité maximale d'hélium qu'une bulle peut contenir dépend de la température et est directement reliée à la résistance de la matrice de silicium. Nous avons montré que cette dernière tend à se déformer par amorphisation. Nous avons dans un premier temps calculé des densités d'hélium jusqu'à 125 He.nm^{-3} , en cohérence avec les résultats expérimentaux sur des échantillons recuits à 973 K. Cependant, ces valeurs restaient inférieures aux densités d'hélium mesurées dans l'échantillon recuit à 773 K. Différents paramètres de calculs et physiques pouvant modifier la densité d'hélium dans la bulle ont alors été testés.

Nous avons mis en évidence un effet de confinement lorsque la distance entre bulles est de l'ordre de 2-3 nm, qui mène à des densités d'hélium plus hautes. Nous avons également montré que la densité d'hélium doit être calculée au centre de la bulle afin d'éviter des erreurs liées à l'interface bulle-matrice. Une influence faible des interstitiels autour de la bulle sur la densité d'hélium finale a également été mise en évidence. Finalement, le choix du potentiel interatomique s'est avéré important. En effet, considérer un potentiel plus adapté pour les fortes pressions dans les bulles nous a permis d'atteindre des densités d'hélium plus fortes. En combinant tous ces effets, une densité d'hélium maximale de 165 He.nm^{-3} a été obtenue, en bon accord avec les densités expérimentales obtenues dans notre équipe dans le cas d'un échantillon recuit à 773 K.

Pour conclure, nos investigations ont révélé que les bulles d'hélium nanométriques peuvent contenir une très forte densité d'hélium, bien plus haute que celle prédite par la loi de Laplace-Young. Ces résultats suggèrent que cette loi n'est pas valide à cette échelle pour un matériau covalent. Nous avons également montré qu'avec une telle pression dans la bulle, l'hélium à l'intérieur de celle-ci devrait être à l'état solide, même à 300 K. La densité d'hélium maximale qu'une bulle peut contenir est essentiellement gouvernée par la déformation plastique par amorphisation locale et la présence d'un effet de confinement entre bulles.

Chapitre IV

Mécanismes de formation et d'évolution des
bulles d'hélium dans le silicium : approche
champ moyen

Sommaire

IV.1 Description du modèle	91
IV.1.1 Construction du modèle : calculs en dynamique moléculaire	91
IV.1.1.1 Amas d'hélium	92
IV.1.1.2 Petits amas hélium-lacunes (1-10 lacunes)	92
IV.1.1.3 Gros amas hélium-lacunes (11-300 lacunes)	93
IV.1.1.4 Interstitiels de silicium	94
IV.1.2 Énergies de formation	94
IV.1.3 Ajustement des énergies de formation	95
IV.1.3.1 Ajustement de $a(n)$	96
IV.1.3.2 Ajustement de $b(n)$	98
IV.1.3.3 Cas des cavités	98
IV.1.3.4 Modèle et discussion des ajustements	99
IV.1.4 Énergies de liaison	99
IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles	100
IV.2.1 Recuits de systèmes contenant des espèces individuelles	101
IV.2.1.1 Influence des lacunes	103
IV.2.1.2 Système hélium/lacunes	110
IV.2.1.3 Système hélium/lacunes/auto-interstitiels	113
IV.2.2 Simulations avec une source continue de défauts	117
IV.2.2.1 Source continue de défauts suivie d'un recuit	123
IV.3 Discussion	125
IV.4 Conclusion	128

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence la présence de différents effets ayant un rôle sur les propriétés physiques de la bulle d'hélium. Nous avons également étudié l'état de l'hélium dans ces bulles. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur les mécanismes d'évolution des bulles. L'approche utilisée est une approche de type champ moyen, ne permettant pas d'avoir des informations atomistiques (à la différence de la DM) mais permettant de suivre l'évolution de populations d'amas de défauts pour des temps physiques comparables à l'expérience (heure). Dans un premier temps, nous décrirons le modèle construit pour ces calculs, puis nous détaillerons les résultats obtenus.

IV.1 Description du modèle

Afin d'utiliser le code de dynamique d'amas CRESCENDO décrit dans le §II.2, un modèle énergétique pour les amas de différentes tailles est nécessaire. Cependant, avant ce travail, il n'existait pas de modèle du système He:Si applicable en dynamique d'amas. Nous avons donc commencé par construire un tel modèle.

IV.1.1 Construction du modèle : calculs en dynamique moléculaire

Dans cette section, la méthode pour calculer les énergies de formation des différents amas est expliquée. Dans ce qui suit, nous noterons n le nombre de lacunes ($n < 0$) ou d'interstitiels ($n > 0$) et p le nombre d'atomes d'hélium dans l'amas. Nous devons distinguer plusieurs cas : hélium en interstitiel (sans lacune), complexes hélium-lacunes (petits amas - gros amas) et auto-interstitiels de silicium. Nous avons effectué des calculs en dynamique moléculaire avec potentiels empiriques pour déterminer les énergies de formation des différentes configurations, et ainsi construire un modèle énergétique complet.

Dans un souci de cohérence, le potentiel MEAM [36] a été utilisé pour calculer les énergies de formation des différents amas. Il sera ainsi possible de relier les résultats de dynamique moléculaire classique avec ceux obtenus en dynamique d'amas. Nous aurions également pu baser notre modèle sur des calculs premiers principes [65], mais pour les plus gros amas, les calculs de DM auraient quand même été nécessaires. C'est pourquoi le modèle sera uniquement basé sur des calculs de DM, afin de ne pas mélanger les méthodes.

Ce travail a nécessité un nombre important de calculs (courts cependant) afin d'avoir

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

une statistique correcte, et dépendre le moins possible de la configuration initiale des simulations. Pour générer ce modèle, plus de 30 000 calculs ont ainsi été réalisés. Nous détaillons ici 3 procédures de calcul différentes, correspondant à 3 types d'amas, ainsi que la prise en compte des auto-interstitiels à l'aide d'un modèle existant.

IV.1.1.1 Amas d'hélium

Les premiers calculs concernent les amas d'hélium sans lacunes ni auto-interstitiels, *i. e.* $n = 0$ et $p > 0$. La boîte a d'abord été construite avec un réseau de silicium (structure cubique diamant de paramètre de maille $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$) en utilisant le potentiel MEAM [36]. Une matrice d'hélium a été créée, décalée de $0,5 \times a_0$ (dans toutes les directions) par rapport à l'origine dans toutes les dimensions de façon à peupler tous les sites tétraédriques. Ensuite, nous avons enlevé les atomes d'hélium hors d'une sphère de centre et de rayon déterminés de façon à obtenir le nombre désiré d'atomes d'hélium en interstitiel. Ensuite, une minimisation de l'énergie par la méthode des gradients conjugués suffit alors à trouver le minimum d'énergie pour cette configuration. Le critère d'arrêt est une force maximale de $1 \times 10^{-4} \text{ eV.}\text{\AA}^{-1}$. Dans ce cas précis, un seul calcul a été réalisé pour chaque amas $(0,p)$ (très peu de pas de minimisation sont nécessaires pour chaque calcul). Les calculs ont été réalisés jusqu'à une valeur de $p = 20$. Au delà de cette valeur, les concentrations d'amas $(0,p)$ calculées sont nulles. Pour le modèle, nous avons donc considéré les données atomistiques de 1 à 20 atomes d'hélium agglomérés, puis une valeur nulle d'énergie de liaison pour des amas de plus de 21 atomes d'hélium. Notons que même pour les petits amas d'hélium, les concentrations calculées sont très faibles, en accord avec le fait que l'agglomération d'interstitiels d'hélium n'est pas favorable dans le silicium [63].

IV.1.1.2 Petits amas hélium-lacunes (1-10 lacunes)

Le deuxième type de calcul concerne les amas contenant un petit nombre de lacunes, pour $-10 \leq n \leq -1$. Pour les comparaisons avec les calculs DFT de Pizzagalli *et al.* [65], nous avons considéré la même taille de boîte, contenant 216 atomes ($3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$) (figure IV.1). Pour le modèle, nous avons considéré une boîte de $(5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0)$ de 1000 atomes de silicium. En effet, les temps de calculs en dynamique moléculaire restent très raisonnables avec cette taille de boîte. Cela nous permet de nous affranchir d'effets de taille de boîte et de considérer des bulles un peu plus grosses. Des atomes sont ensuite

retirés dans une sphère dont l'origine et le rayon ont été choisis de façon à enlever le nombre d'atomes souhaité. Notons qu'avec cette technique, l'hexalacune générée a la même configuration que celle des calculs DFT. Les atomes d'hélium étant insérés de manière aléatoire dans la cavité, 100 configurations initiales différentes ont été testées pour chaque amas (n,p) afin de trouver les états de plus basse énergie. Afin d'éviter les forces énormes qui pourraient résulter d'une trop grande proximité des atomes d'hélium, 100 pas de simulation sont d'abord réalisés dans l'ensemble NVE (nombre de particules, volume et énergie constants) avec une limite de 0,1 Å sur le déplacement entre deux pas. Une rampe en température dans l'ensemble NPT (nombre de particules, pression et températures constants) a ensuite été appliquée afin d'explorer le paysage énergétique. Cette rampe commence à 800 K pour aller à 0,1 K en 10 000 pas de 1 fs. Nous avons également vérifié que l'énergie variait très peu entre un calcul NPT et un calcul NVT. Enfin, une minimisation par la méthode des gradients conjugués a été réalisée pendant 1000 pas. L'énergie finale est l'énergie minimale trouvée à la fin de cette minimisation. Parmi les 100 calculs réalisés, seulement l'énergie la plus basse est gardée. Nous détaillerons dans la suite comment nous obtenons l'énergie de formation d'un amas à partir de l'énergie minimale de la boîte de simulation.

IV.1.1.3 Gros amas hélium-lacunes (11-300 lacunes)

Le troisième calcul concerne les plus grosses bulles, avec $|n| > 10$ (13, 23, 35, 50, 100, 150, 200, 301 lacunes). Une taille de boîte de $(10a_0 \times 10a_0 \times 10a_0)$ a été choisie pour ces calculs (8000 atomes). Étant donné que p et n sont plus élevés, le nombre de configurations à explorer l'est également. C'est la raison pour laquelle nous avons amélioré notre méthode. La cavité est creusée de la même manière que pour les petits amas, les atomes d'hélium sont toujours insérés de manière aléatoire dans la cavité, et les 100 pas dans l'ensemble NVE sont toujours effectués. Nous ajoutons une minimisation de l'énergie (gradients conjugués) de 1000 pas juste après ces 100 pas. Ensuite, une température de 1000 K est considérée pendant 20 000 pas, suivie d'une rampe en température de 1000 K à 0,1 K pendant 10 000 pas. Pour finir, une minimisation à 0 K est réalisée. 100 configurations initiales ont également été testées pour chaque amas. Aux ratios considérés (au maximum $\text{He}/V = 3$), nous ne notons pas de présence de plasticité (uniquement de légères déformations locales pour certaines configurations initiales). Une moyenne des 10

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

configurations donnant les plus petites valeurs d'énergie est alors gardée, afin d'avoir une meilleure statistique, les valeurs étant beaucoup plus dispersées que pour les petits amas.

IV.1.1.4 Interstitiels de silicium

Afin d'estimer l'énergie de formation des différents amas d'auto-interstitiels de silicium, nous avons repris les travaux de Ortiz *et al.* [128] qui ont modélisé l'énergie de formation pour les défauts étendus de type {113}. L'équation utilisée pour trouver l'énergie de formation d'un amas d'auto-interstitiels est donc la suivante :

$$U_{I_n} = \frac{\mu b^2 L}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{2W}{b}\right) + \frac{\mu b^2 W}{2\pi} \left(\cos^2\theta + \left(\frac{\sin^2\theta}{1-\nu}\right) \right) \ln\left(\frac{2L}{b}\right) + \gamma n \quad (\text{IV.1})$$

où μ est le module de cisaillement du silicium (75,5 GPa), ν le coefficient de Poisson (0,3), b la norme du vecteur de Burgers (1,1 Å), θ l'angle entre le vecteur de Burgers et la normale au plan du défaut ($\theta = 77,8^\circ$), γ l'énergie de défaut d'empilement par atome (0,38 eV), n le nombre de défauts dans l'amas, W la largeur du défaut (généralement constante à 4 nm) et L la longueur du défaut reliée à n par la formule : $L = \frac{n}{20}$ nm.

L'équation IV.1 est utilisée pour des amas d'interstitiels avec $n > 9$. En ce qui concerne les petits amas $n \leq 9$, les énergies de liaison utilisées dans le modèle proviennent également des travaux de Ortiz *et al.* [128] et sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 – Énergie de liaison d'un interstitiel de silicium pour différentes tailles d'amas.

Nombre d'atomes	2	3	4	5	6	7	8	9
$E_{liaison}$ (eV)	2,13	2,47	2,85	2,40	2,31	2,57	2,86	2,63

IV.1.2 Énergies de formation

À partir des énergies calculées, nous retrouvons l'énergie de formation modifiée (recalée par rapport à l'énergie de formation de la cavité) à partir de l'équation suivante :

$$\tilde{E}_{(n,p)}^f = E_{min(boite)} - (N - |n|) \times E_{Si\ massif} - p \times E_{He_{int}} - E_{(n,0)}^f \quad (\text{IV.2})$$

où $\tilde{E}_{(n,p)}^f$ est l'énergie de formation modifiée d'un amas (n,p) , $E_{min(boite)}$ l'énergie totale minimale du système parmi les 100 configurations (ou moyenne des 10 plus basses), N le nombre d'atomes de silicium dans la boîte avant la cavité, $|n|$ le nombre de lacunes (en valeur absolue par soucis de clarté), $E_{Si\ massif}$ l'énergie d'un atome de Si dans sa configuration idéale en massif, p le nombre d'atomes d'hélium insérés et $E_{He\ int}$ l'énergie d'un atome d'hélium en site interstitiel tétraédral (calculé 1,15 eV en DM). Pour la comparaison avec les calculs DFT de Pizzagalli *et al.* [65], on retranche également le terme $E_{(n,0)}^f$ (l'énergie de formation de la cavité de n lacunes) afin de considérer la même référence (énergie de formation à 0 eV avec 0 He).

En figure IV.1 est donc représentée la comparaison entre les calculs DFT [65] et les calculs de DM, pour des amas de 1, 2 et 6 lacunes. Bien que les positions et les valeurs des minima soient différentes, les tendances sont similaires. Notons qu'une partie de la différence dans la pente de la courbe (et donc dans les valeurs atteintes) s'explique par la différence entre la référence prise pour l'énergie d'un atome d'hélium situé en site interstitiel. En DM, cette valeur a été calculée à 1,15 eV alors qu'en DFT cette valeur est seulement de 1,00 eV. À titre d'exemple, sur les énergies de formation d'un amas contenant 6 lacunes et 20 atomes d'hélium, il existe une différence de 8 eV entre les calculs de DM et de DFT. Sur ces 8 eV, 3 eV sont dus à cette différence de référence.

IV.1.3 Ajustement des énergies de formation

Afin que le modèle soit complet, il est primordial de pouvoir estimer l'énergie de formation d'un amas (n,p) quelconque. Une fonction est donc nécessaire pour pouvoir interpoler et extrapoler les résultats précédents. Une fonction du second degré a été choisie en première approche afin de rendre compte du fait qu'ajouter des atomes d'hélium dans la bulle devient défavorable à fort ratio :

$$\tilde{E}_{(n,p)}^f = a(n) \times p^2 + b(n) \times p \quad (\text{IV.3})$$

En figure IV.2 est présentée l'énergie de formation d'un amas en fonction du ratio He/V, pour différents amas. L'ajustement se réalise en deux temps. Dans un premier temps, il s'agit de trouver les coefficients $a(n)$ et $b(n)$ dans l'équation IV.3 pour les différentes valeurs de n (13, 23, jusqu'à 301 lacunes). Nous pourrons ensuite ajuster les coefficients $a(n)$ et $b(n)$ par une loi mathématique afin de pouvoir interpoler (et extrapoler)

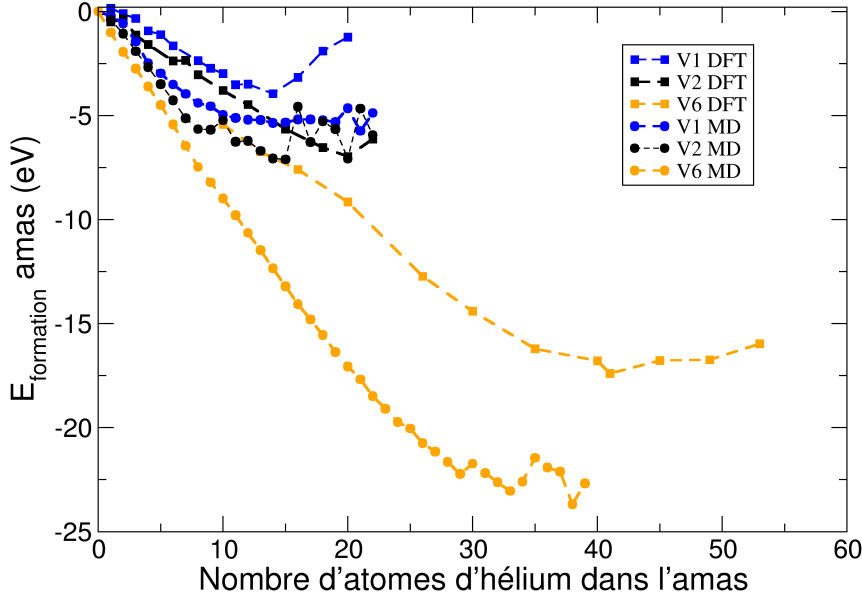


Figure. IV.1 – Comparaison DM/DFT des énergies de formation d'amas de 1, 2 et 6 lacunes en fonction du nombre d'atomes d'hélium.

$\tilde{E}^f_{(n,p)}$ pour d'autres valeurs de n .

IV.1.3.1 Ajustement de $a(n)$

Nous allons maintenant détailler les ajustements de la fonction $a(n)$, le terme quadratique dans l'équation IV.3. En figure IV.3a sont représentées ces valeurs de $a(n)$, trouvées à partir des ajustements précédents, pour les différents amas considérés. Une valeur de $a(n)$ qui tend vers zéro lorsque le nombre de lacunes est très grand est assez intuitif. Lorsque très peu d'atomes sont présents dans la bulle, on s'attend à ce que les atomes d'hélium ne sentent pas les interactions avec les autres atomes d'hélium. L'ajustement proposé ici est $a(n) = 0,08/n$. Cette forme permet de bien représenter la tendance des calculs pour $|n| = 10-300$. Concernant les petits amas, nous n'utilisons pas la loi précédente pour extrapoler et les données atomistiques sont utilisées comme valeurs (pour des amas [0-10 lacunes / 0-20 He]). La description des plus gros amas ($|n| > 300$) est effectuée à partir

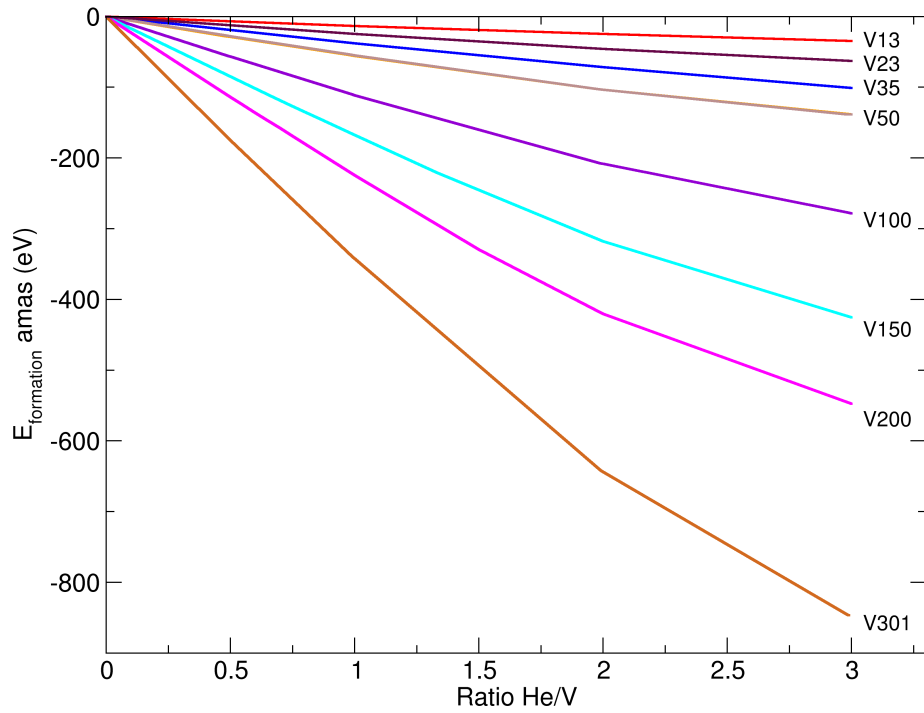


Figure. IV.2 – Énergie de formation modifiée d'un amas en fonction du ratio hélium/lacunes pour différentes tailles d'amas.

de l'extrapolation de cet ajustement.

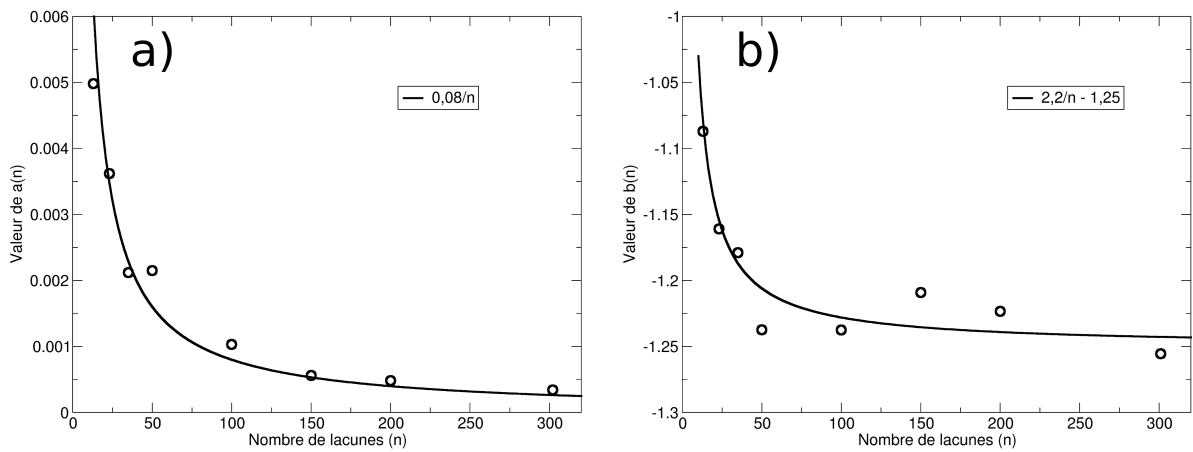


Figure. IV.3 – Valeur de $a(n)$ et $b(n)$ en fonction du nombre de lacunes.

IV.1.3.2 Ajustement de $b(n)$

Concernant l'ajustement sur les termes $b(n)$ (figure IV.3b), un ajustement hyperbolique a également été choisi $b(n) = (2,2/n - 1,25)$. Le terme -1,25 est proche de -1,15 ($E_{He_{int}}$), pour n élevé. En effet, le terme quadratique tend vers 0, et l'énergie de formation ne comprend ici que le gain correspondant au passage d'un hélium d'une position interstitielle à un état sans interaction dans la bulle ($E_{He_{int}}$).

IV.1.3.3 Cas des cavités

Dans le cas particulier de la bulle sans hélium (cavité), nous pouvons ajuster l'énergie de formation des cavités $E^f(n, 0)$ avec une loi de capillarité en $n^{2/3}$ (figure IV.4), qui donne une très bonne approximation. Cette approche a déjà été utilisée par Soneda *et al.* [129] par exemple.

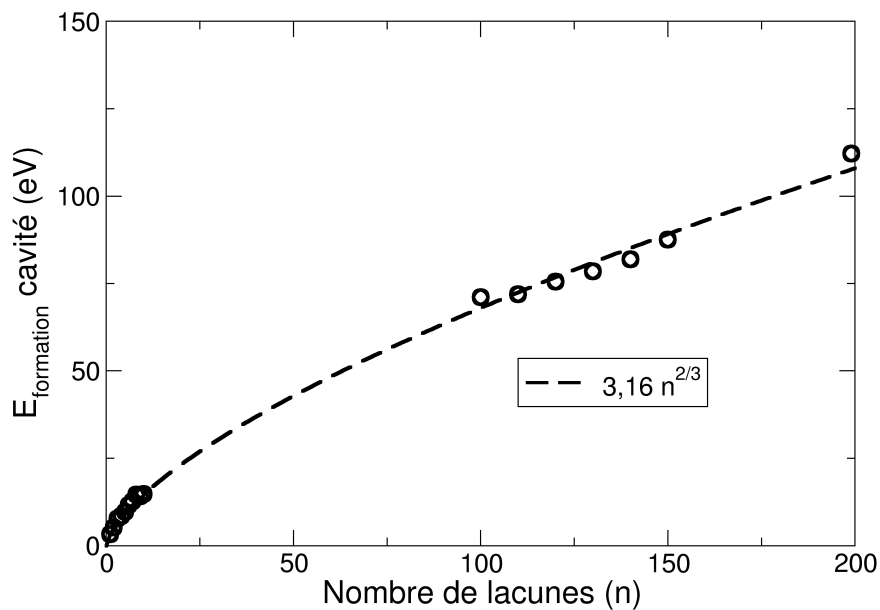


Figure. IV.4 – Énergie de formation d'une cavité sans hélium en fonction du nombre de lacunes. L'ajustement avec la loi de capillarité est montré en pointillés.

IV.1.3.4 Modèle et discussion des ajustements

À partir de ces ajustements, il est possible de calculer l'énergie de formation pour tous les amas (n,p) :

$$E_{(n,p)}^f = \tilde{E}_{(n,p)}^f + E_{(n,0)}^f \quad (\text{IV.4})$$

avec $E_{(n,0)}^f$ l'énergie de formation d'une cavité de n lacunes. Cette énergie peut être reliée avec l'énergie de surface γ de la cavité par la relation $4\pi r^2 \gamma = \alpha n^{2/3}$, avec $\alpha = 3,16$ (ajustement figure IV.4). De là nous pouvons retrouver l'énergie de surface de la cavité, qui est alors de $1,42 \text{ J.m}^{-2}$, en très bon accord avec la valeur généralement admise de $1,5 \text{ J.m}^{-2}$ dans le silicium [127]. Ainsi, l'énergie de formation des amas (n,p) est donnée par :

$$E_{(n,p)}^f = \frac{0,08}{n} \times p^2 + \left(\frac{2,2}{n} - 1,25 \right) \times p + 3,16 n^{2/3} \quad (\text{IV.5})$$

L'équation IV.5 sera donc la donnée de base du modèle de dynamique d'amas que nous allons utiliser. Dans les métaux, il a été montré que l'énergie de liaison d'une lacune croît (environ linéairement) avec p/n [90] (ce qui signifie que plus l'amas est pressurisé, moins il est favorable pour une lacune de se dissocier de l'amas). Étant donné que l'énergie de liaison d'une lacune $E_V^b(n,p)$ est proportionnelle à $-\frac{\Delta E^f}{\Delta n}$, le premier terme de l'équation IV.5 donne bien une dépendance en p/n , ce qui est cohérent avec ce qui est trouvé dans les métaux. De la même manière, l'énergie de liaison d'un atome d'hélium $E_{He}^b(n,p)$ est proportionnelle à $-\frac{\Delta E^f}{\Delta p}$, et décroît globalement linéairement (en $-p/n$, ce qui signifie que plus l'amas est pressurisé et plus il est favorable pour un atome d'hélium de se dissocier de l'amas) dans les métaux. Dans notre modèle, le premier terme donne une dépendance en $-p/n$ (et le deuxième en $1/n$), ce qui est également plutôt cohérent.

IV.1.4 Énergies de liaison

Finalement, les énergies de formation nous permettent de déterminer les énergies de liaison de l'hélium et de la lacune dans tous les amas (n,p) .

$$\begin{aligned} E_{He(n,p)}^b &= E_{(n,p-1)}^f - E_{(n,p)}^f \quad (E_{He}^f \text{ int déjà pris en compte dans } E^f) \\ E_{V(n,p)}^b &= E_{(n+1,p)}^f - E_{(n,p)}^f + E_{lacune}^f \end{aligned}$$

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

$$E_{I(n,p)}^b = E_{(n-1,p)}^f - E_{(n,p)}^f + E_{int}^f$$

Les valeurs d'énergies de liaison qui servent de données de base à la modélisation par dynamique d'amas ont deux origines. Pour les amas contenant de 0 à 10 lacunes et de 0 à 20 atomes d'hélium, les données calculées en PE sont utilisées directement. Il en est de même pour les interstitiels, les données du tableau IV.1 sont les premières énergies de liaison considérées (avant d'utiliser l'équation IV.1). Nous appellerons cette partie la partie discrète. En ce qui concerne le reste des amas, l'ajustement est utilisé pour calculer toutes les valeurs d'énergie de liaison (pour les amas lacunaires ou interstitiels). Nous appellerons cette partie, la partie continue. L'énergie de liaison d'une lacune dans une cavité en fonction de sa taille (en lacunes) est présentée figure IV.5. Les valeurs d'énergie de liaison sont assez dispersées dans la partie discrète, mais appliquer un ajustement provenant de bulles de 10 à 300 lacunes sur des "bulles" de 1, 2, 3 lacunes serait approximatif. Or, comme les petits amas sont les premiers stades d'évolution des bulles, il est important que ces valeurs soient bien définies. C'est pourquoi nous avons dissocié la partie atomistique (discrète 0-10 lacunes) de la partie ajustée (continue 11-300 et + lacunes). Une telle séparation des zones a déjà été réalisée pour des modèles similaires [130].

Nos résultats sont comparés aux calculs DFT de Lee *et al.* [131] (figure IV.5). On peut remarquer que les tendances sont relativement bien respectées même si certaines valeurs diffèrent significativement (2-3 lacunes). De plus, l'ajustement dans la partie continue paraît assez bien représenter la moyenne des valeurs calculées. Ici nous n'avons représenté que l'énergie de liaison d'une lacune dans une cavité, mais le modèle prend en compte les énergies de liaison de la lacune, des atomes d'hélium et des atomes auto-interstitiels pour tous les amas (n,p) , ce qui n'a jusqu'à présent pas été réalisé.

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

À l'aide du modèle décrit dans la section précédente, nous allons pouvoir étudier les différents mécanismes mis en jeu dans la formation des bulles d'hélium dans le silicium. Nous rappelons ici que seules les espèces individuelles (ou bilacune) sont autorisées à migrer dans le modèle, ce qui exclut les mécanismes d'évolution par migration coalescence. Dans un premier temps, nous analyserons l'effet des différentes espèces individuelles sur les distributions finales dans des cas simples de recuit. Dans un second temps, nous in-

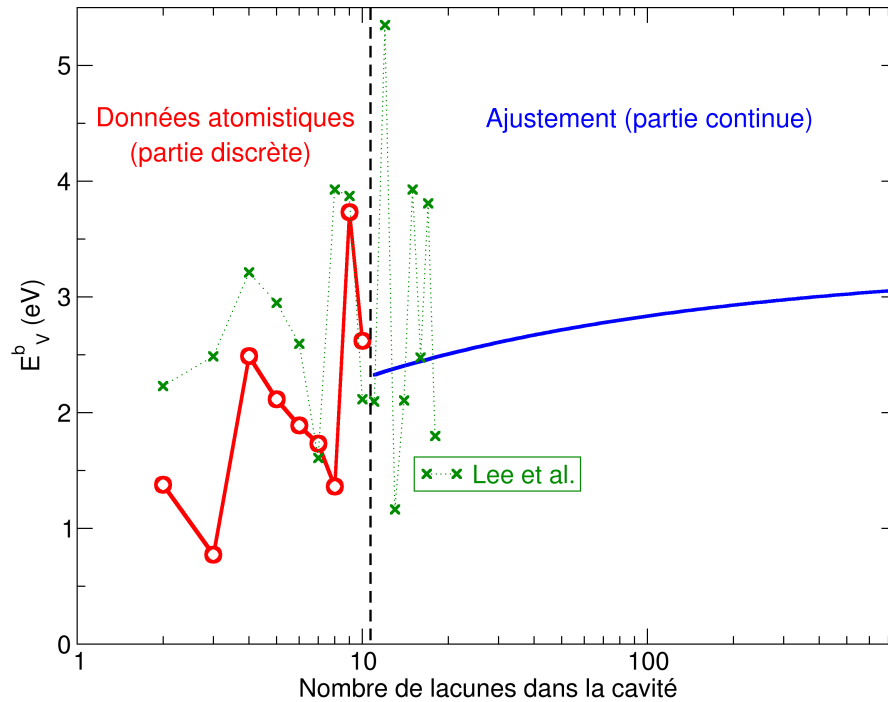


Figure. IV.5 – Énergie de liaison d’une lacune en fonction du nombre de lacunes dans la cavité. Les pointillés noirs séparent les données atomistiques de la partie continue. Les croix vertes correspondent aux travaux de Lee *et al.* [131].

roduirons une source continue de défauts, suivie d’un recuit. Enfin, nous discuterons les résultats obtenus.

IV.2.1 Recuits de systèmes contenant des espèces individuelles

Dans cette section, nous allons étudier l’influence des différents défauts sur les distributions d’amas finales lors de recuits. Une température de 1000 K est choisie afin de permettre aux espèces de migrer et de pouvoir comparer à certaines expériences de recuit dans la même gamme de température.

La figure IV.6 représente un exemple de distribution de défauts (lacunes et hélium) prédites par le logiciel SRIM [118] en fonction de la profondeur d’implantation, superposée avec une image MET d’un échantillon recuit à 973 K [78]. On remarque que la bande de bulles apparaît centrée sur le pic de l’hélium, le pic de dommages étant plus proche de

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

la surface d'implantation. Les concentrations de lacunes et d'hélium diffèrent donc avec la profondeur d'implantation. Nous allons étudier différentes concentrations de lacunes, hélium et auto-interstitiels.

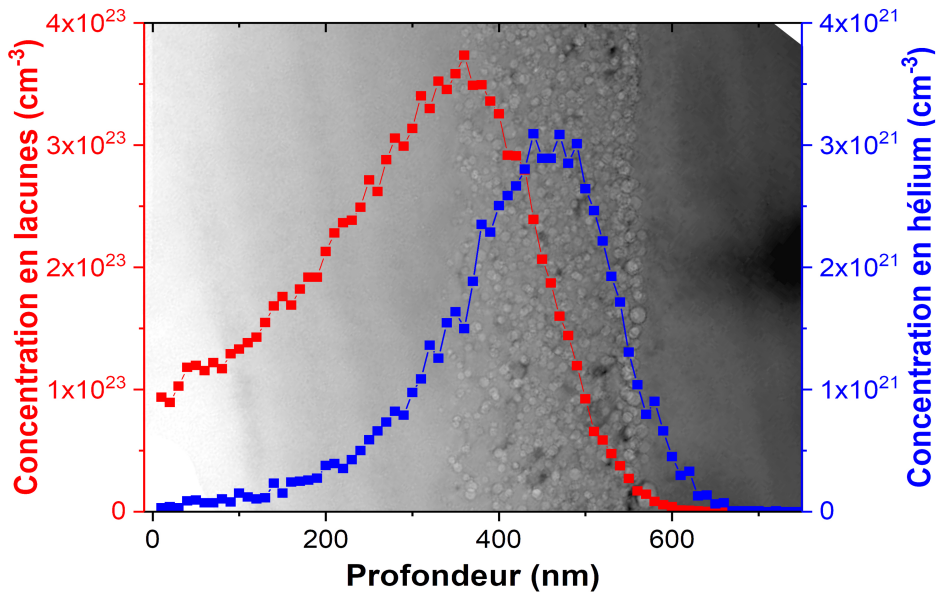


Figure. IV.6 – Image MET d'échantillon Si implanté avec de l'hélium ($7 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$, 50 keV) et recuit à 973 K [78]. La distribution obtenue par SRIM pour la concentration d'hélium (bleu) et la concentration de lacunes (rouge) est également représentée.

La représentation que nous allons utiliser par la suite sera similaire à celle de la figure IV.7. La concentration d'amas (en nombre d'amas par unité de volume) sera tracée en fonction de la taille de l'amas. Une distribution piquée sur une taille d'amas correspond à un système où les amas ont en grande majorité la même taille (gauche sur la figure IV.7), puisque plus la concentration est élevée et plus il est probable de trouver ces amas dans le système. Une distribution plus étalée (droite sur la figure IV.7) correspond en revanche à des tailles d'amas plus dispersées, même s'il existe toujours une taille plus probable que les autres, que nous noterons d_m dans ce qui suit. Ce n'est pas exactement le diamètre moyen des amas, même si cela s'en rapproche généralement.

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des trois espèces présentes dans le processus de formation des bulles à savoir les lacunes, les interstitiels et les atomes d'hélium.

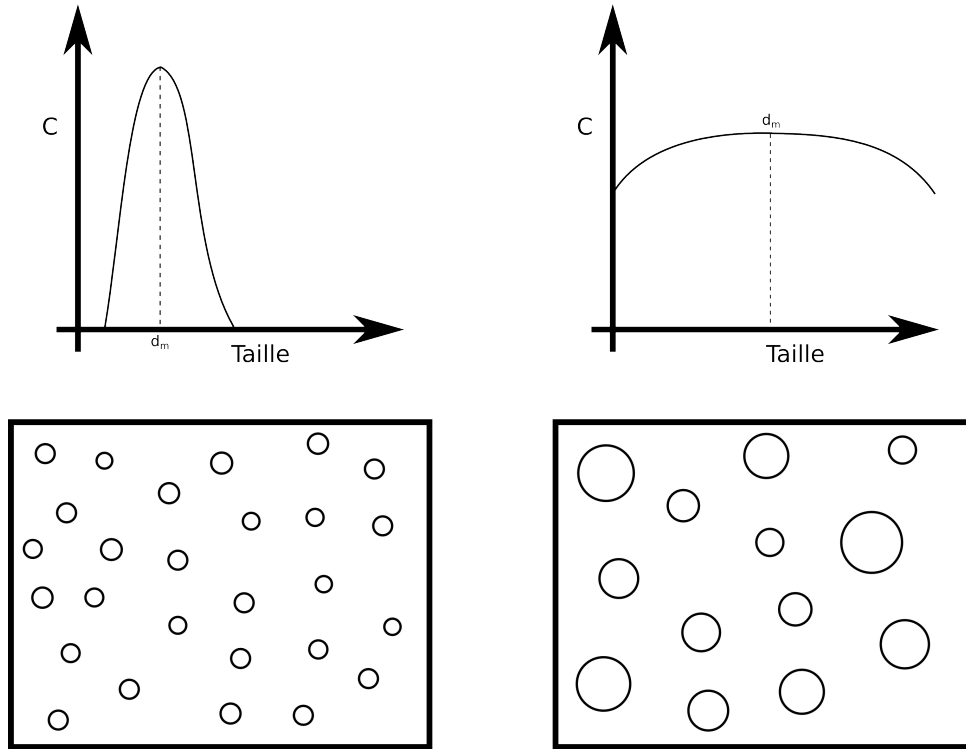


Figure. IV.7 – Schéma explicatif des représentations des concentrations d'amas.

Des concentrations comprises entre $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $1,6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ seront considérées. Notre étude fait suite à des simulations de dynamique moléculaire réalisées dans notre équipe [36], où une concentration de lacunes de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} a été considérée. Les concentrations admises dans cette partie encadrent donc cette valeur. Pour donner un ordre d'idée, une concentration de $3 \times 10^{21} \text{ He.cm}^{-3}$ correspond d'après SRIM au pic de concentration d'hélium dans un système implanté avec une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ et à une énergie de 50 keV (figure IV.6). La concentration en lacunes avant recuit étant difficile à estimer avec précision, SRIM ne prenant pas en compte les recombinaisons lacune-interstitiel, celle-ci sera choisie de façon à tester différents ratios He/V.

IV.2.1.1 Influence des lacunes

La façon la plus simple pour étudier la formation de cavités est de considérer uniquement des lacunes dans un environnement massif de silicium. Le système de départ est donc composé d'une certaine concentration de lacunes, avec des concentrations d'atomes

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

d'hélium et d'auto-interstitiels nulles. Nous avons choisi des concentrations de 5×10^{19} , $1,6 \times 10^{20}$, 5×10^{20} et 1×10^{22} lacunes.cm⁻³ afin d'étudier l'influence du nombre de lacunes sur la distribution finale de cavités. En figure IV.8 est représentée la distribution d'amas de lacunes en fonction de leur taille après 1 h de recuit à une température de 1000 K.

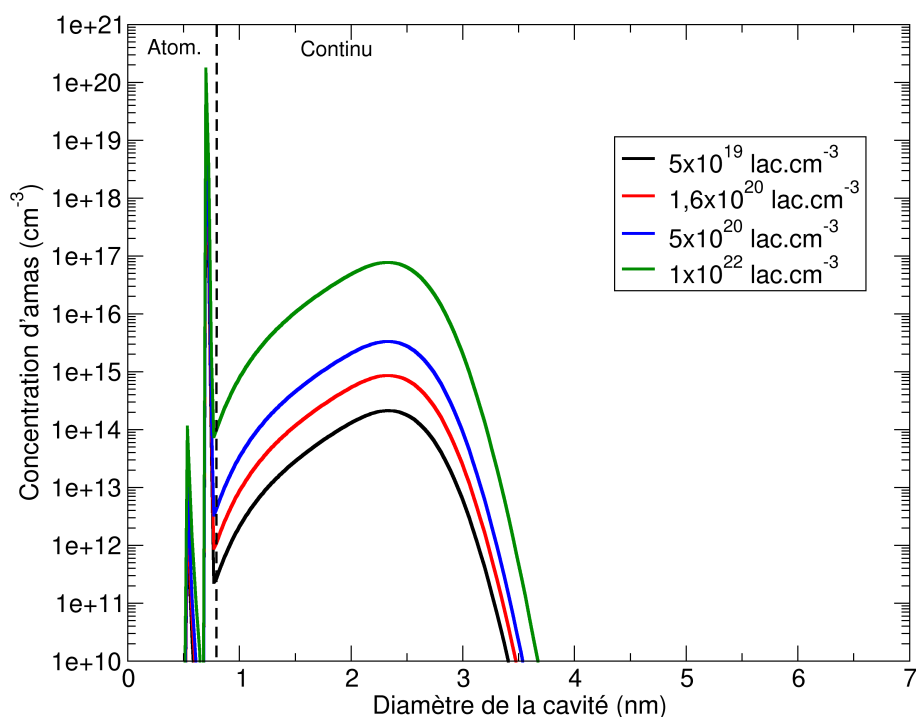


Figure. IV.8 – Concentration d'amas de lacunes (cavités) en fonction de leur taille pour différentes concentrations initiales de lacunes. Recuit 1 h à 1000 K.

Une très forte concentration d'amas de 0,7 nm correspondant à 9 lacunes est observée. Ceci est lié aux énergies de liaison déterminées par calcul à l'échelle atomiques. En effet, d'après la figure IV.5, l'énergie de liaison d'un amas de 9 lacunes est bien plus grande que celle des autres amas. Il en résultera que même à haute température, ces amas resteront très stables (du moins plus que les autres amas), donnant ainsi une forte concentration d'amas comportant exactement 9 lacunes. Ce pic sera présent dans toutes les simulations présentées dans cette section. Par la suite, et par souci de clarté, nous ne représenterons que la partie pour laquelle les énergies de liaison correspondent à la partie continue, tout en gardant à l'esprit ce qu'il se passe pour de très petits amas. Une énergie de liaison plus basse pour un amas de 9 lacunes entraînerait une redistribution des lacunes dans tout le

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

système, décalant simplement les autres distributions vers des concentrations un peu plus hautes, mais ne changeant pas l'interprétation physique.

Nous remarquons également que plus la concentration de lacunes est forte, plus la concentration d'amas est forte, cependant les amas ne sont pas significativement beaucoup plus gros. Dans le cas d'un recuit à 1000 K pendant 1 h, nous trouvons $d_m = 2,3$ nm, pour toutes les concentrations initiales de lacunes. Augmenter la concentration de lacunes entraîne ainsi une augmentation de la concentration de tous les amas, la taille de ces amas restant cependant constante. Notons que la même étude a été réalisée à des températures plus hautes (jusqu'à 1400 K). Nous trouvons que d_m est plus grand ($d_m \approx 8$ nm) puisque la dissociation des amas est plus probable, permettant aux amas de grossir, mais cependant cette valeur dépend toujours peu de la concentration initiale de lacunes. L'hypothèse que nous ferons donc par la suite est que la concentration initiale de lacunes ne modifie pas l'allure des distributions obtenues, mais seulement les concentrations des amas.

Influence du temps de recuit :

Étant donné que la concentration de lacunes change peu l'allure de la distribution et ne modifie pas la localisation des pics de concentration, nous choisissons pour la suite une concentration initiale de 5×10^{20} lacunes.cm⁻³. Nous pouvons désormais suivre l'évolution de la distribution en fonction du temps de recuit. C'est la représentation qui est proposée en figure IV.9 pour des temps de recuit allant de 3,6 ns à 10 h. Après 3,6 ns de recuit, les amas sont encore très petits et ne dépassent pas 1 nm de diamètre (26 lacunes). À 0,1 s de recuit, le pic de concentration est autour de 1 nm, et se décale vers les plus grandes tailles lorsque le temps de recuit augmente. Nous remarquons également que les concentrations des amas diminuent, mais cela est dû au fait qu'à nombre de lacunes constant, le système contient forcément moins d'amas de 3 nm que d'amas de 1 nm, donc leur concentration est plus faible. Après 10 h de recuit à 1000 K, nous trouvons $d_m = 3,5$ nm.

Influence de la température de recuit :

La température joue un rôle dans la diffusion des espèces et la stabilité des amas. Les distributions finales d'amas dépendent donc de la température de recuit. En figure IV.10a est représentée la concentration d'amas de lacunes en fonction de leur taille pour un recuit à différentes températures avec la même condition initiale, à savoir une concentration initiale de lacunes de 5×10^{20} lacunes.cm⁻³. Des températures de 400 K à 1400 K ont été considérées. La durée de recuit reste de 1 h pour toutes les températures. Pour des températures de 400 K et 600 K, les cavités obtenues à la fin du recuit ne dépassent en

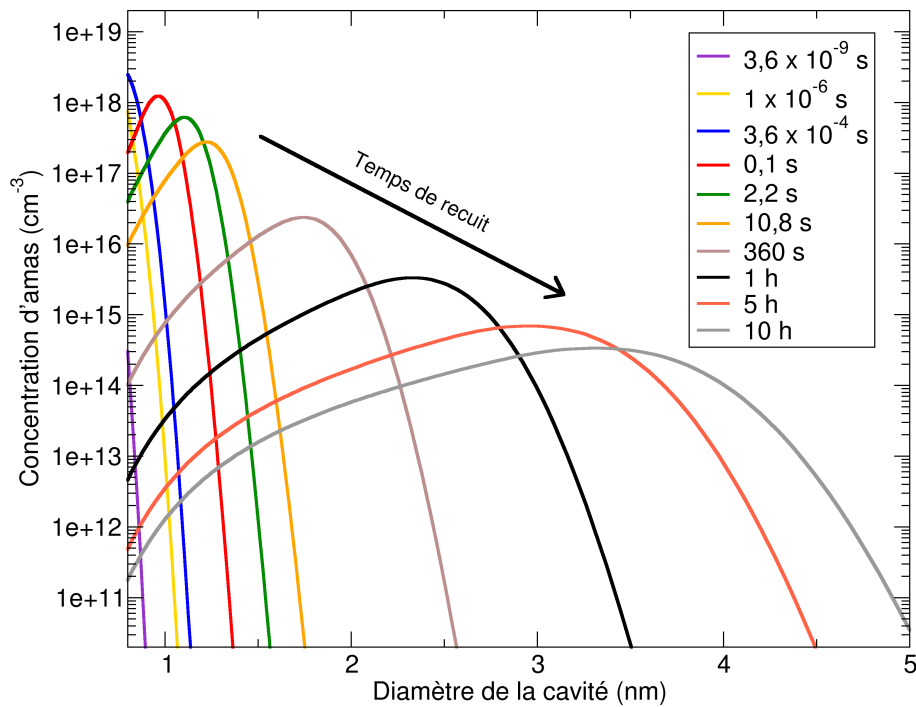


Figure. IV.9 – Concentration d’amas en fonction de la taille de la cavité pour un système initial constitué de 5×10^{20} lacunes.cm⁻³ et recuit à 1000 K. Différents temps de recuit sont montrés.

majorité pas 1 nm de diamètre. Une température de 1000 K permet d’obtenir des cavités de l’ordre de 2 nm, au pic de concentration d_m . En ce qui concerne 1200 K et 1400 K, une taille moyenne de l’ordre de 7,5 nm et 26 nm sont respectivement obtenues. En augmentant la température de recuit, on augmente ainsi de manière significative la taille moyenne des amas. D’une part, on active plus facilement la migration des lacunes (énergie égale à 0,3 eV [119]). D’autre part, la dissociation des amas est plus présente à 1200 K (et a fortiori à 1400 K) qu’à 1000 K, ce qui fournit une source de lacunes supplémentaire pour faire grossir les amas. Par exemple, la concentration d’amas contenant 9 lacunes diminue, en fin de recuit, de 1×10^{19} cm⁻³ à 8×10^{14} cm⁻³ lorsque la température de recuit passe de 1000 à 1200 K. La redistribution de ces lacunes permet alors à tous les amas de grossir et la distribution d’amas se décale vers les plus gros amas.

Il est alors intéressant de calculer l’évolution de la distribution en taille des amas en fonction du temps de recuit pour différentes températures. Le diamètre d_m est ainsi

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

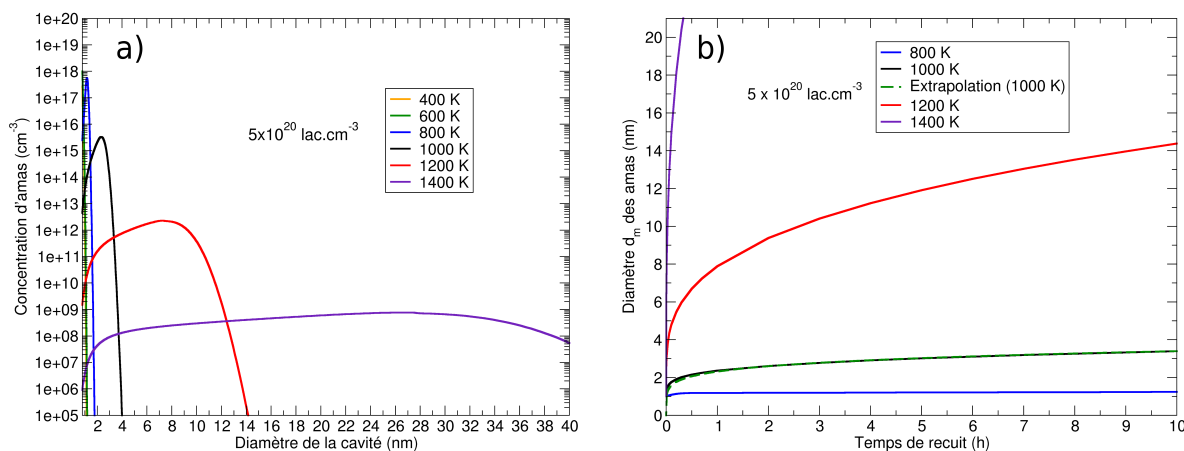


Figure. IV.10 – a) Concentration d'amas de lacunes en fonction de leur diamètre pour une concentration initiale de 5×10^{20} lacunes.cm⁻³ pour différentes températures de recuit (1 h). b) Diamètre d_m des amas en fonction du temps de recuit pour différentes températures de recuit. Les pointillés verts correspondent à un ajustement sur la courbe à 1000 K.

représenté en figure IV.10b en fonction du temps de recuit pour des températures de 800 K à 1400 K. Comme il était déjà aisé de constater sur la figure IV.10a, les tailles finales des amas dépendent de façon importante de la température. En effet, une température de 800 K, même pendant 10 h, ne permet pas aux amas de dépasser 1,5 nm de diamètre. À l'inverse, il est possible d'atteindre des tailles de 10 nm après 2h30 de recuit à 1200 K et après 2 min à 1400 K. Nous insistons sur le fait que le temps de recuit nécessaire pour former des amas d'une certaine taille dépend a priori très peu de la concentration initiale de lacunes (figure IV.8). Après 10 h de recuit à 1000 K, d_m vaut 3,3 nm.

Nous pouvons alors nous demander quel temps de recuit serait nécessaire pour obtenir des amas d'une dizaine de nanomètres à 1000 K. L'ajustement proposé est représenté en pointillés vert et provient de l'ajustement suivant : nombre de lacunes dans l'amas = $9,5 \times t^{0.44}$, avec t en secondes. Ce formalisme provient de l'expression de Schroeder *et al.* [73] qui prédit que le rayon d'un amas augmente en $t^{1/x}$ dans le cas du mûrissement d'Ostwald, avec x entre 2 et 6. Si l'on transforme le nombre de lacunes en rayon, on trouve un exposant x de l'ordre de 6, cohérent avec le mécanisme de mûrissement d'Ostwald. À titre d'exemple, à 1000 K, il faudrait un recuit d'environ 25000 h (presque 3 ans) pour obtenir des amas d'une dizaine de nanomètres. Ce calcul très approximatif permet de

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

montrer qu'avec un recuit de 1000 K, il n'est *a priori* pas possible de former des cavités de l'ordre de 10 nm si l'on part d'espèces individuelles et que l'on ne prend en compte que la migration de ces espèces.

Les résultats obtenus dans cette étude avec une concentration de lacunes de $5 \times 10^{20} \text{ lac.cm}^{-3}$ sont comparés aux résultats expérimentaux de Raineri *et al.* [1], ainsi qu'au modèle proposé par Hasanuzzaman *et al.* [38] (qui est ajusté sur les données expérimentales de Raineri *et al.*) en figure IV.11. La principale différence entre les deux modèles est que celui de Hasanuzzaman *et al.* [38] inclut un terme qui prend en compte la migration et coalescence des cavités. Ce terme est un paramètre ajusté afin de correspondre au mieux aux données de la littérature (dans ce cas Raineri *et al.* [1]). Le modèle a donc été ajusté à partir de plusieurs conditions d'implantation expérimentales, en particulier différentes fluences de $1 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ à $1 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ et plusieurs températures de recuit (supérieures à la température de désorption, nous parlons bien ici de cavités).

Nous remarquons que les tailles moyennes obtenues avec la dynamique d'amas sont inférieures aux tailles obtenues par le modèle de Hasanuzzaman *et al.* ou expérimentalement [1] pour des températures inférieures à 1400 K. Cela est probablement directement lié au fait qu'aucun paramètre ajustable n'est utilisé dans notre modèle de dynamique d'amas pour prendre en compte le mécanisme de migration coalescence. Cela confirme l'importance de ce mécanisme surtout à des températures de 1000-1200 K. À une température de recuit de 1473 K, le mûrissement d'Ostwald permet d'atteindre des tailles plus proches de ce qui est observé expérimentalement, indiquant que ce mécanisme est très présent à des températures supérieures à 1200-1300 K. Notons qu'afin d'estimer exactement la concentration de lacunes dans les échantillons implantés aux différentes fluences (et savoir à quel cas notre étude est comparable), il faudrait connaître précisément le taux de recombinaison, ce qui est impossible. C'est pourquoi une gamme de fluences plutôt qu'une fluence unique a été choisie pour la comparaison.

On peut également s'intéresser à l'influence de l'énergie de migration sur les distributions finales d'amas. Si l'on considère une énergie de migration d'une lacune plus basse que celle considérée dans le modèle (0,3 eV [119]), la distribution finale devrait être modifiée. Les lacunes étant plus mobiles, les amas finaux devraient être plus gros. C'est ce qui est représenté en figure IV.12. Nous pouvons remarquer qu'en effet la distribution se décale vers les plus gros amas lorsque l'on abaisse l'énergie de migration de la lacune. Cependant, même en ayant considéré une énergie de migration trois fois inférieure à la

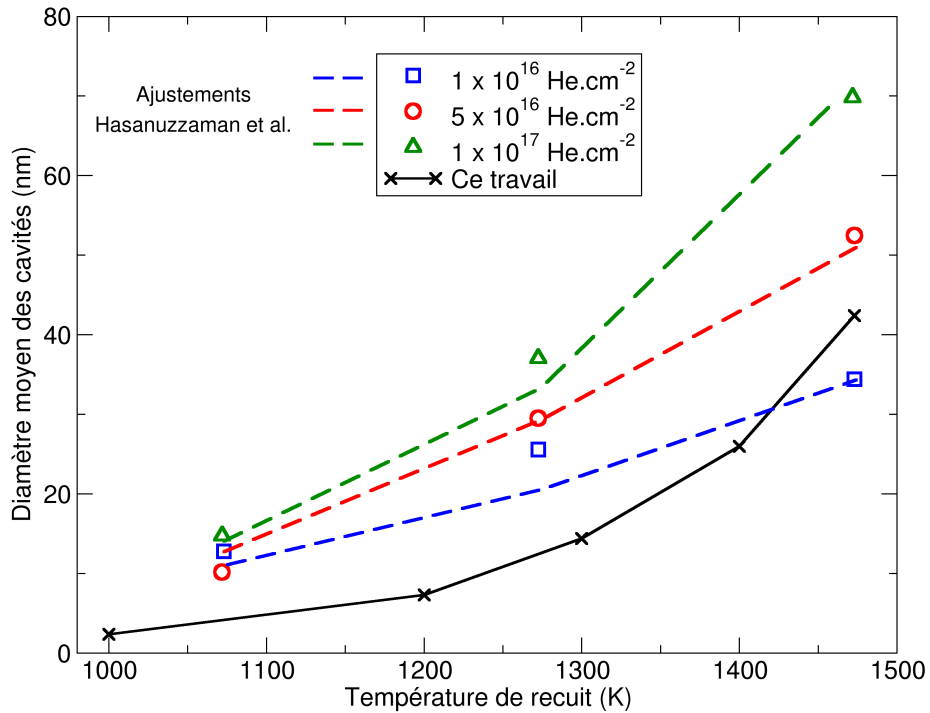


Figure. IV.11 – Taille moyenne des cavités en fonction de la température de recuit. Comparaison entre ce travail avec une concentration de lacunes de 5×10^{20} lac.cm⁻³ (ligne continue) et le modèle de Hasanuzzaman *et al.* [38] (pointillés) ajusté sur les données expérimentales reportées par Raineri *et al.* [1] pour des échantillons de Si implantés à différentes doses d'hélium (symboles vides).

valeur utilisée dans ce modèle (0,3 eV), cette variation est bien plus faible que lorsque l'on augmente la température de 1000 K à 1200 K. La température influe de manière plus importante que l'énergie de migration en ce qui concerne le grossissement des amas. Les lacunes provenant des dissociations des amas se répartissent sur les amas déjà formés, ces derniers pouvant ainsi augmenter de volume.

Le système considéré ici est simpliste puisqu'il ne prend en compte ni les auto-interstitiels, ni les atomes implantés, ni l'effet de l'implantation dans la distribution initiale et ni le mécanisme de migration coalescence. Nous allons essayer de montrer l'effet de chacun de ces paramètres en les intégrant un à un dans nos simulations.

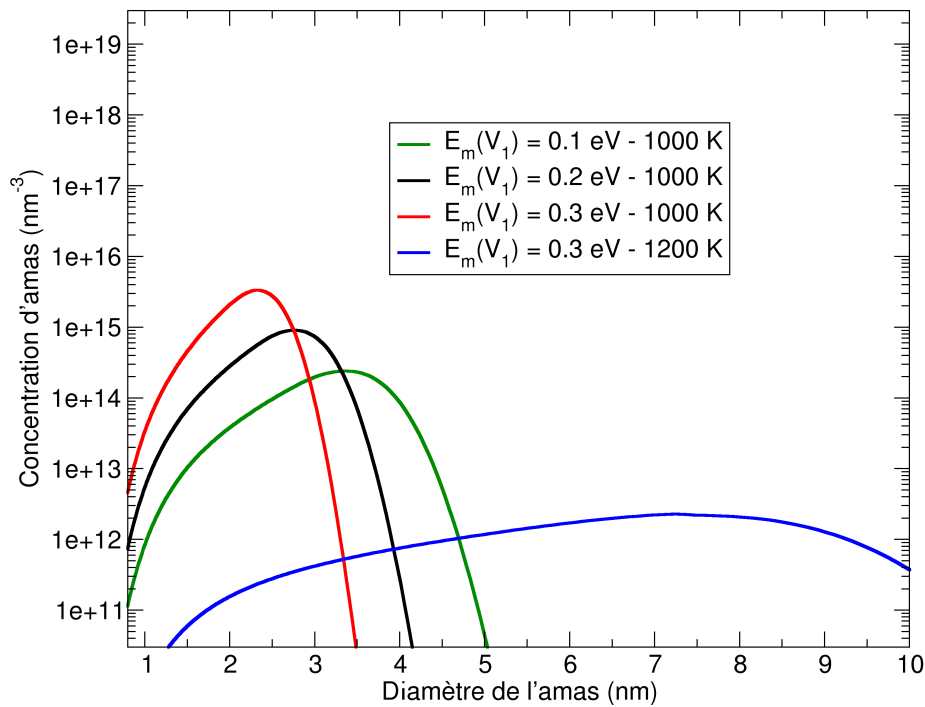


Figure. IV.12 – Concentration d’amas en fonction du diamètre de la cavité pour une concentration initiale de 5×10^{20} lacunes.cm⁻³ et un recuit à 1000 K pendant 1 h. Différentes valeurs d’énergie de migration sont proposées, 0,3 eV étant la valeur admise [119].

IV.2.1.2 Système hélium/lacunes

Dans cette section, nous allons étudier l’effet de l’hélium sur l’évolution des amas au cours du recuit. Pour cela, la concentration initiale de lacunes est fixée à 5×10^{20} lacunes.cm⁻³ et les quantités d’hélium considérées sont de 5×10^{19} hélium.cm⁻³, $1,6 \times 10^{20}$ hélium.cm⁻³, 5×10^{20} hélium.cm⁻³ et 1×10^{21} hélium.cm⁻³.

En figure IV.13 est représentée la concentration des amas en fonction de leur taille, comme précédemment, mais cette fois avec une concentration fixée de lacunes et en faisant varier la concentration d’hélium. Nous avons également reporté la distribution d’un système sans hélium (pointillés violets).

Un amas contenant de l’hélium voit l’énergie de liaison d’une lacune augmentée par la présence de ce dernier. L’hélium favorise donc la stabilité des petits amas et décale ainsi la distribution finale vers les petits amas. On peut remarquer qu’une concentration

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

minimale d'hélium est requise pour avoir une variation significative sur l'état final du système. En effet, une concentration d'hélium plus faible que la concentration de lacunes induit une variation très légère. Avec la même quantité d'hélium que de lacunes (pour cet exemple $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), la distribution commence à se décaler vers les petits amas, qui deviennent de plus en plus probables avec l'augmentation de la concentration d'hélium dans le système. Pour une quantité d'hélium nulle ou faible (par rapport aux lacunes), la taille des amas d_m est autour de 2,5 nm de diamètre. Pour une quantité d'hélium équivalente à celle des lacunes, le diamètre moyen des bulles devient environ 2 nm. Si toutefois il y a deux fois plus d'hélium que de lacunes initialement dans le système, les amas mesureront, en moyenne, moins de 1,5 nm de diamètre.

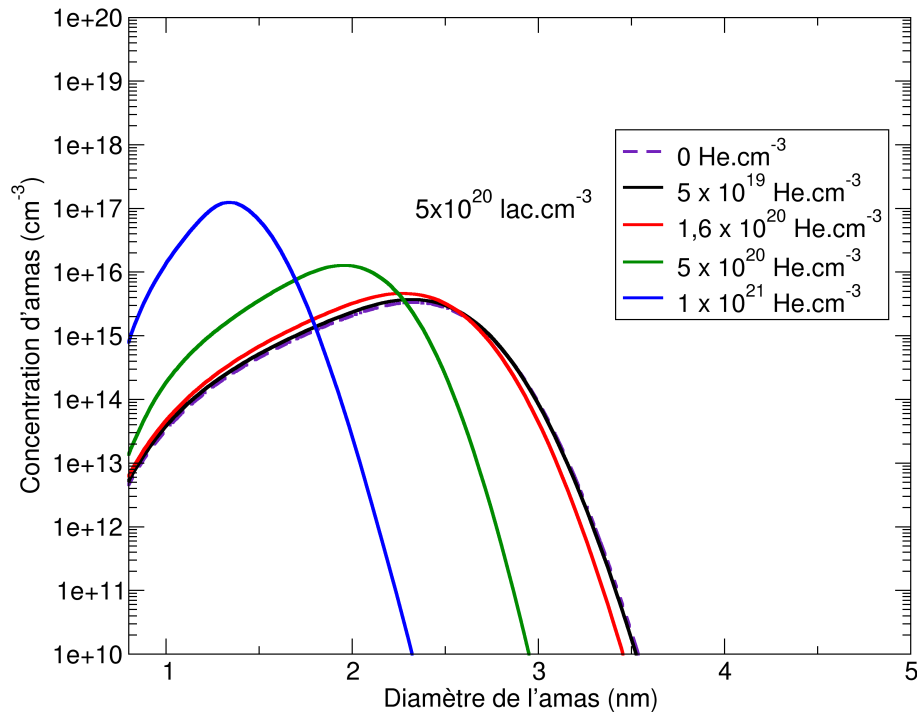


Figure. IV.13 – Concentration d'amas en fonction du diamètre de l'amas pour une concentration initiale de $5 \times 10^{20} \text{ lacunes.cm}^{-3}$ et pour différentes concentrations d'hélium. Recuit à 1000 K pendant 1 h.

La figure IV.14a montre l'évolution de la taille moyenne des amas au cours du temps pour les différents systèmes. Les temps de recuit inférieurs à 0,001 s ne sont pas montrés par souci de clarté, le diamètre moyen des amas demeurant constant à 1 nm de 1 ns

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

à 0,001 s. Après un temps de recuit de 0,01 s, nous pouvons remarquer que lorsque le système contient des atomes d'hélium, le diamètre moyen des amas augmente plus vite que lorsque le système ne contient que des lacunes si la quantité d'hélium est inférieure ou égale à la concentration initiale de lacunes. Dans le cas où le système contient initialement deux fois plus d'hélium que de lacunes, la taille moyenne des amas augmente après un temps de recuit plus long. Cela peut s'expliquer par le fait que plus la concentration d'hélium est élevée, plus la probabilité de capturer un atome d'hélium pour des petits amas est grande. Il sera alors plus difficile pour ces petits amas de se dissocier, du fait de la présence d'atomes d'hélium. En ce qui concerne les concentrations d'hélium plus faibles, les amas se forment plus facilement en présence d'hélium. Les amas grossissent plus vite dans un premier temps, jusqu'à une taille de l'ordre de 1,25 nm. Pour les temps de recuit longs (1 h), plus la concentration d'atomes d'hélium est grande et plus le volume moyen des amas est petit, comme vu en figure IV.13.

Étant donné que seules les espèces individuelles et la bilacune sont autorisées à migrer, le taux de mono-lacunes V_1 a une importance capitale dans le grossissement des amas. La concentration de V_1 en fonction du temps de recuit (à 1000 K) est présentée en figure IV.14b pour une concentration initiale de lacunes de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et différentes concentrations d'hélium. Nous pouvons remarquer que le taux de V_1 diminue très rapidement dès les premières nanosecondes de recuit. Dans le cas où il n'y a pas d'hélium, la baisse du taux de V_1 est directement reliée à l'agglomération de lacunes (V_2 , puis V_3 etc). Dans le cas où des atomes d'hélium sont présents dans la simulation, dans les premiers instants du recuit, soit des amas V_2 soit des amas $V_1\text{He}_p$ sont créés, diminuant ainsi le nombre de V_1 disponibles pour la migration. Pour des temps de recuit intermédiaires, les tendances restent globalement les mêmes malgré quelques oscillations. Pour des temps de recuit d'une heure, nous pouvons constater que plus le taux d'hélium est grand et plus la concentration de V_1 est faible. Le taux de V_1 au cours du recuit est un paramètre important pour comprendre les tailles finales des amas.

Le taux de remplissage des bulles est également un paramètre important dans le grossissement des bulles. Le ratio moyen He/V est représenté en figure IV.15 en fonction du nombre de lacunes dans l'amas et pour différents temps de recuit à 1000 K pour un système contenant initialement $5 \times 10^{20} \text{ lacunes.cm}^{-3}$ et $5 \times 10^{20} \text{ He.cm}^{-3}$. Dans un premier temps, les amas grossissent en agglomérant des lacunes. Nous pouvons voir que les mono-lacunes V_1 se remplissent d'environ 4 atomes d'He, ce qui confirme la diminution

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

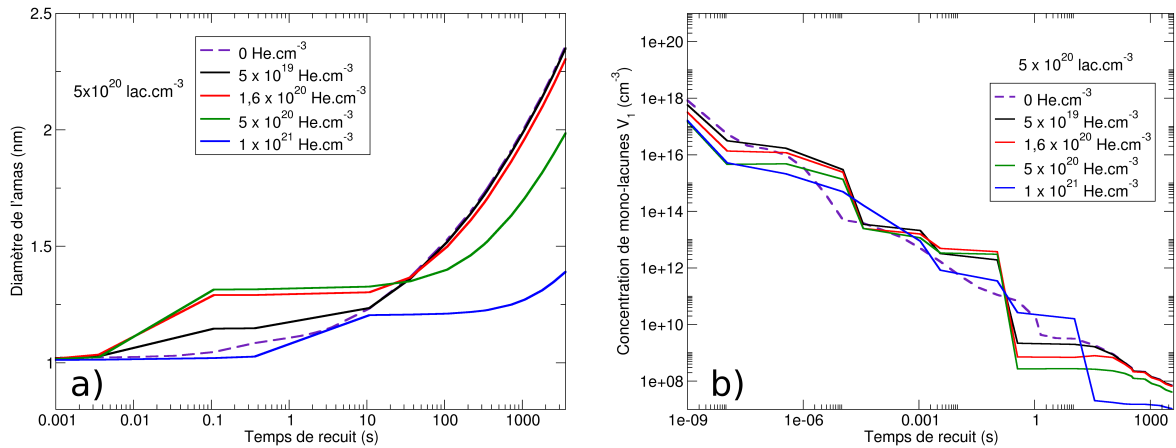


Figure. IV.14 – a) Diamètre de l'amas en fonction du temps de recuit à 1000 K pour différentes concentrations d'hélium. b) Concentration de mono lacunes V_1 en fonction du temps de recuit à 1000 K pour un système contenant 5×10^{20} lacunes.cm⁻³ et différentes concentrations d'hélium.

rapide des V_1 au début du recuit vu précédemment (puisque ce sont des amas $V_1\text{He}_4$). Si l'on se focalise sur les petits amas (1-10 lacunes), le ratio He/V dans les amas diminue avec le temps de recuit, ce qui signifie que les atomes d'hélium se dissocient de ces petits amas (ou que ceux-ci gagnent des lacunes). Une fois ces atomes d'hélium partis des petites bulles, l'énergie de liaison d'une lacune étant généralement plus faible dans le cas de bulles peu pressurisées, ces lacunes vont pouvoir se dissocier des amas et se répartissent dans tout le système, faisant ainsi grossir les amas plus gros, plus stables. D'après les conditions initiales, le ratio moyen devrait être 1 puisqu'il y a autant d'atomes d'hélium que de lacunes. Cependant, nous remarquons qu'après $1,1 \times 10^{-5}$ s de recuit, le ratio moyen He/V des amas de 10–100 lacunes est supérieur à 1, ce qui signifie que les atomes d'hélium viennent remplir les bulles plus vite que les lacunes ne viennent les faire augmenter de taille. Lorsque le temps de recuit augmente, le ratio moyen des gros amas diminue et tend vers une valeur plus proche de 1. Les petits amas peu pressurisés se dissocient et les lacunes viennent faire grossir les amas, diminuant de ce fait le ratio He/V.

IV.2.1.3 Système hélium/lacunae/auto-interstitiels

Dans cette section, l'effet des auto-interstitiels de silicium sera mis en évidence. Lorsqu'un auto-interstitiel rencontre une lacune, les deux défauts s'annihilent. Ce mécanisme

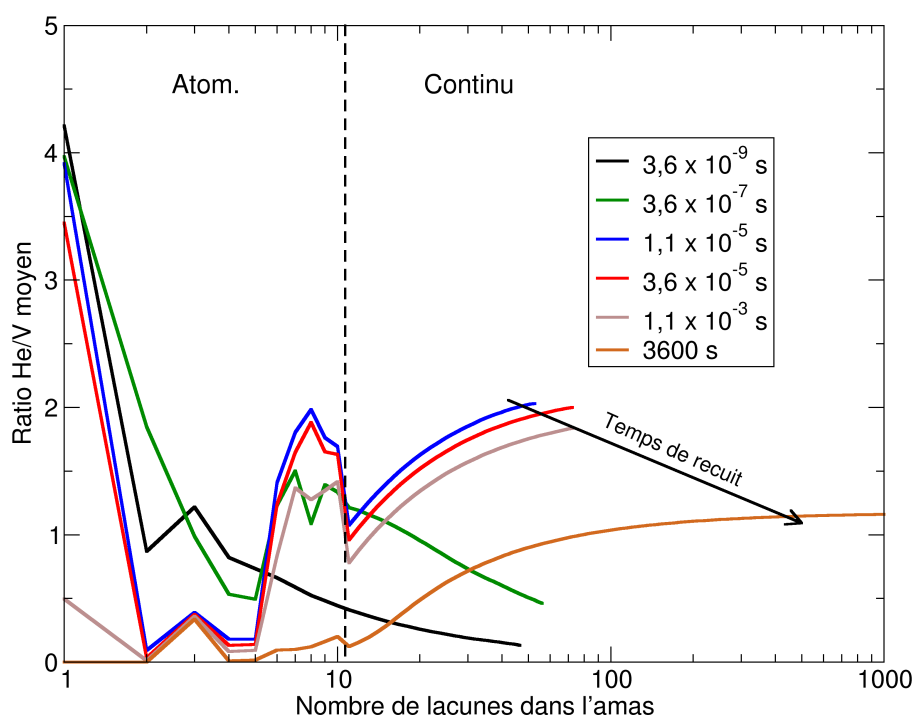


Figure. IV.15 – Ratio moyen He/V en fonction du nombre de lacunes dans l'amas pour différents temps de recuit à 1000 K, pour un système comprenant une concentration de 5×10^{20} lacunes.cm⁻³ et 5×10^{20} He.cm⁻³

s'appelle la recombinaison. L'énergie de migration d'un auto-interstitiel (0,07 eV [122]) étant plus faible que l'énergie de migration d'une lacune (0,3 eV [119]), les interstitiels migrent à plus basse température. Ces derniers vont donc se recombinaison avec les lacunes globalement plus vite que celles-ci ne s'agglomèrent entre elles (les interstitiels peuvent également s'agglomérer entre eux). Les interstitiels sont donc un frein au grossissement des bulles.

Du fait de la recombinaison, le taux de V_1 disponibles au cours du recuit pour faire grossir les amas est modifié de manière significative comparé au système précédent où le nombre total de lacunes restait constant. La concentration de mono lacunes V_1 au cours du temps de recuit est présentée en figure IV.16a, pour une concentration initiale de $1,6 \times 10^{21}$ lacunes.cm⁻³ et $1,6 \times 10^{21}$ interstitiels.cm⁻³ pour différentes concentrations d'hélium. Plus la concentration initiale d'hélium est élevée, et plus le taux de V_1 est faible, ce qui paraît cohérent puisque les V_1 peuvent s'agglomérer avec plus d'espèces indi-

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

viduelles. De la même manière que précédemment, la concentration de V_1 plus faible dans le cas d'une concentration d'hélium de $1,6 \times 10^{21} \text{ He.cm}^{-3}$ entraîne un volume moyen plus petit des amas. Avec la recombinaison, il est intéressant de suivre l'évolution du nombre total de lacunes en fonction du temps de recuit. Cette évolution est montrée en figure IV.16b. Nous pouvons remarquer que lorsque le système ne contient aucun atome d'hélium, la concentration totale de lacunes chute drastiquement pour des temps de recuit supérieurs à 10 s. Cette chute se retrouve également pour les systèmes contenant de l'hélium, mais cette dernière est beaucoup moins marquée, confirmant le fait que les atomes d'hélium viennent stabiliser les lacunes. En ce qui ne les différences (contre-intuitives) observées entre les deux concentrations d'hélium pour des longs temps de recuit, d'autres calculs seraient nécessaires afin de comprendre la potentielle tendance en fonction du taux d'hélium présent dans le système.

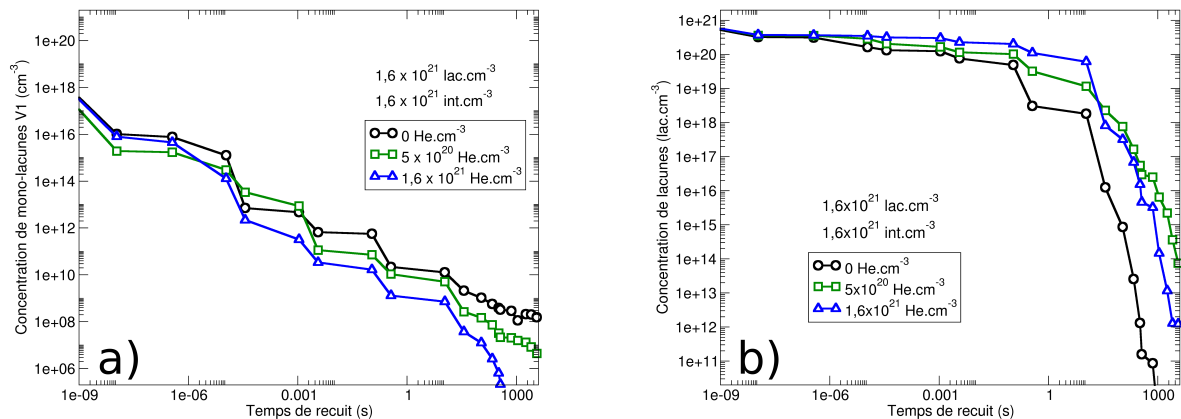


Figure. IV.16 – a) Concentration de V_1 en fonction du temps de recuit (1000 K). b) Concentration totale de lacunes en fonction du temps de recuit (1000 K). Les concentrations initiales de défauts sont indiquées sur la figure.

Afin de bien comprendre l'effet de l'hélium et des interstitiels sur la distribution finale, une comparaison est réalisée entre des systèmes composés uniquement de lacunes, de lacunes et d'interstitiels, de lacunes et d'hélium, et un système comprenant les trois types de défauts. Le cas interstitiels et hélium uniquement n'est pas intéressant pour notre étude des bulles puisque l'éjection d'interstitiels (permettant de faire grossir les bulles) n'est pas pris en compte dans le modèle et donc il n'y aurait pas de lacunes dans le système (et encore moins de bulles). Les différents cas sont représentés en figure IV.17.

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

Le système est cette fois-ci composé de 5×10^{20} lacunes.cm⁻³, 5×10^{20} hélium.cm⁻³ ainsi que 5×10^{20} interstitiels.cm⁻³ et est recuit à une température de 1000 K pendant 360 s. Suite à des problèmes techniques, il n'a pas été possible de considérer la même concentration que précédemment, ni de modéliser un recuit d'une heure. Cependant, l'effet montré est suffisamment fort pour pouvoir être généralisé. Nous pouvons remarquer que les tailles d'amas finales sont bien plus petites dans le cas où le système contient des interstitiels, du fait des recombinaisons. Néanmoins, nous pouvons également noter que la distribution est décalée vers les plus grandes tailles dans le cas où l'hélium est également présent dans le système (comparé au système lacunes et interstitiels). Les atomes d'hélium présents dans les bulles entraînent une augmentation du nombre total de lacunes dans le système, comparé au cas où le système ne contient pas d'hélium. L'effet de l'hélium sur les distributions finales est alors clairement mis en évidence lorsque l'on considère les trois types de défauts.

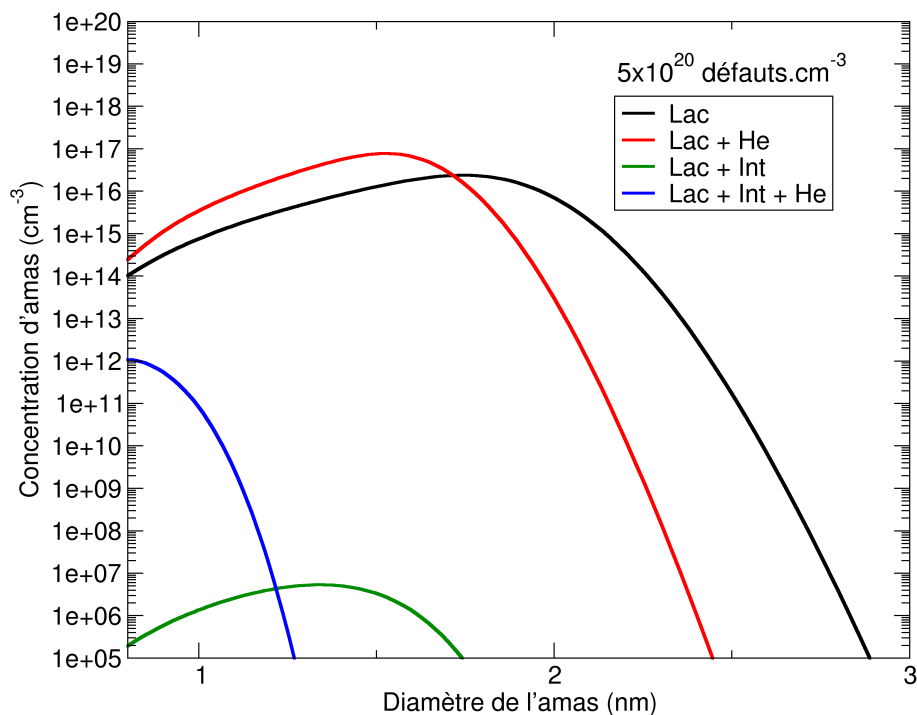


Figure. IV.17 – Concentration d'amas en fonction du diamètre de l'amas pour des systèmes recuits à 1000 K pendant 6 min.

En conclusion, les interstitiels ne changent pas l'allure globale de la distribution de

taille des amas, mais diminuent considérablement les concentrations obtenues, suite à des recombinaisons avec les lacunes. Dans le cas de systèmes contenant les trois types de défauts, il est important de noter que le système comprend plus de lacunes lorsqu'il contient des atomes d'hélium. Une hypothèse pourrait être que l'hélium "empêche" la recombinaison, même si rien dans le code ne permet directement cet aspect.

IV.2.2 Simulations avec une source continue de défauts

Jusqu'ici, la distribution initiale était composée de défauts mono-atomiques. Partir d'un système comportant une certaine concentration de défauts est une approximation assez loin de la réalité expérimentale. Lors de l'implantation, les défauts sont créés au cours du temps, fournissant une source de lacunes/interstitiels/hélium continue. Par la suite, nous allons étudier l'influence d'une source continue de défauts sur les distributions finales de bulles. Même si la dynamique de la cascade n'est pas prise en considération, nous allons essayer de nous rapprocher au maximum des conditions expérimentales afin de comprendre les mécanismes d'évolution des bulles. Dans un premier temps, nous modéliserons l'implantation en introduisant une source continue de défauts. Dans un second temps, nous étudierons le recuit post-implantation afin de comparer les distributions finales avec celles obtenues expérimentalement dans des conditions similaires.

Nous avons vu dans la partie précédente que lorsque tous les défauts étaient présents au début du recuit, la concentration de lacunes influait peu sur la taille finale des amas en ne considérant que le mûrissement d'Ostwald. Qu'en est-il si des défauts sont ajoutés au cours du temps, comme dans le cas d'une implantation ? Dans cette section, nous allons étudier l'influence de différents paramètres d'implantation tels que la température ou la fluence. Pour cette simulation, les flux d'hélium, de lacunes et d'interstitiels sont fixés et choisis à partir de calculs SRIM (au pic de dommage, voir figure IV.6) de façon à retrouver une fluence de 7×10^{16} He.cm⁻² en 1 h. Ces valeurs ont été choisies car ce sont des valeurs couramment utilisées expérimentalement pour former des bulles [21,23]. Les calculs SRIM ne prennent cependant pas en compte la recombinaison des proches voisins ; les valeurs brutes du nombre de lacunes sont surestimées par rapport à ce qu'il est possible d'avoir en réalité. Pour éviter cela, il faut estimer le taux de lacunes qu'il reste suite à l'implantation. Nous avons considéré que 5,5% de paires de Frenkel subsistent après implantation comme il a été proposé par Hasanuzzaman *et al.* [38].

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

Effet de la température :

La figure IV.18 représente la concentration d'amas en fonction du diamètre de l'amas dans le cas de la source continue de défauts, à flux constant. La valeur des flux de chacune des espèces est indiquée sur la figure. On voit que la distribution se décale vers les gros amas lorsque la température augmente, ce qui traduit l'effet de la température sur la migration des espèces. Une température d'implantation entre 100 K et 200 K n'est clairement pas suffisante pour former des bulles de plus de 1 nm de diamètre. Avec une température de 250 K, les lacunes commencent à s'agglomérer mais ça n'est que pour une température de 300 K qu'une concentration non négligeable de bulles présente un diamètre de l'ordre de plusieurs nanomètres. Cela est cohérent avec les observations expérimentales puisque les plus fortes concentrations d'amas visibles en MET sont comprises entre 1 et 2 nm de diamètre après une implantation à 300 K [132].

La simulation avec une source continue de défauts est très différente de celle qui a été proposée dans la partie précédente. En effet, puisque de nouveaux défauts sont ajoutés au cours du temps, les amas peuvent grossir plus facilement à l'aide de la source de lacunes. Des amas sont déjà formés lorsque de nouveaux défauts sont introduits dans le système. Les 'nouvelles' lacunes provenant de la source de défauts peuvent donc migrer vers ces puits, faisant ainsi grossir directement l'amas. Dans le cas où tous les défauts sont initialement présents dans le système, il y a globalement plus de pièges à lacunes et pour que les bulles augmentent de volume, il faut que les (petits) amas se dissocient pour fournir une source de lacunes, ce qui est plus compliqué que dans le cas où des lacunes sont introduites dans le système par la source continue de défauts.

Ce qui est également intéressant de noter est que le diamètre des amas lors d'une simulation avec une source continue de défauts à 300 K peut en théorie atteindre 7–8 nm (même si la concentration est faible). Nous pouvons alors faire un parallèle avec la partie précédente. En insérant toutes les lacunes dès le début, il faudrait appliquer une température de l'ordre de 1200 K (figure IV.10) pour retrouver globalement la même distribution qu'ici avec une température de 300 K. Cela montre le rôle majeur de la source continue de lacunes sur les distributions finales d'amas obtenues.

Effet du taux d'interstitiels :

Lors du processus d'implantation, du fait de l'énergie des ions incidents, des paires de Frenkel sont créées. Cela signifie qu'il y a globalement autant de lacunes que d'interstitiels dans le système. Cependant, ceci n'est pas forcément vrai localement, puisque les

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

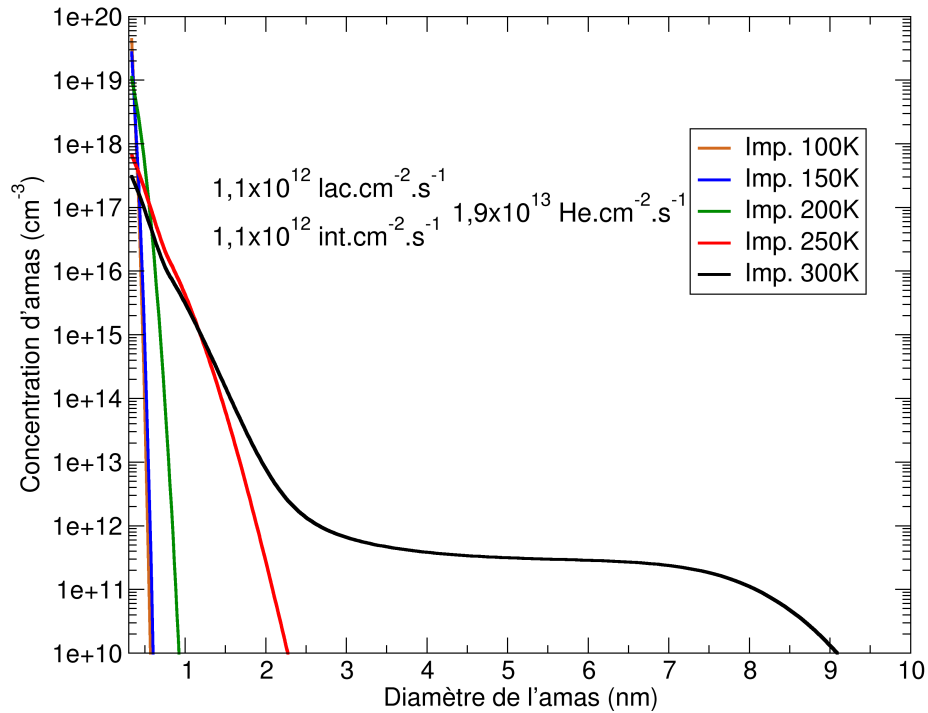


Figure. IV.18 – Concentration d’amas en fonction du diamètre de l’amas pour un système avec un flux constant de lacunes, interstitiels et hélium pendant 1 h à différentes températures.

interstitiels sont parfois projetés plus loin que la zone de dommages où se situe le pic de lacunes [133]. Nous avons représenté l’effet des interstitiels sur la distribution finale d’amas en figure IV.19. Pour ce faire, un flux constant de lacunes ($1,1 \times 10^{12} \text{ lac.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et d’hélium ($1,9 \times 10^{13} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ont été considérés lors d’une simulation à 300 K pendant 1 h. Différents taux d’interstitiels (de 5 à 200% par rapport au nombre de lacunes) ont été testés de façon à mettre en évidence l’effet des interstitiels sur la distribution (notons que certains ratios I/V ne sont pas réalistes). Nous remarquons que plus le taux d’interstitiels est important et plus la distribution se décale vers les petits amas, la recombinaison des lacunes avec ces interstitiels diminuant le nombre de lacunes disponibles et empêchant de former des plus gros amas. Avec un ratio $I/V = 2$, il n’existe plus d’amas de plus de 1 nm de diamètre, la recombinaison V-I devenant un processus dominant par rapport à l’agglomération des lacunes. Il est possible de trouver des zones où le taux d’interstitiels est localement supérieur au taux de lacunes, par exemple derrière la zone de dommages.

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

Dans ces conditions, la formation de bulles nanométriques devrait être défavorable.

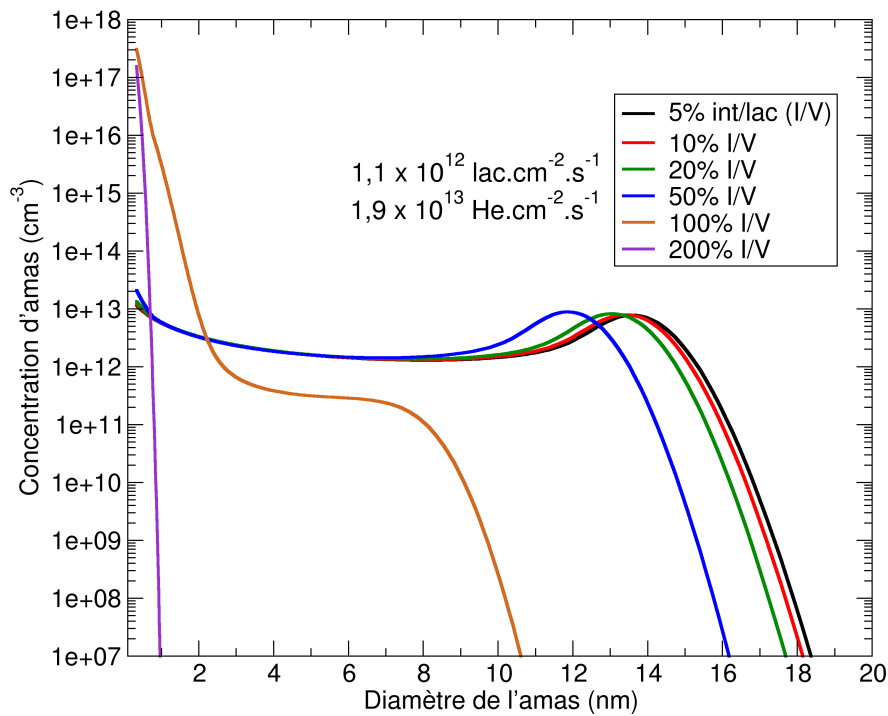


Figure. IV.19 – Concentration d'amas en fonction du nombre de lacunes dans l'amas pour un système avec une source continue de défauts (7×10^{16} He.cm⁻², flux de lacunes et d'interstitiels indiqués sur la figure) sous une température de 300 K pendant 1 h, pour différents ratios interstitiels/lacunes (I/V). (La courbe orange est la même que la courbe noire figure IV.18.)

Effet de la fluence :

Un autre paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'implantation est la fluence. La figure IV.20a montre l'effet de la fluence sur les distributions d'amas. Les différentes fluences dans ces simulations correspondent à différents temps de simulation (à 300 K), à flux constant. En augmentant la fluence, le nombre de lacunes et d'interstitiels augmente également. Plus le nombre de défauts est important et plus la taille moyenne des amas est grande. Avec des fluences trop faibles, nous pouvons remarquer qu'il n'est pas possible de former des amas de plus de 2 nm de diamètre (7×10^{13} He.cm⁻²). Pour donner un ordre d'idée, si l'on intègre les concentrations d'amas supérieurs à 1 nm sur la simulation à 7×10^{16} He.cm⁻², on trouve une concentration de $6,3 \times 10^{16}$ cm⁻³, en

IV.2 Étude des mécanismes de formation des bulles

bon accord avec ce qui est trouvé expérimentalement dans notre équipe dans les mêmes conditions ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [132]). Les diamètres d'amas simulés sont cependant légèrement inférieurs à ceux trouvés expérimentalement (1,1 nm contre 2 nm). Le mécanisme de migration coalescence peut être la cause de cette différence.

Le ratio He/V moyen dans les bulles en fonction du diamètre de l'amas est présenté en figure IV.20b, pour une simulation à 300 K. Le ratio He/V et donc la densité d'hélium dans les bulles augmentent avec la fluence d'hélium lors de l'implantation. Les bulles se remplissent donc de plus en plus au cours de la simulation. Ce n'est pas une notion forcément triviale dans le sens où l'on a également une source continue de lacunes. L'ajout de lacunes tend à faire diminuer ce ratio, l'ajout d'hélium et d'interstitiels tend à l'augmenter. Nous pouvons également remarquer que l'hélium vient remplir en premier les petits amas (cohérent puisque le système ne contient pas encore de gros amas) puis vient remplir progressivement des bulles de plus en plus grosses.

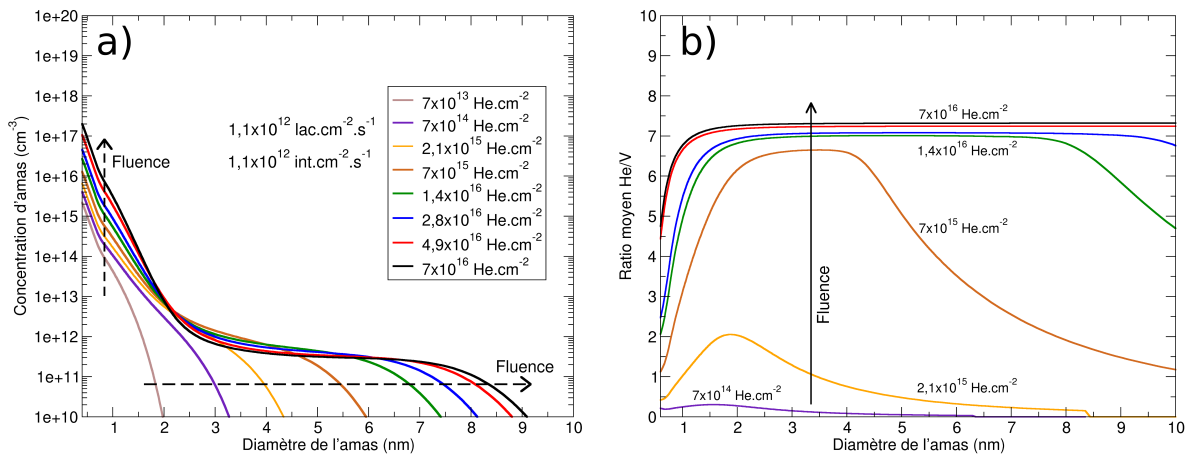


Figure. IV.20 – a) Concentration d'amas en fonction du diamètre de l'amas dans le cas d'une simulation avec sources à 300 K (à flux constant). Les différentes fluences correspondent donc à différents temps de simulation. b) Ratio He/V moyen en fonction du diamètre de l'amas pour une simulation avec sources de défauts à 300 K et pour différentes fluences.

Nous pouvons remarquer que le ratio He/V moyen présent dans les bulles semble converger vers une valeur optimale. Par exemple, avec une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$, le ratio moyen dans les bulles est un peu supérieur à $\text{He/V} = 7$. On peut se demander quelle sera la limite pour un système avec des bulles plus grosses. La valeur importante

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

ici est l'énergie de liaison d'un hélium lié à un amas d'une certaine taille et sous une certaine densité. En figure IV.21 est représentée l'énergie de liaison d'un atome d'hélium en fonction du ratio He/V pour deux tailles de bulles. On remarque déjà que plus la bulle est grosse et plus la densité d'hélium peut être importante dans la bulle. Lorsque l'énergie de liaison d'un hélium est inférieure à zéro, cela signifie que si un atome d'hélium arrive dans cette bulle il sera favorable de directement se redissocier, n'augmentant ainsi plus le ratio He/V dans la bulle. Par exemple, le ratio optimal pour une bulle de 7,3 nm est de He/V = 7,9. L'énergie de liaison d'un hélium lié à un amas de 20 nm sous un ratio He/V = 8 est également négative, ce qui implique que le ratio que peut contenir une bulle (jusqu'à une taille de 20 nm) est donc au maximum de 8. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion de cette partie.

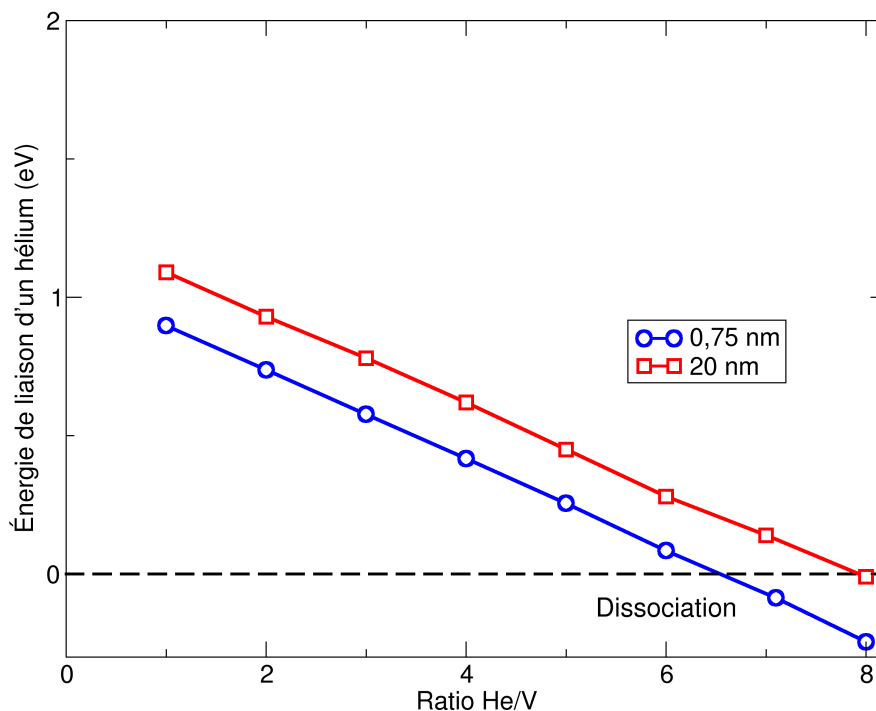


Figure. IV.21 – Énergie de liaison d'un hélium en fonction du ratio He/V pour deux tailles de bulles. La ligne en pointillés correspond à 0 eV.

En conclusion, le fait d'insérer des défauts de manière continue, comme dans le cas de l'implantation, joue un rôle majeur dans le grossissement des bulles. En effet, nous avons vu qu'avoir une source continue de défauts donnait des distributions très différentes du cas

où tous les défauts étaient initialement présents dans le système. Il est possible d'obtenir des bulles de l'ordre de plusieurs nanomètres à 300 K dans le cas de la source continue de défauts, alors que c'est impossible dans le cas où tous les défauts sont directement présents dans le système. Les bulles se remplissent au cours de l'implantation jusqu'à un ratio He/V optimal qui dépend de la taille des bulles. Pour des bulles de 0 à 20 nm, le ratio maximal dans les bulles est de 8.

IV.2.2.1 Source continue de défauts suivie d'un recuit

Pour poursuivre notre étude paramétrique, il est intéressant d'étudier l'influence du recuit sur les distributions d'amas. Pour cela, nous repartons du système implanté à 300 K avec une fluence de 7×10^{16} He.cm⁻² (en 1 h), qui est ensuite recuit à une température de 973 K pendant 1 h (en stoppant la source de défauts), afin de simuler des conditions expérimentales de recuit [21].

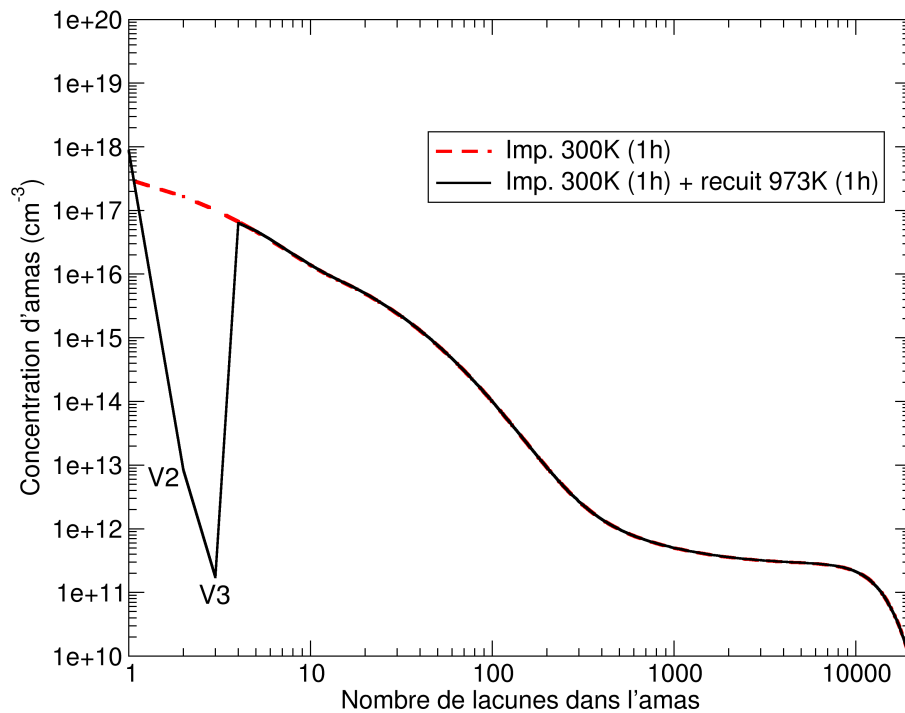


Figure. IV.22 – Concentration d'amas en fonction du nombre de lacunes dans l'amas.

En figure IV.22 est présentée la concentration d'amas en fonction du nombre de lacunes

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

dans l'amas. Une échelle logarithmique pour l'axe des abscisses a été choisie dans le but de mettre en évidence ce qu'il se passe pour les très petits amas. En ce qui concerne les amas de plus de 10 lacunes, la distribution finale n'est pas modifiée par 1 h de recuit à 973 K. La source continue de défauts, modélisant l'implantation, a été bloquée pendant le recuit. Pour faire grossir les bulles, il faut donc que les mono-lacunes (ou bilacunes) viennent migrer pour alimenter les plus gros amas. Cependant, à la fin de l'implantation, le taux de mono-lacunes était déjà relativement faible, du moins pas suffisant pour faire grossir les amas de manière significative. Le seul moyen de récupérer des mono-lacunes est donc la dissociation des amas. Si la température est trop basse, les amas ne se dissocient pas (ou très peu) et la distribution n'évolue pas.

Le tableau IV.2 rassemble les énergies de liaison d'une lacune dans des petits amas remplis d'hélium. Plus cette énergie est faible et plus la probabilité pour cet amas d'émettre une lacune est forte. Nous remarquons que les énergies les plus faibles correspondent surtout aux amas de 1, 2 et 3 lacunes. La concentration des petits amas est plus forte pour un ratio de He/V entre 3 et 6. Pour ces ratios, nous pouvons voir que les amas de 2 et 3 lacunes sont les amas qui vont le plus se dissocier. C'est en accord avec ce que l'on trouve en figure IV.22. La distribution des gros amas n'est pas modifiée puisque le nombre de lacunes redistribuées dans le système est trop faible pour modifier la distribution finale. Cependant, la dissociation est activée à cette température pour des amas de 2 et 3 lacunes. On voit également une valeur de 0,87 eV pour un amas de 4 lacunes avec un ratio He/V de 2. La concentration de ces amas varie de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ après recuit, ce qui prouve que la dissociation est activée pour des faibles énergies de liaison. La concentration finale des amas de 4 lacunes n'est cependant pas modifiée sur la figure IV.22 car les amas de 4 lacunes et 8 He (-4,8) sont minoritaires par rapport aux amas contenant 4 lacunes et ayant un ratio He/V supérieur ou égal à 3.

La température de recuit choisie ici est de 973 K. Expérimentalement, une température de recuit de 773 K a également été utilisée. Il est assez évident que si les amas ne se dissocient pas ou très peu à 973 K, la distribution évoluera encore moins lors d'un recuit à 773 K. L'accord entre la simulation et l'expérience était plutôt bon en terme de tailles dans le cas de l'implantation. Dans le cas d'une implantation suivie d'un recuit, la modélisation ne permet pas d'expliquer ce qu'il se produit expérimentalement lors du recuit, où des bulles de 10-20 nm sont observées expérimentalement après recuit. Notre modèle prenant uniquement en compte la migration d'espèces individuelles, cela signifie

Tableau IV.2 – Énergie de liaison (eV) d'une lacune pour des petits amas.

Nombre de lacunes \ Ratio He/V	1	2	3	4	5	6
1	0,23	0,59	1,49	2,53	3,03	3,54
2	1,82	1,52	2,09	2,85	1,83	2,31
3	1,67	1,61	1,08	2,29	3,47	4,20
4	1,88	0,87	2,64	3,64	5,68	10
5	2,10	2,20	3,61	5,33	7,26	8,91
6	2,98	3,96	4,28	5,39	6,70	8,28
7	2,03	2,36	4,10	5,12	6,37	7,86

que la migration d'espèces individuelles n'est probablement pas suffisante pour expliquer le grossissement des bulles lors d'un recuit expérimental à une température de l'ordre de 973 K. Pour des températures plus hautes, plus de lacunes seront redistribuées dans le système (dissociation plus probable), et les amas pourront ainsi grossir davantage.

IV.3 Discussion

Le modèle présenté comporte certaines hypothèses ou approximations que nous allons maintenant discuter. En premier lieu, nous avons vu que du point de vue de la dynamique d'amas, le ratio He/V qu'il était possible d'atteindre est très grand (autour de 7). Or comme nous l'avons montré dans l'étude de la bulle isolée dans la partie précédente (en dynamique moléculaire), une telle pression dans la bulle conduirait à de la plasticité dans la matrice [78]. Aucun mécanisme de plasticité n'a été pris en compte dans le modèle et c'est la raison pour laquelle de tels ratios He/V ont pu être obtenues. Ces ratios ne sont donc pas réalistes mais permettent de confirmer le fait qu'il est possible d'agglomérer un fort ratio dans des bulles, comme il a été montré par des calculs premiers principes [65]. Cependant, cela valide la méthode que nous avons utilisée dans le cas de l'étude de la bulle isolée, à savoir l'insertion d'une grosse quantité d'hélium dans la bulle, dès le début de la simulation. Cette méthode a également été utilisée dans du fer [32, 35], mais sans discuter de la façon dont les atomes d'hélium sont insérés ni de la raison d'insérer une forte concentration d'hélium dans la bulle dès le départ. Nous avons montré à travers nos simulations en dynamique d'amas qu'il est légitime de considérer de forts ratios dès le

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

début de la simulation en dynamique moléculaire. Une possibilité pour améliorer notre modèle serait de rajouter un mécanisme de plasticité. Cependant, nous avons montré que le mécanisme de plasticité dans la matrice autour des bulles était de l'amorphisation (avec le potentiel utilisé). Ce mécanisme de déformation est difficile à modéliser en dynamique d'amas puisque les déformations autour de la bulle induisent une augmentation du volume de la bulle, sans augmentation du nombre de lacunes dans celle-ci, comme dans le cas d'une éjection d'interstitiel. Il faudrait pour cela considérer un volume de bulle qui dépende de la pression d'hélium, et relier cette variation de volume à un nombre de lacunes. Cet ajout dans le modèle induirait une distribution avec des bulles plus grosses et moins remplies, ce qui irait dans le bon sens comparé à l'expérience.

Nous avons vu que le fait d'avoir une source continue de défauts jouait beaucoup sur la distribution finale. Dans le silicium, il a été montré que l'agglomération des atomes d'hélium n'était pas favorable et que le mécanisme d'éjection d'interstitiels était peu probable [63] et c'est la raison pour laquelle ce mécanisme n'a pas été pris en compte dans notre modèle. Ceci n'est cependant pas le cas dans tous les matériaux. Par exemple dans les métaux, il a été montré que ce phénomène était possible [64]. En effet, l'énergie de formation des lacunes est généralement plus faible que dans le silicium. De plus, l'énergie de formation d'un hélium en interstitiel est en général plus haute que dans le silicium. Il est donc possible, dans les métaux, d'augmenter la taille de la bulle par éjection d'interstitiels. Dans la même idée, il existe un mécanisme de "loop punching", qui consiste à générer une boucle de dislocation autour de la bulle et permettre ainsi à celle-ci de grossir, par exemple dans le tungstène [134]. Dans le silicium, ces mécanismes sont moins présents et les bulles grossissent donc essentiellement par mûrissement d'Ostwald (OR) ou par migration et coalescence de bulles (MC).

Le modèle présenté ici ne prend en compte qu'un mécanisme de croissance des bulles à savoir le mûrissement d'Ostwald. Nos simulations de recuit d'un système ne contenant que des lacunes est en bon accord avec les conclusions de Evans [41]. En effet, il propose que le mécanisme dominant à des températures inférieures à 1273 K est la MC alors qu'à des températures supérieures à 1273 K, l'OR peut également jouer un rôle important. Dans nos simulations, les diamètres moyens des cavités sont très inférieurs à ceux mesurés expérimentalement (figure IV.11) pour des températures inférieures à 1200 K, alors que cet écart disparaît pour des températures supérieures. Il serait théoriquement possible d'incorporer le mécanisme de MC dans le modèle. Cependant, le temps de cal-

cul exploserait et il ne serait pas possible en l'état d'obtenir des résultats sur des temps comparables. Une modification possible serait de considérer des classes d'amas (1-2 nm, 2-3 nm etc.) pour limiter le nombre d'espèces et réduire le temps de calcul (en perdant un peu en précision en contrepartie). C'est une perspective afin d'améliorer le modèle.

À travers nos simulations, nous avons pu suivre le ratio He/V contenu dans les bulles en fonction du diamètre de celles-ci. Nous remarquons que plus une bulle est grosse et plus son ratio He/V (donc sa pression) est élevé. Cela est (encore) en contradiction avec la loi de Laplace-Young qui prédit une évolution de la pression en $1/r$. L'évolution trouvée dans notre étude est cependant en accord avec les résultats expérimentaux obtenus dans notre équipe de recherche [78].

Parmi les approximations du modèle, le calcul de l'énergie de liaison peut également poser question. En effet, nous avons calculé les énergies de liaison en dynamique moléculaire classique avec une relaxation à 0 K, or il est possible que ces énergies dépendent de la température. Cependant, prendre en compte cela dans les calculs paraît inenvisageable et le gain en précision serait peut-être négligeable.

Concernant les énergies de liaison, il apparaît par exemple étrange que l'hexalacune ne soit pas plus stable que d'autres petits amas, comme cela a été montré [135]. Il est possible que notre méthode pour obtenir les énergies de liaison des petits amas ne soit pas assez affinée. Cependant les évolutions à plus grande taille et les énergies de liaison des plus gros amas ne dépendent pas des valeurs des petits amas obtenues par le calcul à l'échelle atomique. Donc même si l'évolution pour les amas de moins de 10 lacunes était mal décrite (ce qui n'est pas le cas!), l'évolution à plus grande échelle ne devrait pas être aussi sensible, les valeurs provenant de l'ajustement et de l'interpolation des valeurs d'énergie de formation pour différentes tailles d'amas de 10 à 300 lacunes. En ce qui concerne l'extrapolation pour des plus grandes tailles d'amas, nous ne pouvons malheureusement pas affirmer que cette dernière est adaptée, même si l'allure des courbes d'ajustement nous rend confiants sur ce point. Des calculs avec une plus grande taille de boîte pourraient être nécessaires pour s'affranchir de ce doute.

Enfin, il est également possible d'introduire une dimension spatiale dans le code CRESCENDO. en faisant dépendre le terme source de la profondeur d'implantation. Cette dépendance peut être obtenue par SRIM. En reproduisant les concentrations de défauts présentées dans la figure IV.6, nous ne trouvons pas des distributions similaires à l'expérience avec une bande de grosses bulles précédée d'une bande de petites bulles, et les

Chapitre IV. Mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium : approche champ moyen

calculs n'apportent pas plus d'informations que ce qui a été présenté dans cette section, c'est pourquoi cet aspect est uniquement discuté ici. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce désaccord :

1) Notre modélisation de l'implantation n'est peut-être pas suffisamment fine pour prendre en compte tous les phénomènes se produisant en réalité pendant l'implantation. Dans la cascade de collision, on peut observer une augmentation de la température très localement ce qui peut entraîner des modifications des propriétés physiques. De plus, la source continue de défauts n'ajoute que des espèces individuelles. Dans le cas d'une implantation, il est possible que des bi-lacunes ou tri-lacunes (ou plus) soient créées directement. Les premiers stades de formation des bulles sont donc probablement différents de ce qui a été modélisé.

2) Le mécanisme de migration coalescence, non pris en compte dans le modèle, est également une raison qui peut expliquer les différences. En particulier, l'implantation génère des contraintes dans le matériau et on peut imaginer un phénomène de migration de bulles sous contraintes, ce qui n'est pas non plus pris en compte dans le modèle.

3) Nous avons toujours considéré que le taux de lacunes et d'interstitiels étaient les mêmes dans les couches. Il est possible que les interstitiels soient éjectés légèrement plus loin que le pic de lacunes. Dans ce cas, nous aurions une zone avec une prédominance de lacunes avec un rapport I/V inférieur à 1, permettant aux bulles de grossir jusqu'à une dizaine de nanomètres. Juste derrière cette région, il y aurait une zone avec une prédominance d'interstitiels (rapport I/V supérieur à 1), ne permettant pas du tout la formation de bulles (comme vu précédemment en figure IV.19). Cette zone serait donc essentiellement composée de défauts interstitiels et marquerait la fin de la bande de bulles.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la dynamique d'amas a été utilisée dans le but de comprendre les mécanismes de formation et d'évolution des bulles d'hélium dans le silicium à l'aide d'une étude paramétrique. Étant donné qu'aucun modèle de bulles d'hélium dans le silicium n'existe dans la littérature, il a fallu dans un premier temps construire complètement le modèle. Un très grand nombre de calculs en dynamique moléculaire ont été réalisés et plusieurs ajustements ont été nécessaires afin d'estimer l'énergie de liaison de tous les amas (n,p) . Au final, le modèle se trouve être en assez bon accord avec la littérature et

est justifié par de bons arguments physiques.

Nous avons montré que, dans le cas d'un système composé uniquement de lacunes, la concentration initiale de lacunes influait très peu sur le diamètre moyen des amas, mais augmente la concentration de ces amas (le nombre de "pièges" à lacunes). En revanche, l'augmentation de la température ou du temps de recuit entraîne une augmentation du diamètre moyen des amas. Cet effet est attribué à la dissociation des lacunes des cavités, favorisée à haute température. Nous avons montré que le mécanisme de mûrissement d'Ostwald est probablement le mécanisme dominant à partir de 1400 K et commence à avoir une influence importante sur les distributions à partir de 1200 K. En suivant le même raisonnement, nous pouvons conclure que le mécanisme dominant jusqu'à environ 1200 K est vraisemblablement la migration coalescence des cavités.

Nous avons montré que la présence d'hélium stabilisait les petits amas et que la présence d'interstitiels diminuait considérablement le nombre de lacunes présentes dans le système. Au contraire, la présence d'hélium préserve un grand nombre de lacunes en rendant moins favorable la recombinaison V-I. D'un point de vue du mécanisme de mûrissement d'Ostwald, il semblerait que ce soit d'abord les atomes d'hélium qui viennent remplir les amas avant que ceux-ci ne grossissent en capturant des lacunes.

Les simulations avec une source continue de défauts ont montré que le fait d'ajouter des défauts au fur et à mesure du temps (comme dans le cas de l'implantation) modifiait significativement la distribution finale des amas. En effet, il y a moins de pièges de lacunes et les amas présents peuvent grossir plus facilement à l'aide des lacunes provenant de la source, sans avoir besoin que des amas se dissocient, comme dans le cas où tous les défauts étaient présents dans le système. Les résultats de simulation modélisant l'implantation sont en assez bon accord avec l'expérience à savoir des amas qui mesurent autour de 1-2 nm de diamètre. En ce qui concerne le recuit post-implantation, les simulations à 973 K ne permettent pas de reproduire les résultats expérimentaux. Nous attribuons cette différence au fait que la température est trop basse pour générer suffisamment de dissociation pour faire grossir les amas. Étant donné que le mécanisme de migration coalescence n'est pas pris en compte dans le modèle, il est fort probable que ce soit ce mécanisme qui soit dominant expérimentalement à ces températures.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, différents aspects des bulles d'hélium dans le silicium ont été étudiés. La dynamique moléculaire a permis d'analyser les paramètres pouvant influencer sur la densité d'hélium dans la bulle. En particulier, nous avons montré que le maximum de densité d'hélium que peut contenir une bulle était relié à la déformation plastique de la matrice. Des effets de confinement, de la méthode de calcul de la densité, de la présence d'atomes en interstitiels autour de la bulle et du potentiel interatomique utilisé ont également été mis en évidence. Les densités obtenues après avoir pris en compte ces effets sont en très bon accord avec l'expérience. Enfin, nous avons montré que l'hélium pouvait se trouver à l'état solide dans des bulles, à 300 K.

Les premiers stades d'évolution des bulles ont également été investigués par dynamique d'amas. Un modèle énergétique pour le système Si:He a été construit à cet effet. Nos résultats semblent indiquer que le mécanisme de mûrissement d'Ostwald est le mécanisme prédominant à partir d'une température d'environ 1200 K, alors que le mécanisme de migration coalescence est prépondérant pour des températures plus basses. Il a également été montré que l'hélium avait un rôle très important dans la formation des bulles puisqu'il permet de stabiliser les petits amas et de préserver un bon nombre de lacunes de la recombinaison V-I. Nous avons montré que l'implantation, modélisée à l'aide d'une source continue de défauts, conduit à la formation de bulles plus grosses que dans le cas d'une quantité globale de défauts constante. Les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec

les résultats expérimentaux. En revanche, après recuit, nos simulations ne permettent pas de retrouver les distributions expérimentales, confirmant que le mécanisme de migration coalescence est probablement le mécanisme prédominant lors d'un recuit à des températures inférieures ou égales à 973 K.

En perspective à ce travail, nous pourrions envisager de réaliser ces investigations dans d'autres matériaux covalents. Pour des matériaux très résistants tels que le carbure de silicium, nous pouvons nous attendre à trouver des densités d'hélium très élevées. La migration d'une bulle peut aussi être intéressante à étudier en DM et notamment l'influence de l'hélium sur la migration des bulles. Il est également possible de comparer les résultats obtenus en dynamique d'amas avec des résultats acquis en dynamique moléculaire par Laurent Pizzagalli, toute la difficulté étant de lier ces deux méthodes très différentes (temps physique, précision atomistique...). Cette étude est en cours et fera l'objet d'un article. L'influence du flux sur les distributions finales calculées en dynamique d'amas pourrait aussi être intéressante à étudier. Il est également envisageable de repartir d'un système "référence" post-implantation expérimental, avec une concentration de bulles de 2 nm avec une certaine quantité de mono-lacunes, et de recuire le système, afin d'étudier uniquement l'effet de la température de recuit sur les distributions post-implantation. Enfin, nous pourrions ajouter le phénomène de désorption dans notre modèle, notamment afin de comparer les densités obtenues. Ceci pourrait expliquer pourquoi les densités obtenues expérimentalement après un recuit à 973 K sont plus faibles qu'après un recuit à 773 K.

Bibliographie

- [1] V. Raineri, P. G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, and S. U. Campisano. Gettering of metals by voids in silicon. *Journal of Applied Physics*, 78(6) :3727–3735, 1995.
- [2] B. Holländer, S. Lenk, S. Mantl, H. Trinkaus, D. Kirch, M. Luysberg, T. Hackbarth, H.-J. Herzog, and P.F.P. Fichtner. Strain relaxation of pseudomorphic Si1 – xGex/Si(100) heterostructures after hydrogen or helium ion implantation for virtual substrate fabrication. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 175-177 :357 – 367, 2001.
- [3] M. Bruel. Silicon on insulator material technology. *Electronics Letters*, 31 :1201, 1995.
- [4] P. R. Heck, K. K. Marhas, P. Hoppe, R. Gallino, H. Baur, and R. Wieler. Presolar He and Ne isotopes in single circumstellar SiC grains. *The Astrophysical Journal*, 656 :1208, 2007.
- [5] S. E. Donnelly, D. R. G. Mitchell, and A. van Veen. *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, chapter Loop-punching as a mechanism for inert gas bubble growth in ion-implanted metals, page 357. Plenum Press, New York, 1991.
- [6] H. Trinkaus and B.N. Singh. Helium accumulation in metals during irradiation – where do we stand? *Journal of Nuclear Materials*, 323(2) :229 – 242, 2003.
- [7] S. E. Donnelly. The density and pressure of helium in bubbles in implanted metals : A critical review. *Radiation Effects*, 90(1-2) :1–47, 1985.
- [8] S. Jublot-Leclerc, X. Li, L. Legras, F. Fortuna, and A. Gentils. Cavity nucleation and growth in dual beam irradiated 316L industrial austenitic stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*, 494 :240 – 251, 2017.

- [9] P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, M. Behar, R.A. Yankov, A. Mücklich, and W. Skorupa. The effects of the annealing temperature on the formation of helium-filled structures in silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 148(1) :329 – 333, 1999.
- [10] E. Oliviero, M.-L. David, M.-F. Beaufort, J.-F. Barbot, and A. Van Veen. On the effects of implantation temperature in helium implanted silicon. *Applied Physics Letters*, 81(22) :4201–4203, 2002.
- [11] M.-L. David, M.-F. Beaufort, and J.-F. Barbot. Effect of implant temperature on defects created using high fluence of helium in silicon. *Journal of Applied Physics*, 93(3) :1438–1442, 2003.
- [12] S. Frabboni, F. Corni, C. Nobili, R. Tonini, and G. Ottaviani. Nanovoid formation in helium-implanted single-crystal silicon studied by in situ techniques. *Phys. Rev. B*, 69 :165209, 2004.
- [13] J. Chen, P. Jung, and H. Trinkaus. Microstructural evolution of helium-implanted α -SiC. *Phys. Rev. B*, 61 :12923–12932, 2000.
- [14] M.-F. Beaufort, M. Vallet, J. Nicolai, E. Oliviero, and J.-F. Barbot. In-situ evolution of helium bubbles in SiC under irradiation. *Journal of Applied Physics*, 118(20) :205904, 2015.
- [15] J.-F. Barbot, F. Pailloux, M.-L. David, L. Pizzagalli, E. Oliviero, and G. Lucas. Helium implanted gallium nitride evidence of gas-filled rod-shaped cavity formation along the *c*-axis. *Journal of Applied Physics*, 104 :043526, 2008.
- [16] A.-M. Seydoux-Guillaume, M.-L. David, K. Alix, L. Datas, and B. Bingen. Trapping of helium in nano-bubbles in euxenite : Positive identification and implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 448 :133 – 139, 2016.
- [17] H. Trinkaus. Energetics and formation kinetics of helium bubbles in metals. *Radiation Effects*, 78(1-4) :189–211, 1983.
- [18] G.F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, and R. Tonini. Hydrogen and helium bubbles in silicon. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 27(1) :1 – 52, 2000.
- [19] D. Taverna, M. Kociak, O. Stéphan, A. Fabre, E. Finot, B. Décamps, and C. Colliex. Probing physical properties of confined fluids within individual nanobubbles. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :035301, 2008.
- [20] S. Fréchar, M. Walls, M. Kociak, J.P. Chevalier, J. Henry, and D. Gorse. Study by EELS of helium bubbles in a martensitic steel. *Journal of Nuclear Materials*, 393(1) :102 – 107, 2009.
- [21] M.-L. David, F. Pailloux, V. Mauchamp, and L. Pizzagalli. In situ probing of helium desorption from individual nanobubbles under electron irradiation. *Applied Physics Letters*, 98(17) :171903, 2011.

-
- [22] M.-L. David, K. Alix, F. Pailloux, V. Mauchamp, M. Couillard, G. A. Botton, and L. Pizzagalli. In situ controlled modification of the helium density in single helium-filled nanobubbles. *Journal of Applied Physics*, 115(12) :123508, 2014.
- [23] K. Alix, M.-L. David, G. Lucas, D.T.L. Alexander, F. Pailloux, C. Hébert, and L. Pizzagalli. Gentle quantitative measurement of helium density in nanobubbles in silicon by spectrum imaging. *Micron*, 77 :57 – 65, 2015.
- [24] R. Schierholz, B. Lacroix, V. Godinho, J. Caballero-Hernández, M. Duchamp, and A. Fernández. STEM–EELS analysis reveals stable high-density He in nanopores of amorphous silicon coatings deposited by magnetron sputtering. *Nanotechnology*, 26(7) :075703, 2015.
- [25] A.-M. Seydoux-Guillaume, M.-L. David, K. Alix, L. Datas, and B. Bingen. Trapping of helium in nano-bubbles in euxenite : Positive identification and implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 448 :133 – 139, 2016.
- [26] P. Loubeyre, R. LeToullec, J. P. Pinceaux, H. K. Mao, J. Hu, and R. J. Hemley. Equation of state and phase diagram of solid ^4He from single-crystal x-ray diffraction over a large P-T domain. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2272–2275, 1993.
- [27] C. A. Walsh, J. Yuan, and L. M. Brown. A procedure for measuring the helium density and pressure in nanometre-sized bubbles in irradiated materials using electron-energy-loss spectroscopy. *Philosophical Magazine A*, 80(7) :1507–1543, 2000.
- [28] B. Lacroix, V. Godinho, and A. Fernández. The nanostructure of porous cobalt coatings deposited by magnetron sputtering in helium atmosphere. *Micron*, 108 :49 – 54, 2018.
- [29] J. Cui, M. Li, J. Wang, and Q. Hou. Molecular dynamics study of helium bubble pressure in tungsten. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 352 :104 – 106, 2015.
- [30] K. Morishita, R. Sugano, B.D. Wirth, and T. Diaz de la Rubia. Thermal stability of helium–vacancy clusters in iron. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 202 :76 – 81, 2003.
- [31] H.-Y. Wang, W.-J. Zhu, S.-J. Liu, Z.-F. Song, X.-L. D., X.-R. Chen, and H.-L. He. Atomistic simulations of the elastic properties of helium bubble embedded aluminum. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(5) :849 – 855, 2009.
- [32] S. M. Hafez Haghighat, G. Lucas, and R. Schäublin. State of a pressurized helium bubble in iron. *EPL (Europhysics Letters)*, 85(6) :60008, 2009.
- [33] G. Lucas and R. Schäublin. Stability of helium bubbles in alpha-iron : A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :360 – 362, 2009.

- [34] A. Couet, J.-P. Crocombette, and A. Chartier. Atomistic study of the thermodynamic equilibrium of nano-sized helium cavities in β SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 404(1) :50 – 54, 2010.
- [35] A. Caro, J. Hetherly, A. Stukowski, M. Caro, E. Martinez, S. Srivilliputhur, L. Zepeda-Ruiz, and M. Nastasi. Properties of helium bubbles in Fe and FeCr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 418(1) :261 – 268, 2011.
- [36] L. Pizzagalli, M.-L. David, and M. Bertolus. Molecular dynamics simulation of the initial stages of He bubbles formation in silicon. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(6) :065002, 2013.
- [37] A. Abhishek, M. Warriar, R. Ganesh, and A. Caro. Growth and structural determination of He bubbles in iron/chromium alloys using molecular dynamics simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 472 :82 – 88, 2016.
- [38] M. Hasanuzzaman, Y. M. Haddara, and A. P. Knights. A mathematical model for void evolution in silicon by helium implantation and subsequent annealing process. *Journal of Applied Physics*, 112(6) :064302, 2012.
- [39] J. Grisolia, A. Claverie, G. Ben Assayag, S. Godey, E. Ntsoenzok, F. Labhom, and A. Van Veen. Growth mechanism of cavities in MeV helium implanted silicon. *Journal of Applied Physics*, 91(11) :9027–9030, 2002.
- [40] S.E. Donnelly, V.M. Vishnyakov, G. Carter, J. Terry, L.I. Haworth, P. Sermanni, and R.C. Birtcher. The use of cavities for gettering in silicon microelectronic devices. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 206 :422 – 426, 2003.
- [41] J.H. Evans. Mechanisms of void coarsening in helium implanted silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 196(1) :125 – 134, 2002.
- [42] J.H. Evans, A. Van Veen, and C.C. Griffioen. The annealing of helium-induced cavities in silicon and the inhibiting role of oxygen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 28(3) :360 – 363, 1987.
- [43] R. Delamare, E. Ntsoenzok, F. Labohm, A. van Veen, J. Grisolia, and A. Claverie. Anormal growth of cavities in MeV He implanted Si covered with a thin Al foil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 186(1) :324 – 328, 2002.
- [44] S. Godey. *Étude des cavités et des dislocations créées par implantation d’helium à haute énergie dans le silicium : intérêt pour le piégeage d’impuretés métalliques*. PhD thesis, Université d’Orléans, 1999.
- [45] V. Raineri, M. Saggio, and E. Rimini. Voids in silicon by He implantation : From basic to applications. *Journal of Materials Research*, 15(7) :1449–1477, 2000.

- [46] D.M. Follstaedt, S.M. Myers, G.A Petersen, and J.W. Medernach. Cavity formation and impurity gettering in He-implanted Si. *J. Electron. Mat.*, 25 :157, 1996.
- [47] P.F.P. Fichtner, A. Peeva, M. Behar, G. de M. Azevedo, R.L. Maltez, R. Koegler, and W. Skorupa. He-induced cavity formation in silicon upon high-temperature implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161-163 :1038 – 1042, 2000.
- [48] P.F.P. Fichtner, J. R. Kaschny, R. A. Yankov, A. Mücklich, U. Kreißig, and W. Skorupa. Overpressurized bubbles versus voids formed in helium implanted and annealed silicon. *Applied Physics Letters*, 70(6) :732–734, 1997.
- [49] E. Oliviero, M.-F. Beaufort, and J.-F. Barbot. Influence of dose rate on bubble formation by high energy He implantation in silicon. *Journal of Applied Physics*, 90(4) :1718–1724, 2001.
- [50] T. W. Simpson and I. V. Mitchell. Effect of annealing temperature ramp rate on bubble formation in helium-implanted silicon. *Applied Physics Letters*, 86(24) :241907, 2005.
- [51] W.T. Han, H.P. Liu, and B.S. Li. Transmission electron microscopy and high-resolution electron microscopy studies of structural defects induced in Si single crystals implanted by helium ions at 600 °C. *Applied Surface Science*, 455 :433 – 437, 2018.
- [52] M.-L. David, A. Ratchenkova, E Oliviero, M.-F. Denanot, M.-F. Beaufort, A. Declémy, C. Blanchard, N.N. Gerasimenko, and J.-F. Barbot. Radiation damage in he implanted silicon at high temperature using multi-energies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 198(1) :83 – 89, 2002.
- [53] M.L. David, M.F. Beaufort, and J.F. Barbot. Stability of defects created by high fluence helium implantation in silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(4) :531 – 536, 2004.
- [54] K. Alix. *Développement d’une approche basée sur la microscopie électronique en transmission filtrée en énergie pour la détermination des propriétés physiques de bulles d’hélium dans le silicium*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2016.
- [55] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. De Jong, and A. Van Veen. Helium desorption/permeation from bubbles in silicon : A novel method of void production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 27(3) :417 – 420, 1987.
- [56] M. Turek, A. Drozdziel, K. Pyszniak, and A. Wojtowicz. Thermal desorption of helium from defected silicon. *Acta Physica Polonica A*, 128 :849, 2015.

- [57] S. E. Donnelly, V. Vishnyakov, R.C Birtcher, and G. Carter. The effects of radiation damage and impurities on void dynamics in silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 175(177) :132–139, 2001.
- [58] A. Charaf Eddin and L. Pizzagalli. First-principles calculations of helium and neon desorption from cavities in silicon. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(17) :175006, 2012.
- [59] W. R. Allen. Lattice site of helium implanted in Si and diamond. *MRS Proceedings*, 279 :433, 1992.
- [60] M. Alatalo, M. J. Puska, and R. M. Nieminen. First-principles study of He in Si. *Phys. Rev. B*, 46 :12806, 1992.
- [61] A. Charaf Eddin, G. Lucas, M.F. Beaufort, and L. Pizzagalli. DFT calculation of the stability and mobility of noble gas atoms in silicon. *Computational Materials Science*, 44(4) :1030 – 1033, 2009.
- [62] L. Pizzagalli, A. Charaf-Eddin, and S. Brochard. Numerical simulations and modeling of the stability of noble gas atoms in interaction with vacancies in silicon. *Computational Materials Science*, 95 :149 – 158, 2014.
- [63] L. Pizzagalli, M.-L. David, and A. Charaf-Eddin. Investigation of helium interstitials aggregation in silicon : Why bubbles formation by a self-trapping mechanism does not work. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 352 :152 – 155, 2015.
- [64] W. D. Wilson, C. L. Bisson, and M. I. Baskes. Self-trapping of helium in metals. *Phys. Rev. B*, 24 :5616–5624, 1981.
- [65] L. Pizzagalli, M.-L. David, and J. Dérès. Density functional theory calculations of helium clustering in mono, di, and hexa vacancy in silicon. *Physica Status Solidi (a)*, 214(7) :1700263, 2017.
- [66] G.W. Greenwood, A.J.E. Foreman, and D.E. Rimmer. The role of vacancies and dislocations in the nucleation and growth of gas bubbles in irradiated fissile material. *Journal of Nuclear Materials*, 1(4) :305 – 324, 1959.
- [67] M. Schwind and J. Ågren. A random walk approach to Ostwald ripening. *Acta Materialia*, 49(18) :3821 – 3828, 2001.
- [68] H. Bracht, E. E. Haller, and R. Clark-Phelps. Silicon self-diffusion in isotope heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :393–396, Jul 1998.
- [69] P. J. Goodhew and S. K. Tyler. Helium bubble behaviour in b. c. c. metals below 0.65Tm. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377(1769) :151–184, 1981.
- [70] E. E. Gruber. Calculated size distributions for gas bubble migration and coalescence in solids. *Journal of Applied Physics*, 38(1) :243–250, 1967.

-
- [71] F.A. Nichols. Kinetics of diffusional motion of pores in solids : A review. *Journal of Nuclear Materials*, 30(1) :143 – 165, 1969.
- [72] E. Ya. Mikhlin. Suppression of diffusion mobility of small gas bubbles in solids. *physica status solidi (a)*, 56(2) :763–768, 1979.
- [73] H. Schroeder and P.F.P. Fichtner. On the coarsening mechanisms of helium bubbles — Ostwald ripening versus migration and coalescence. *Journal of Nuclear Materials*, 179-181 :1007 – 1010, 1991.
- [74] L. M. Caspers, R. H. J. Fastenau, A. van Veen, and W. F. W. M. van Heugten. Mutation of vacancies to divacancies by helium trapping in molybdenum effect on the onset of percolation. *physica status solidi (a)*, 46(2) :541–546, 1978.
- [75] M. Dumont, G. Regula, M.-V. Coulet, M.-F. Beaufort, E. Ntsoenzok, and B. Pichaud. Growth and migration of nanocavities in He+ multi-implanted Si measured by in situ small-angle X-ray scattering. *Materials Science and Engineering : B*, 182 :45 – 51, 2014.
- [76] J. Grisolia, F. Cristiano, G. Ben Assayag, and A. Claverie. Kinetic aspects of the growth of platelets and voids in H implanted Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 178(1) :160 – 164, 2001.
- [77] M. A. Nguyen, M.-O. Ruault, and F. Fortuna. Formation and growth of nanocavities and cavities induced by He+ implantation in silicon. *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology*, 3(1) :015015, 2012.
- [78] J. Dérès, M.-L. David, K. Alix, C. Hébert, D. T. L. Alexander, and L. Pizzagalli. Properties of helium bubbles in covalent systems at the nanoscale : A combined numerical and experimental study. *Phys. Rev. B*, 96 :014110, 2017.
- [79] K. Alix, M.-L. David, J. Dérès, C. Hébert, and L. Pizzagalli. Evolution of the properties of helium nanobubbles during in situ annealing probed by spectrum imaging in the transmission electron microscope. *Phys. Rev. B*, 97 :104102, 2018.
- [80] R. L. Mills, D. H. Liebenberg, and J. C. Bronson. Equation of state and melting properties of ^4He from measurements to 20 kbar. *Phys. Rev. B*, 21 :5137–5148, 1980.
- [81] P. J. Kortbeek and J. A. Schouten. Equation of state of fluid helium to very high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 95(6) :4519–4524, 1991.
- [82] P. Vinet, J. R. Smith, J. Ferrante, and J. H. Rose. Temperature effects on the universal equation of state of solids. *Phys. Rev. B*, 35 :1945–1953, 1987.
- [83] J.R. Cost and K.Y. Chen. The number of gas atoms per bubble of inert gas in a solid. *Journal of Nuclear Materials*, 67(3) :265 – 272, 1977.
- [84] A. Caro, D. Schwen, J. Hetherly, and E. Martinez. The capillarity equation at the nanoscale : Gas bubbles in metals. *Acta Materialia*, 89 :14 – 21, 2015.

- [85] R. Li, W. Li, C. Zhang, P. Zhang, H. Fan, D. Liu, L. Vitos, and J. Zhao. He–vacancy interaction and multiple He trapping in small void of silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 457 :36 – 41, 2015.
- [86] Y. Abe, T. Tsuru, S. Shi, N. Oono, and S. Ukai. Effect of the dilation caused by helium bubbles on edge dislocation motion in α -iron : molecular dynamics simulation. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 53(10) :1528–1534, 2016.
- [87] J. Dérès, L. Proville, and M.-C. Marinica. Dislocation depinning from nano-sized irradiation defects in a bcc iron model. *Acta Materialia*, 99 :99 – 105, 2015.
- [88] A. Caro, D. Schwen, and E. Martinez. Structure of nanoscale gas bubbles in metals. *Applied Physics Letters*, 103(21) :213115, 2013.
- [89] V. Badjeck. *Electron spectro-microscopy study of damage free and He implanted ODS steels*. PhD thesis, Université de Paris Saclay, 2016.
- [90] T. Jourdan and J.-P. Crocombette. A variable-gap model for calculating free energies of helium bubbles in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 418(1) :98 – 105, 2011.
- [91] T. Jourdan, G. Bencteux, and G. Adjanor. Efficient simulation of kinetics of radiation induced defects : A cluster dynamics approach. *Journal of Nuclear Materials*, 444(1) :298 – 313, 2014.
- [92] D. Brimbal, L. Fournier, and A. Barbu. Cluster dynamics modeling of the effect of high dose irradiation and helium on the microstructure of austenitic stainless steels. *Journal of Nuclear Materials*, 468 :124 – 139, 2016.
- [93] J.-P. Pinceaux, J.-P. Maury, and J.-M. Besson. Solidification of helium, at room temperature under high pressure. *J. Physique Lett.*, 40(13) :307–308, 1979.
- [94] S. Maji, A. Singh, and P.M.G. Nambissan. Solid phase transition of overpressurised helium bubbles seen from positron annihilation studies. *Physics Letters A*, 281(1) :76 – 82, 2001.
- [95] W.G. Wolfer, B.B. Glasgow, M.F. Wehner, and H. Trinkaus. Helium equation of state for small cavities : Recent developments. *Journal of Nuclear Materials*, 122(1) :565 – 570, 1984.
- [96] L Koči, R Ahuja, A B Belonoshko, and B Johansson. Study of the high-pressure helium phase diagram using molecular dynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(1) :016206, 2007.
- [97] W.L. Vos, M.G.E. van Hinsberg, and J.A. Schouten. High-pressure triple point in helium : The melting line of helium up to 240 kbar. *Phys. Rev. B*, 42 :6106–6109, 1990.
- [98] F. Simon and G. Glatzel. Bemerkungen zur schmelzdruckkurve. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 178(1) :309–316, 1929.

- [99] A. Driessen, E. van der Poll, and Isaac F. Silvera. Equation of state of solid ^4He . *Phys. Rev. B*, 33 :3269–3288, 1986.
- [100] Vladimir V. Kechin. Melting curve equations at high pressure. *Phys. Rev. B*, 65 :052102, 2001.
- [101] F. Datchi, P. Loubeyre, and R. LeToullec. Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H_2O), and hydrogen (H_2). *Phys. Rev. B*, 61 :6535–6546, 2000.
- [102] D. Santamaría-Pérez, G. D. Mukherjee, B. Schwager, and R. Boehler. High-pressure melting curve of helium and neon : Deviations from corresponding states theory. *Phys. Rev. B*, 81 :214101, 2010.
- [103] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbsch. Structural relaxation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :170201, 2006.
- [104] William G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [105] Murray S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29 :6443–6453, 1984.
- [106] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31(8) :5262, 1985.
- [107] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 38(14) :9902, 1988.
- [108] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B*, 46(5) :2727, 1992.
- [109] S. K. Estreicher, J. Weber, A. Derecskei-Kovacs, and D. S. Marynick. Noble-gas-related defects in Si and the origin of the 1018 meV photoluminescence line. *Phys. Rev. B*, 55 :5037–5044, 1997.
- [110] K. T. Tang and J. P. Toennies. The van der waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn. *The Journal of Chemical Physics*, 118(11) :4976–4983, 2003.
- [111] D.E. Beck. A new interatomic potential function for helium. *Molecular Physics*, 14(4) :311–315, 1968.
- [112] K. Morishita, R. Sugano, and B.D. Wirth. MD and KMC modeling of the growth and shrinkage mechanisms of helium–vacancy clusters in Fe. *Journal of Nuclear Materials*, 323(2) :243 – 250, 2003.
- [113] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1) :1 – 19, 1995.

- [114] Y. Okada and Y. Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *Journal of Applied Physics*, 56(2) :314–320, 1984.
- [115] A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1) :015012, 2010.
- [116] Daniel Faken and Hannes Jónsson. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics. *Computational Materials Science*, 2(2) :279 – 286, 1994.
- [117] A. Stukowski and K. Albe. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(8) :085001, 2010.
- [118] F. Ziegler, J. B. Biersack, and U. Littmark. The stopping range of ions in solids, 1985.
- [119] L. J. Munro and D. J. Wales. Defect migration in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 59 :3969–3980, Feb 1999.
- [120] D. Caliste and P. Pochet. Vacancy-assisted diffusion in silicon : A three-temperature-regime model. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :135901, 2006.
- [121] L. Pizzagalli and A. Charaf-Eddin. Migration of noble gas atoms in interaction with vacancies in silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 30(8) :085022, 2015.
- [122] A. Hallén, N. Keskitalo, L. Josyula, and B.G. Svensson. Migration energy for the silicon self-interstitial. *Journal of Applied Physics*, 86(1) :214–216, 1999.
- [123] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 60 :13520–13533, 1999.
- [124] G.F. Cerofolini, G. Calzolari, F. Corni, C. Nobili, G. Ottaviani, and R. Tonini. Ultradense gas bubbles in hydrogen- or helium-implanted (or coimplanted) silicon. *Materials Science and Engineering : B*, 71(1) :196 – 202, 2000.
- [125] L. Pizzagalli. Communication privée.
- [126] A. B. Belonoshko. Molecular dynamics of MgSiO₃ perovskite at high pressures : Equation of state, structure, and melting transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(19) :4039 – 4047, 1994.
- [127] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson. Equilibrium shape of Si. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :1643–1646, Mar 1993.
- [128] C. J. Ortiz, P. Pichler, T. Fühner, F. Cristiano, B. Colombeau, N. E. B. Cowern, and A. Claverie. A physically based model for the spatial and temporal evolution of self-interstitial agglomerates in ion-implanted silicon. *Journal of Applied Physics*, 96(9) :4866–4877, 2004.

- [129] N. Soneda and T. Diaz de la Rubia. Defect production, annealing kinetics and damage evolution in α -Fe : An atomic-scale computer simulation. *Philosophical Magazine A*, 78(5) :995–1019, 1998.
- [130] B. Christiaen. *Modélisation multi-échelle de la déformation d’alliage de zirconium sous irradiation*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2018.
- [131] S. Lee and G. S. Hwang. Theoretical determination of stable fourfold coordinated vacancy clusters in silicon. *Phys. Rev. B*, 78 :125310, Sep 2008.
- [132] M.-L. David. *Défauts induits par implantation d’ions légers ou irradiation électronique dans les semi-conducteurs à base silicium*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2003.
- [133] K. S. Jones, S. Prussin, and E. R. Weber. A systematic analysis of defects in ion-implanted silicon. *Applied Physics A*, 45(1) :1–34, Jan 1988.
- [134] H. Xie, N. Gao, K. Xu, G.-H. Lu, T. Yu, and F. Yin. A new loop-punching mechanism for helium bubble growth in tungsten. *Acta Materialia*, 141 :10 – 17, 2017.
- [135] J. L. Hastings, S. K. Estreicher, and P. A. Fedders. Vacancy aggregates in silicon. *Phys. Rev. B*, 56 :10215–10220, 1997.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude des bulles d'hélium dans le silicium. Dans un premier temps, des simulations atomistiques de type dynamique moléculaire (DM) ont été réalisées afin d'étudier les propriétés physiques d'une bulle nanométrique : densité et pression d'hélium en fonction du diamètre de la bulle et de la quantité d'hélium initialement introduite dans la bulle. Nos calculs ont montré que la déformation plastique de la matrice ne permettait pas de dépasser une valeur de densité d'hélium nettement inférieure aux résultats expérimentaux. En modélisant un système plus réaliste, un excellent accord avec les mesures expérimentales a été retrouvé. Nous avons aussi montré que le choix du potentiel interatomique était capital afin de modéliser des bulles sous fortes pressions. En outre, nos résultats ont montré que la loi de Laplace-Young n'était pas adaptée pour prédire la pression dans les bulles d'hélium dans du silicium. Enfin, l'étude de l'état de l'hélium dans la bulle indique que l'hélium peut être sous forme solide à 300 K, du fait des pressions élevées. Dans un second temps, une approche de type dynamique d'amas (DA) a été employée afin de comprendre les premiers stades d'évolution des bulles. Nous avons construit un modèle applicable à la DA à l'aide d'un grand nombre de calculs DM. Une étude paramétrique a ensuite été réalisée. Ceci nous a permis d'étudier les mécanismes de croissance des bulles, en prenant en compte l'influence de l'hélium et la présence ou non d'une source continue de défauts.

Mots clés : dynamique moléculaire, dynamique d'amas, bulles, hélium, silicium, implantation

Abstract

This thesis is devoted to the study of helium bubbles in silicon. First, molecular dynamics (MD) simulations were performed in order to study the physical properties of a nanobubble : helium density and pressure as a function of the bubble diameter and of the initial helium quantity introduced in the bubble. A maximum value of the helium density in the bubble is reached due to the plastic deformation of the matrix ; this value is significantly lower than the experimental results. By modelling a more realistic system, an excellent agreement with the experimental measurements is found. Moreover, the choice of the interatomic potential is essential to model the properties of bubbles under high pressure. Further, the Laplace-Young law is not appropriate to predict the pressure in helium bubbles in silicon. In addition, the investigation of the helium configuration in the bubble indicates that helium can be in the solid state at 300 K. In a second part, a cluster dynamics (CD) approach was employed to understand the early stages of bubble evolution. A helium in silicon interaction model to be used in CD was built by means of a large number of MD calculations. A parametric study was then performed taking into account the influence of helium and the presence or not of a continuous source of defects and allowing for the study of the mechanisms of bubble growth.

Keywords: molecular dynamics, cluster dynamics, bubbles, helium, silicon, implantation