



HAL
open science

Précipitation du bore dans le silicium : expérience, méthodologie et modélisation

Thomas Philippe

► **To cite this version:**

Thomas Philippe. Précipitation du bore dans le silicium : expérience, méthodologie et modélisation. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2011. Français. NNT : . tel-00648694

HAL Id: tel-00648694

<https://theses.hal.science/tel-00648694>

Submitted on 6 Dec 2011

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.

UNIVERSITÉ DE ROUEN
U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES



N° attribué par la bibliothèque

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Discipline : Physique – Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 4 octobre 2011 par

Thomas PHILIPPE

Directeur de Thèse : Didier BLAVETTE

Encadrant : Sébastien DUGUAY

PRÉCIPITATION DU BORE DANS LE SILICIUM : EXPÉRIENCE,
MÉTHODOLOGIE ET MODÉLISATION

Membres du Jury :

M. Dominique MANGELINCK	Directeur de Recherche CNRS – IM2NP Marseille	Rapporteur
M. Michel PEREZ	Professeur des Universités – INSA Lyon	Rapporteur
M. Daniel MATHIOT	Professeur des Universités – INESS Strasbourg	Examineur
M. Frédéric SOISSON	Docteur – CEA Saclay	Examineur
M. Sébastien DUGUAY	Maitre de Conférences – Université de Rouen	
M. Didier BLAVETTE	Professeur des Universités – Université de Rouen	
M. Jérôme MARCON	Maitre de Conférences – Université de Rouen	

Remerciements

Je remercie particulièrement mon encadrant Sébastien Duguay et mon directeur de thèse Didier Blavette. En effet, tout ce qui a été pensé dans ce travail résulte d'interactions incessantes avec ces chercheurs, facilitées par leur accompagnement permanent. Chercher à leur côté fut un réel plaisir. C'est finalement une vocation qu'ils m'ont transmise. Merci pour leur soutien et pour m'avoir fait confiance en me laissant une grande liberté dans mes recherches.

Mes remerciements vont aussi à Daniel Mathiot, Fuccio Cristiano et Jérôme Marcon avec qui j'ai interagi sur des sujets diverses. J'ai bénéficié de leur expertise dans des domaines variés.

Je souhaite remercier également les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

J'ai enfin une pensée particulière pour l'équipe des doctorants dans son ensemble que je quitte avec une grande nostalgie.

Sommaire

Introduction.....	1
I. Redistribution du B dans le Si fortement dopé : mécanismes, apports de la sonde atomique.....	3
1. Défauts d'implantation.....	4
a. Défauts ponctuels.....	4
b. Défauts étendus.....	4
2. Diffusion et interactions avec les défauts d'implantation.....	6
a. Diffusion transitoire et accélérée du bore.....	6
b. Agglomérats mixtes bore/auto-interstitiels (BIC's).....	7
3. Précipitation du B dans le Si.....	8
a. Diagramme de phase Si-B.....	8
b. Phase SiB ₃	9
c. Solubilité limite.....	10
4. Etat de l'art des observations expérimentales des BIC's et des précipités mixtes B-Si.....	11
Références.....	15
II. Germination non classique.....	17
1. Théorie de Gibbs généralisée.....	18
a. Détermination du point selle.....	19
b. Chemin d'énergie minimale.....	24
2. Chemin d'énergie minimale dans la théorie de la germination de Cahn et Hilliard.....	28
3. Application au système Si-B.....	34
Références.....	39
III. Statistiques de distribution des atomes et mise en amas.....	40
1. La sonde atomique tomographique.....	40
2. Distribution de distances au k ^{ième} voisin.....	42
3. Distance moyenne au premier voisin comme mesure du hasard.....	45
4. Estimation de la composition des phases.....	49
a. Méthode 1NN.....	49
b. Généralisation au k ^{ième} voisin pour un système multiphasé.....	63
c. Fonction de corrélation de paires d'une assemblée mono-disperse de précipités.....	64
5. Pavage de Delaunay dans l'identification des précipités enrichis en solutés.....	69
Références.....	73
IV. Etude expérimentale de la redistribution du B dans le Si implanté.....	75
1. Effet du carbone sur la redistribution du B dans le Si implanté BF ₂	75
2. Mise en évidence d'atmosphères de Cottrell dans le Si implanté B.....	80
Références.....	87
V. Modélisation du couplage diffusion/précipitation du bore dans le Si fortement implanté.....	88
1. Modèle.....	88
2. Expériences numériques.....	92
Références.....	95
Conclusion.....	96
Annexe 1 : La méthode des cordes.....	98
Annexe 2 : Production scientifique.....	100

Introduction

Les dimensions caractéristiques des circuits intégrés diminuent sans cesse depuis leur invention. Par exemple, la miniaturisation des transistors MOS a conduit à un amincissement considérable des jonctions P⁺/N. La taille critique des technologies CMOS atteint désormais la trentaine de nanomètres. Dans les jonctions ultraminces, il est nécessaire d'augmenter le niveau de dopage afin de préserver une bonne conductivité électrique. Ceci peut toutefois avoir des conséquences sur la microstructure et provoquer des transformations de phases susceptibles de dégrader les propriétés électriques des nano-composants à cause de la désactivation partielle des dopants.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique associée la redistribution du bore dans le silicium fortement implanté.

Nous commencerons par présenter succinctement les éléments clefs intervenant dans la redistribution des dopants à savoir les défauts d'implantation et leur évolution, les interactions entre les dopants et les défauts d'implantation et la précipitation. Nous expliciterons notamment les liens entre la diffusion et les défauts d'implantation. Nous traiterons ensuite la précipitation de la phase SiB₃, prédite par le diagramme de phase SiB. Enfin, nous ferons un état de l'art des résultats expérimentaux et présenterons les interrogations qui ont motivé ce travail de thèse.

Nous explorerons ensuite les théories de la germination cohérente afin d'expliquer la formation de germes dilués et diffus dans les premiers stades de la précipitation. Nous décrirons notamment notre contribution au développement d'une théorie de germination cohérente dans les solides qui repose sur la recherche d'un point selle dans la surface décrite par l'énergie libre associée à la transformation dans l'espace des phases (ou configurations). Nous déterminerons le chemin d'énergie minimale qui relie l'état initial (métastable dans le domaine de germination-croissance) correspondant à la solution solide sursaturée et l'état final (démixtion, coexistence des deux phases). Le chemin d'énergie minimale rend compte de la trajectoire la plus probable suivie par le germe, ce qui détermine ses propriétés pendant la germination. De plus, nous donnerons le comportement général des germes sur la surface d'énergie libre dans la théorie des interfaces diffuses de Cahn et Hilliard. Nous comparerons les prédictions théoriques aux observations expérimentales pour le système SiB.

Un autre défi de ce travail de thèse est de se donner les moyens statistiques de détecter les germes des premiers stades de la précipitation en étant capable de discerner une distribution

non aléatoire des atomes de soluté en sonde atomique tomographique, et de déterminer si elle un sens. Un deuxième enjeu est d'estimer la composition des phases en présence par le biais d'outils statistiques. Enfin, nous présenterons un nouvel algorithme d'identification d'amas construit également sur une distribution statistique.

Nous étudierons ensuite la redistribution du bore dans le silicium fortement implanté à l'échelle atomique. Précisément, nous avons choisi d'étudier l'effet de la co-implantation bore-carbone. L'autre aspect de ce travail expérimental concernera l'évolution cinétique de la redistribution du bore sur les défauts d'implantation.

Dans le dernier chapitre, nous aborderons le problème de la modélisation de la redistribution du bore dans le silicium sursaturé en considérant la diffusion et la précipitation homogène. Les premières expériences numériques seront présentées.

La conclusion reprendra les principaux apports de ce travail, les questions auxquelles il a répondu et celles qu'il suscite.

I. Redistribution du B dans le Si fortement dopé : mécanismes, apports de la sonde atomique

Les densités de porteurs libres dans le silicium intrinsèque sont de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} à 300K. Il est donc nécessaire, afin d'augmenter la conductivité, d'introduire des impuretés, les dopants. L'ajout d'une impureté introduit un niveau d'énergie dans la bande interdite. On définit deux types de dopage : p et n.

Le dopage p introduit un niveau accepteur proche de la bande de valence. Un électron de la bande de valence comble cet état inoccupé et il laisse un « trou ». On parle de conduction par « trous ». Le dopage n introduit un niveau d'énergie dans la bande interdite proche de la bande de conduction. L'électron supplémentaire du donneur (l'impureté) migre alors vers la bande de conduction. On parle de conduction par électrons libres. Les jonctions P/N sont formés de zones dopées p (l'impureté est un accepteur) mises en contact avec des zones dopées n (donneur). Le dopage est donc un élément clef dans la fabrication des composants électroniques. Pour doper le silicium (IV) les impuretés dopantes les plus utilisées en microélectronique sont le phosphore et l'arsenic (colonne V, donneurs) et le bore (colonne III, accepteurs).

Le fonctionnement des composants électroniques dépend en grande partie de la redistribution des dopants dans le matériau implanté. Après implantation ionique, un recuit thermique permet de restaurer la cristallinité du réseau et d'activer les dopants en les plaçant sur les sites substitutionnels. La diffusion thermique modifie le profil d'implantation. Comme les défauts ponctuels servent de véhicule à la diffusion, la grande quantité de défauts ponctuels créée par l'implantation ionique peut donc fortement accélérer ou modifier la diffusion des dopants. D'autre part, des interactions avec les défauts d'implantation peuvent affecter la redistribution des dopants.

Dans les zones où la concentration en dopant dépasse la limite de solubilité (solution solide sursaturée), des phénomènes de démixtion peuvent apparaître ce qui complique le contrôle de la répartition des dopants. Le but de ce premier chapitre n'est pas de revenir sur la physique des semi-conducteurs ou sur la théorie atomique de la diffusion mais de présenter succinctement les éléments clefs intervenant dans la redistribution des dopants : les défauts d'implantation et leur évolution, les interactions entre dopants et défauts d'implantation et la précipitation. Précisément, dans le système silicium-bore, les liens entre la diffusion et les

défauts d'implantation seront explicités. Nous présenterons la phase précipitée attendue à partir du diagramme de phase Si-B. Enfin, nous ferons un état de l'art des résultats expérimentaux et présenterons les interrogations qui ont motivé ce travail de thèse.

1. Défauts d'implantation

L'implantation ionique crée une grande quantité de défauts dans le silicium cristallin. Deux types de défauts sont distingués : les défauts ponctuels et étendus. Ils seront succinctement décrits.

a. Défauts ponctuels

On distingue deux défauts ponctuels dans les structures cristallines : la lacune et l'auto-interstitiel. La lacune est un atome manquant sur une position substitutionnelle du réseau cristallin. L'auto-interstitiel est défini comme un atome de Si se trouvant sur un interstice de la structure diamant. Il existe aussi des défauts non intentionnels qui sont présents dans le silicium pur. Il s'agit d'impuretés en position interstitielle ou substitutionnelle. Les défauts peuvent se combiner, on observe alors des bi-lacunes ainsi que des paires lacune/impureté en site substitutionnel. La Figure 1 illustre les différents types de défauts ponctuels. Pendant le recuit d'activation qui suit l'implantation ionique, les défauts ponctuels diffusent et peuvent se regrouper pour former des défauts structuraux. Dans le Si, les défauts étendus sont constitués d'auto-interstitiels. Ils peuvent enfin se recombinaisonner (lacune-interstitiel).

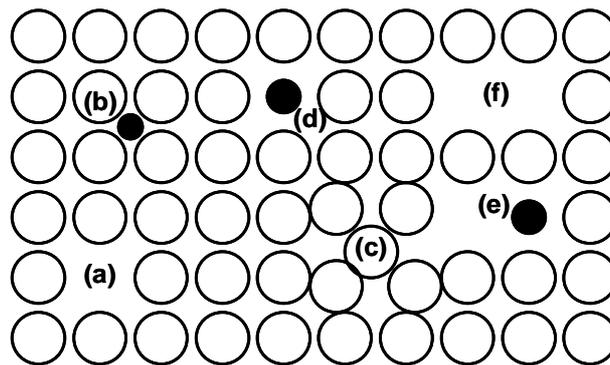


Figure 1 a) Lacune, b) impureté interstitielle, c) auto-interstitiel, d) impureté substitutionnelle, e) paire lacune/impureté en substitutionnelle et f) bi-lacune.

b. Défauts étendus

Les défauts sont dits étendus quand ils ne sont pas ponctuels. Ils sont divisés en trois catégories : les amas d'auto-interstitiels, les défauts {113} et les boucles de dislocations

(Figure 2). Tous sont constitués d'auto-interstitiels. Les amas d'auto-interstitiels (I) se présentent sous la forme d'agglomérats de n interstitiels (I_n). En raison de leur petite taille, la mise en évidence expérimentale de telles structures est difficile. Il semble que I_2 et I_4 sont les plus stables [Cowern 1999]. Les calculs ab-initio ont confirmé ces hypothèses [Coomer 2001, Kim 1999].

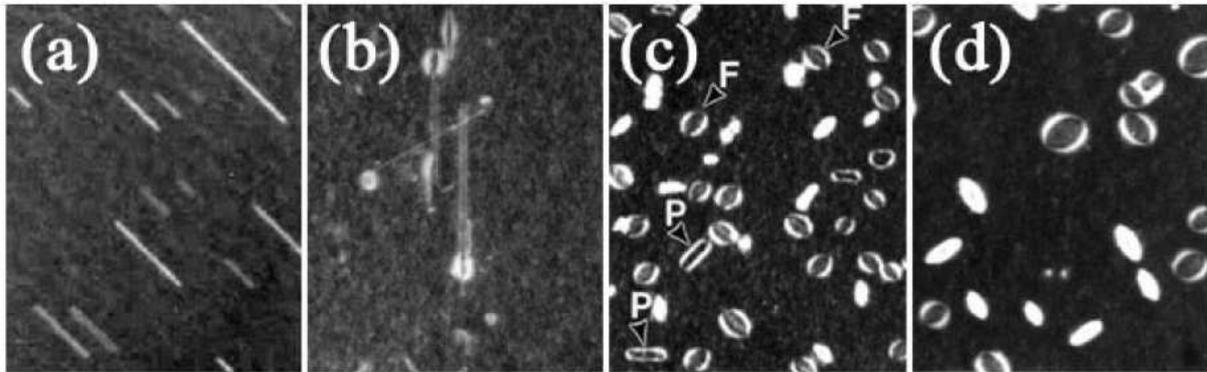


Figure 2 Images TEM [Cristiano 2004] des différents défauts étendus dans le silicium. (a) Défauts {113}, (b) transformation des {113} en boucles de dislocations, (c) boucles de dislocations parfaites P et fautées F, (d) boucles de dislocations fautées.

Les défauts {113} sont définis comme étant une chaîne d'auto-interstitiels insérée en faute d'empilement dans la direction $\langle 110 \rangle$ arrangée périodiquement entre deux plans {113} [Matthews 1973]. Dans le silicium implanté, ils ont la morphologie de bâtonnets. Certains auteurs affirment néanmoins que les défauts {113} possèdent une géométrie planaire et perçoivent ces défauts comme étant des chaînes d'interstitiels s'arrangeant de manière quasi périodique dans la direction $\langle 332 \rangle$ [Takeda 1991]. Il est communément admis que les défauts {113} se transforment en boucles de dislocations dans certaines conditions de recuit selon un mécanisme de maturation d'Ostwald.

Il existe deux types de boucles de dislocations : fautées et parfaites. Les boucles fautées circulaires {111} sont formées de portions bicouches de plan {111} qui s'insèrent dans le cristal en position fautée et avec un vecteur de déplacement $b = a/3 \langle 111 \rangle$ qui n'est pas un vecteur de translation du réseau (a est le paramètre de maille). Les boucles parfaites {111} allongées sont de forme pseudo-hexagonale et contenues dans des plans proches {111}. Le vecteur de déplacement ($b = a/2 \langle 101 \rangle$) est un vecteur de translation du réseau.

Il a été montré que les défauts étendus pouvaient obéir à la maturation d'Ostwald [Ostwald 1901]. Pour des raisons de minimisation de l'énergie de surface, les boucles de dislocations grossissent au détriment des amas d'interstitiels (I_n) et des défauts {113} [Claverie 1999,

Bonafos 1996]. Les auto-interstitiels s'échangent entre les différents défauts mais leur nombre reste constant. La croissance conservative en interstitiels est typique de la maturation d'Ostwald.

Les défauts étendus peuvent être localisés, selon les conditions d'implantation, à l'interface amorphe/cristal (les défauts dits « end of range ») ou dans la région du pic d'implantation. Ils peuvent interagir avec les dopants, ce qui modifie leur redistribution.

2. Diffusion et interactions avec les défauts d'implantation

Parmi les mécanismes susceptibles de modifier la distribution du bore et par conséquent le profil des dopants, on peut citer la diffusion transitoire et accélérée du bore, appelée couramment « TED », et la formation d'agglomérats mixtes bore/auto-interstitiel de silicium : les « BIC's » (pour « Boron Interstitial Cluster's »).

a. Diffusion transitoire et accélérée du bore

La diffusion transitoire et accélérée du bore dans le silicium est un phénomène anormal par rapport à la diffusion classique (thermiquement activée). La TED a un impact néfaste sur la position de la jonction. Il a été montré (Figure 3) que ce phénomène est transitoire [Michel 1987].

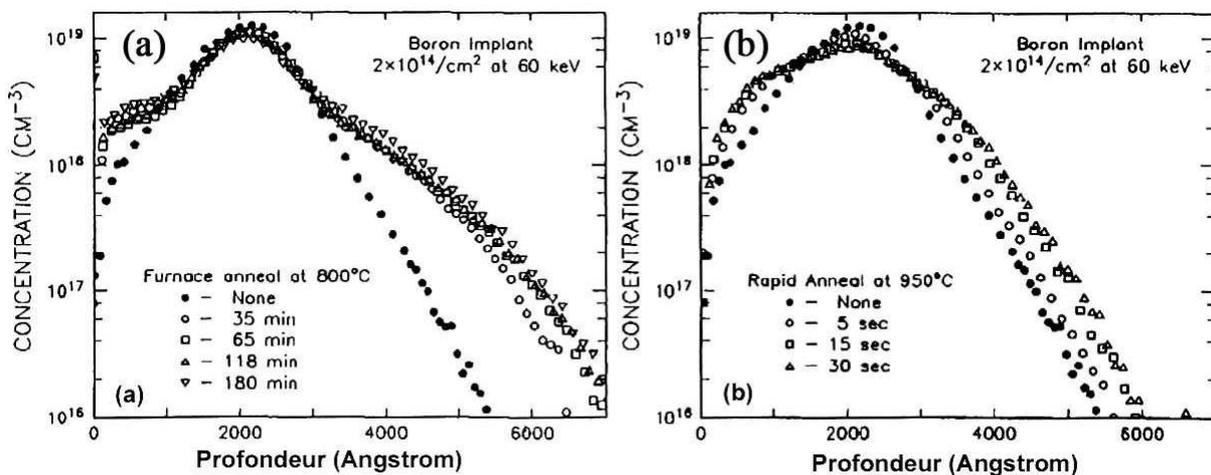


Figure 3 Profils SIMS de bore obtenus après recuit classique à 800°C (a) et RTA à 950°C [Michel 1987] (b). L'accélération de la diffusion est moins prononcée à 950°C qu'à 800°C. On remarque également que l'accélération de la diffusion diminue avec le temps de recuit, on parle à juste titre de diffusion transitoire.

Les profils SIMS de bore, obtenus après recuit classique à 800°C (Figure 3a) et RTA à 950°C (Figure 3b), montrent que l'accélération de la diffusion diminue avec le temps de recuit, on parle à juste titre de diffusion transitoire. L'interstitiel sert de véhicule à la diffusion du bore

(mécanisme « kick-out »). Ainsi, les défauts étendus, qui sont des sources d'auto-interstitiels, peuvent contribuer largement au phénomène [Claverie 1999].

Le rôle des défauts d'implantation dans la TED a été démontré par Cowern et al. [Cowern 2000]. Trois structures réalisées par épitaxie contiennent une fine couche de bore substitutionnel à une profondeur sous la surface de 200 nm. Le premier échantillon sert de témoin, le deuxième est recuit à 810°C pendant 15 min et le troisième est soumis à une implantation d'ions Si⁺ pour générer des défauts étendus avant de subir le même recuit. Il a été montré (Figure 4) que la diffusion du bore est très peu accélérée (courbe bleue) en l'absence des défauts d'implantation. En présence des défauts étendus, la TED est très marquée (courbe verte).

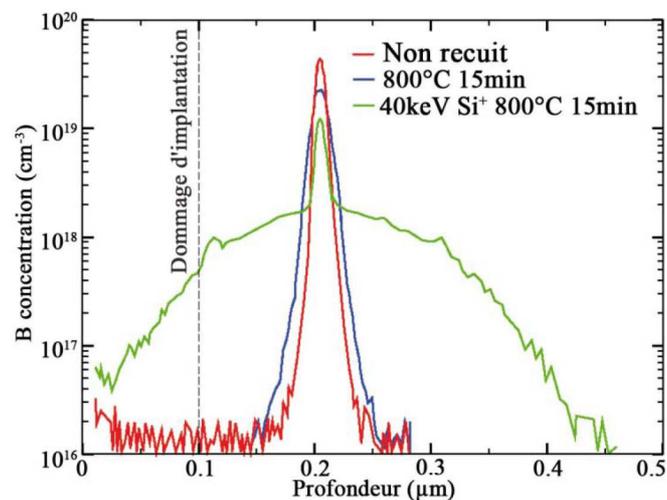


Figure 4 Couche mince enterrée de bore recuit à 810°C (15 min) avec ou sans implantation de silicium [Cowern 2000]. Les défauts (dommage d'implantation) générés par l'implantation de silicium sont des réservoirs à interstitiels. La TED est beaucoup plus marquée en présence des défauts d'implantation.

La dissolution des défauts {113} et des boucles de dislocations intervient de manière simultanée avec l'accélération de la diffusion du bore [Eaglesham 1994, Bonafos 1997]. Par un phénomène de couplage de flux, le bore interagit avec le flux d'interstitiels libérés lors de la dissolution des défauts étendus, ce qui accentue la TED.

Un autre type d'interaction vient immobiliser les dopants : la formation des amas mixtes bore/auto-interstitiel.

b. Agglomérats mixtes bore/auto-interstitiels (BIC's)

Les agglomérats mixtes bore/auto-interstitiels ont été conjecturés pour expliquer des épaulements sur les profils de diffusion des dopants [Hofker 1973, Michel 1987] et leur

désactivation partielle [Cowern 1989, Cowern 1990]. On les voit comme des amas mixtes contenant quelques atomes de bore et quelques auto-interstitiels se formant dans les zones sursaturées en interstitiels de silicium et à des concentrations en bore inférieures à la limite de solubilité [Hofker 1973].

Leur petite taille fait qu'il a été très difficile de les observer expérimentalement. Nous reviendrons sur les observations expérimentales à la fin de ce chapitre. Néanmoins, les configurations possibles des BIC's ont été déterminées à partir du calcul des énergies de formation et ont fait l'objet de travaux de simulation ab-initio [Luo 1998]. Des structures plus ou moins stables (BI_2 ...) ont été établies mais n'ont pas été confirmées expérimentalement.

Il a été démontré expérimentalement que la présence des BIC's influence la diffusion du bore [Stolk 1997, Solmi 2000], des modèles de diffusion ont donc été développés pour prendre en compte la cinétique (formation et dissolution) des BIC's et reproduire les profils de diffusion expérimentaux [Pelaz 1997, Uematsu 1998] sur la base des modèles classiques de diffusion [Mathiot 1984, Solmi 1991].

Si les modèles reproduisent parfaitement les profils expérimentaux, ils ne confirment en rien l'existence des BIC's sous leur forme présumée.

3. Précipitation du B dans le Si

Les procédures standards de fabrication des jonctions ultra-minces font que les concentrations en bore peuvent dépasser la limite de solubilité dans le silicium. Quand le Si est fortement dopé, certaines zones du profil d'implantation sont donc sursaturées en bore. Le recuit thermique de restauration du cristal et d'activation des dopants peut engendrer un phénomène de précipitation du bore dans les régions fortement implantées.

Nous souhaitons faire une différence entre la précipitation homogène du bore, la formation des BIC's et la décoration par le bore des défauts étendus (atmosphères de Cottrell).

a. Diagramme de phase Si-B

Le diagramme de phase Si-B est donné Figure 5 [Gale 2004]. Pour les températures de recuit fréquemment utilisées (500-1300 K) et pour des concentrations en bore supérieures à la limite de solubilité (très faible dans le silicium), la phase SiB_3 précipite.

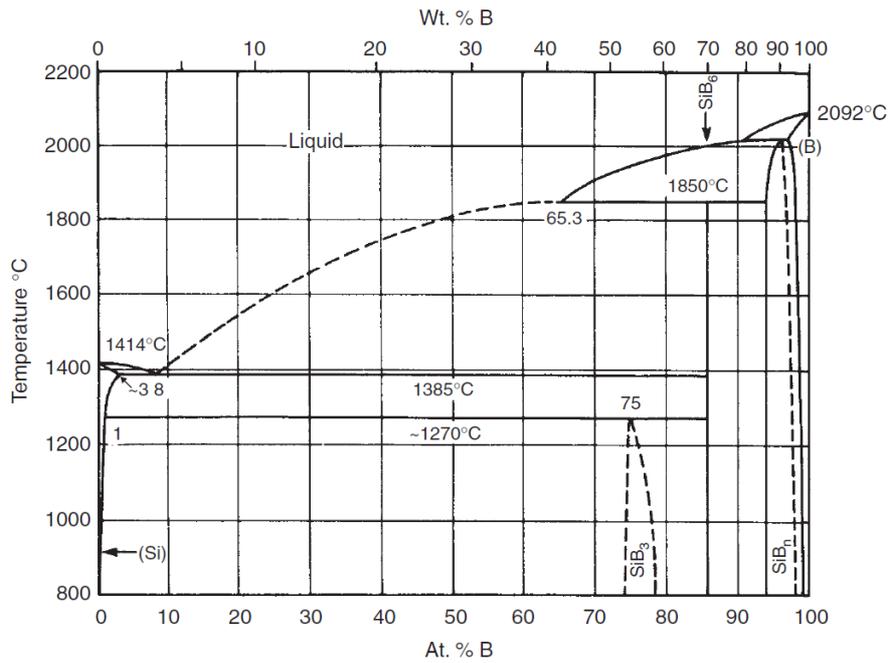


Figure 5 Diagramme de phase Si-B [Gale 2004].

La phase SiB₃ est à priori métastable et précéderait la formation de la phase SiB₆ [Gale 2004].

b. Phase SiB₃

La structure de la phase SiB₃ est représentée Figure 6.

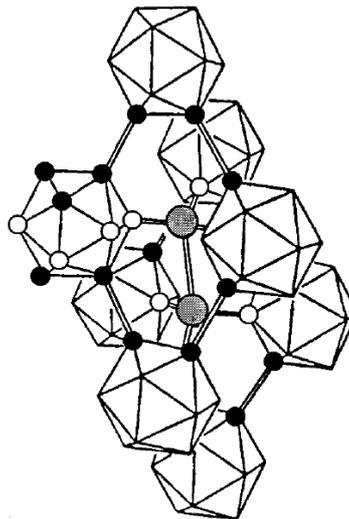


Figure 6 Structure SiB₃ [Aselage 1998]. Six atomes (●) de chaque icosaèdre sont liés aux atomes d'icosaèdres voisins pour former des anneaux triangulaires. Six autres atomes forment des chaînes hexagonales déformées. Les deux atomes placés au centre de la diagonale de la maille sont liés aux atomes (○) et ne sont pas des sommets d'icosaèdre.

La maille est rhomboédrique et contient plusieurs icosaèdres. Six atomes (●, voir Figure 6) de chaque icosaèdre sont liés aux atomes d'icosaèdres voisins pour former des anneaux triangulaires. Six autres atomes forment des chaînes hexagonales déformées. Les deux atomes placés au centre de la diagonale de la maille sont liés aux atomes (○) et ne sont pas des sommets d'icosaèdre.

c. Solubilité limite

Par définition, la limite de solubilité est la concentration à partir de laquelle les atomes de soluté vont précipiter pour former une seconde phase. Pour une concentration en soluté inférieure à la limite de solubilité, les solutés sont incorporés en solution solide (une seule phase). Pour une concentration supérieure, une seconde phase peut précipiter.

La Figure 7 regroupe les valeurs expérimentales de la limite de solubilité du bore dans le silicium en fonction de la température [Pichler 2004]. La limite de solubilité (c_α) du bore dans le silicium est telle que :

$$c_\alpha = 9,25 \cdot 10^{22} e^{\frac{-0.73eV}{k_B T}} \quad (I)$$

avec k_B la constante de Boltzmann et T la température.

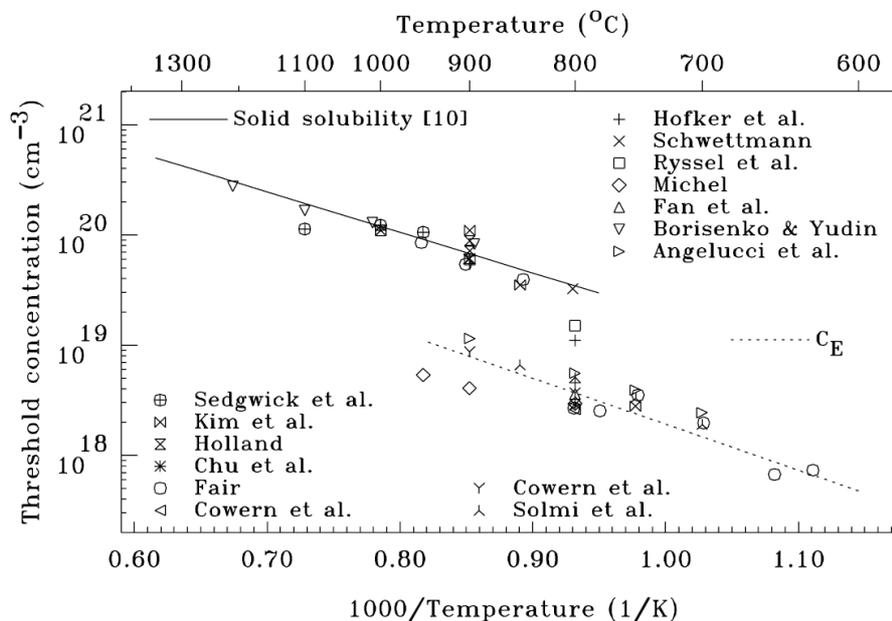


Figure 7 Compilation des différentes valeurs de solubilité limite du bore dans le silicium et des niveaux d'activation C_E en fonction des températures de recuit [Pichler 2004].

On peut définir une deuxième limite c_E à basse température ($T < 800^\circ\text{C}$) appelée généralement solubilité « électrique » (Figure 7) :

$$c_E = 2,82 \cdot 10^{22} e^{-\frac{0,827 \text{ eV}}{k_B T}} \quad (2)$$

c_E est la concentration maximale limite au-delà de laquelle le bore n'est plus électriquement actif.

D'après les travaux expérimentaux [Pichler 2004], c'est la formation d'amas mixtes bore/auto-interstitiels (les BIC's) qui explique la désactivation et l'immobilisation du bore. A hautes températures, les BIC's ne sont pas stables. On comprend cela si on considère que les BIC's sont une forme d'ordre à courte distance (OCD). En effet, on sait que l'OCD décroît avec la température (effet entropique). c_E augmente avec le temps de recuit thermique [Hofker 1973, Cowern 1990, Solmi 1991] à cause de la dissolution des BIC's (par élimination des I au cours du recuit qui les stabilisent).

Cette interprétation pose plusieurs questions : pourquoi faut-il une concentration minimale (c_E) pour former ces BIC's, sources de la désactivation électrique ? Autrement dit, quelle est la signification de la limite de solubilité « électrique » ? De plus, les BIC's peuvent-ils cohabiter avec les nano-précipités formés quand la concentration est supérieure à la limite de solubilité thermodynamique (c_a) ?

4. Etat de l'art des observations expérimentales des BIC's et des précipités mixtes B-Si

La première observation directe de BIC's provient d'une analyse en microscopie haute résolution [Cristiano 2003]. Les échantillons de Si sont fortement dopés en bore ($10^{15} /\text{cm}^2$), implantés à basse énergie (500 eV) et recuits à 650°C . Il a été découvert que les BIC's pouvaient contenir beaucoup plus d'atomes (B et Si) que l'on ne le pensait jusqu'à présent, jusqu'à une centaine (Figure 8). Les BIC's apparaissent comme étant des petites boucles de dislocations allongées dans les plans $\{100\}$ de vecteur de Burgers $b=1/3(001)$ [Cristiano 2006], ce qui les différencie des amas d'auto-interstitiels ($b=1/2(001)$).

Dans les mêmes conditions expérimentales (fortes doses, $10^{15} /\text{cm}^2$ et basse énergie, 500 eV) et en utilisant les mêmes techniques de microscopie à haute résolution et de champ sombre à faisceau faible, il a été confirmé que les BIC's (ou les objets identifiés comme tels) pouvaient contenir plusieurs centaines d'atomes. Ils ont été identifiés à des plaquettes parallèles au plan (100) qui obéissent à la maturation d'Ostwald [Cherkashin 2005].

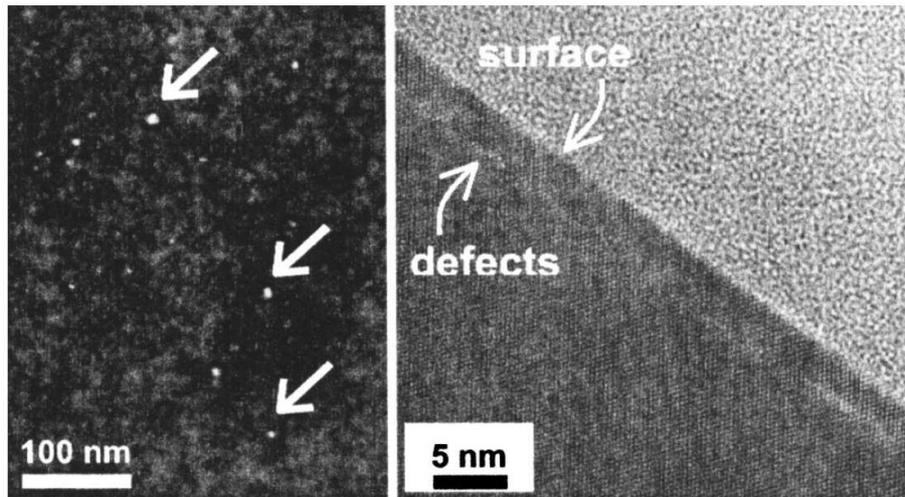


Figure 8 Vue plane en champ sombre (WBDF-HRTEM) imageant des BIC's (à gauche). Vue sur la tranche en haute résolution, les BIC's sont de formes allongés [Cristiano 2003] (à droite).

Des études complémentaires ont été menées sur un échantillon de Si contenant une nano-couche de bore ($10^{20} / \text{cm}^2$) enterrée à 200 nm sous la surface et implanté au Si ($10^{14} / \text{cm}^2$, 20 keV) recuit entre 815°C et 1000°C de 10 s à 105 min [Boninelli 2007] (Figure 9).

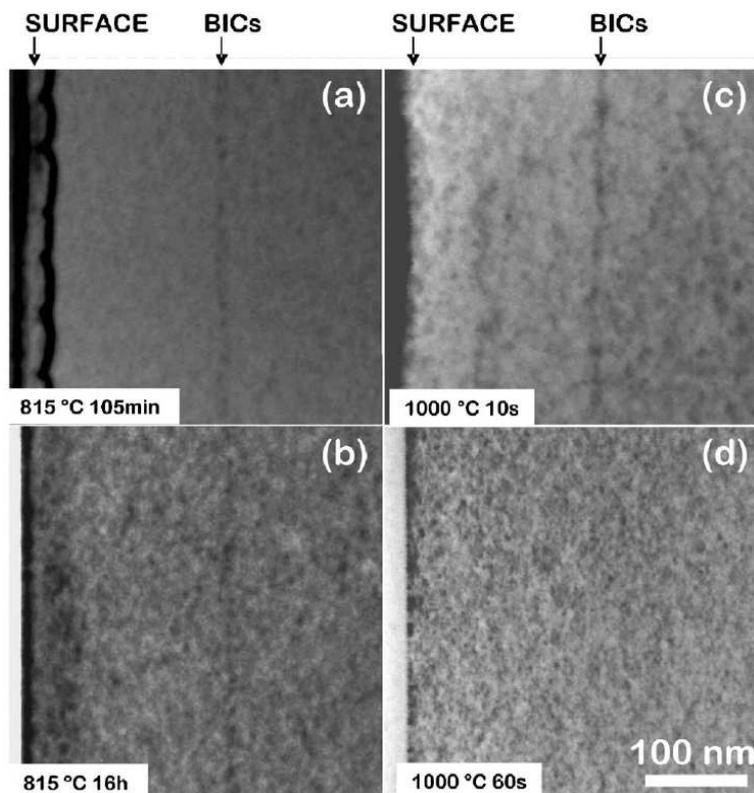


Figure 9 Coupe en champ sombre (WBDF-HRTEM) de l'échantillon de Si contenant une nano-couche de bore ($10^{20} / \text{cm}^2$) enterrée à 200 nm sous la surface et implanté au Si ($10^{14} / \text{cm}^2$, 20 keV) recuit entre 815°C et 1000°C de 10 s à 105 min [Boninelli 2007].

Il a été observé (Figure 9) que la taille et la densité de BIC's par unité de volume diminuent pendant le recuit. La dissolution des BIC's étant plus rapide à haute température.

Des précipités mixtes bore/silicium ont été récemment observés en sonde atomique tomographique (SAT) [Cojocar 2009a] dans un échantillon de silicium fortement implanté au bore ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 10 keV) et recuit pendant 1h à 600°C. Les précipités de plusieurs centaines d'atomes (bore et silicium) contiennent moins de 10% de bore et ont été assimilés aux BIC's. La solution solide étant sursaturée, on peut également parler de précipitation homogène, les prémices de la phase SiB_3 . Il n'est pas possible de distinguer la structure des précipités en SAT.

Des précipités mixtes bore/silicium ont été observés sous forme de plaquettes (Figure 10) dans du silicium implanté au bore ($1,3 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 32 keV) recuit 10 min à 740°C [Ngamo 2009].

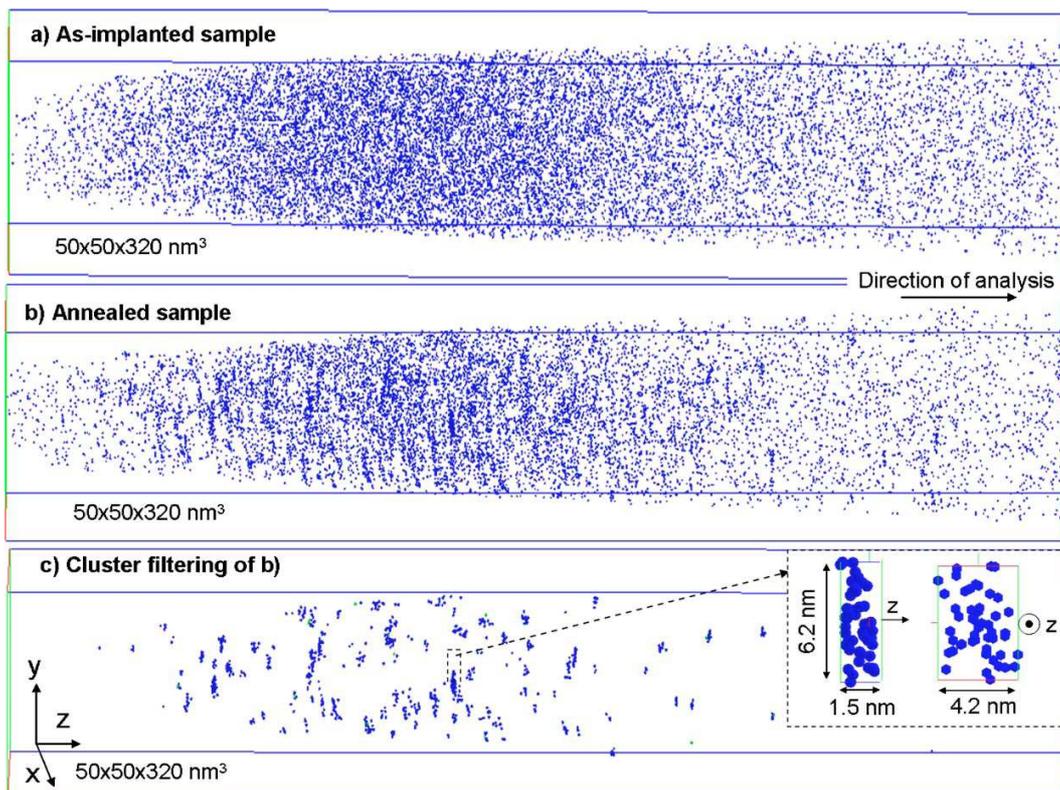


Figure 10 Silicium implanté au bore ($1,3 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 32 keV) [Ngamo 2009]. Reconstruction 3D de l'analyse en SAT de l'échantillon après implantation (a), après un recuit de 10 min à 740°C (b) et filtrée (c) pour imager les amas de bore.

Les objets nanométriques sont formés de quelques dizaines d'atomes de bore (Figure 10c). Il est montré que la densité d'amas par unité de volume suit le profil d'implantation (Figure 11).

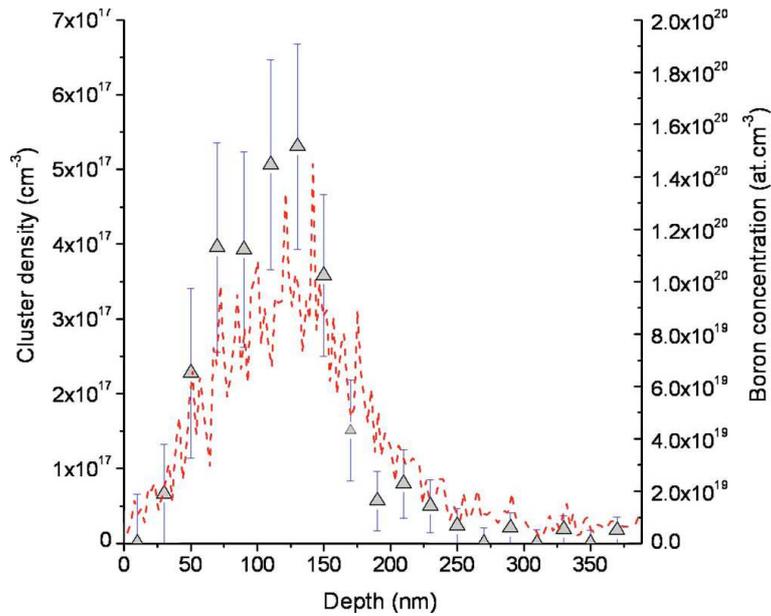


Figure 11 Densité de BIC's par unité de volume (Δ) et profil de concentration du bore (en pointillés). Le silicium est implanté au bore ($1,3 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 32 keV) et recuit 10 min à 740°C [Ngamo 2009].

La concentration au pic d'implantation étant supérieure à la limite de solubilité du bore dans le silicium, les précipités, identifiés comme les BIC's, pourraient également être perçus comme des germes transitoires précédant la phase SiB_3 .

La précipitation du bore a été étudiée en sonde atomique tomographique dans le silicium implanté ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 10 keV) pour des recuits à 600°C/1h, 800°C/1h et 900°C/5h [Cojocaru 2009b]. Il est montré que la densité de précipités par unité de volume suit le profil d'implantation. Durant les premiers stades de la germination, les germes n'ont pas la composition prédite par le diagramme de phase pour les recuits à 600°C/1h et à 800°C/1h. La phase SiB_3 a été observée à 900°C/5h.

Finalement, l'appellation BIC's dans la littérature semble s'être élargie à tous les défauts mixtes B-I quelque soit la concentration en bore dans la solution solide et s'écarte ainsi de la définition originale. Dans ce travail nous parlerons de BIC's quand le silicium est sous-saturé en bore, et de précipités (d'amas ou de germes) quand le silicium est sursaturé.

Les amas mixtes bore/silicium observés en sonde atomique pendant les premiers stades de la précipitation sont atypiques, leur composition est différente de celle de la phase d'équilibre SiB_3 et ils semblent être diffus. Notre objectif est donc de comprendre quel est l'origine thermodynamique de ces observations. Cette question est traitée dans le chapitre suivant.

Références

- [Aselage 1998] T. Aselage et D. R. Tellant, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2675.
- [Bonafos 1996] Bonafos, C., Rôle des défauts End-Of-Range dans la diffusion anormale du bore dans le Si, Institut National des Sciences Appliquées (1996), Toulouse.
- [Bonafos 1997] Bonafos, C., Omri, M., Mauduit, B. D., Benassayag, G., Claverie, A., Alquier, D., Martinez, A., Mathiot, D., Transient enhanced diffusion of boron in presence of end-of-range defects. *J. of Appl. Phys.* 82(6) (1997) 2855-2861.
- [Boninelli 2007] Boninelli, S., Mirabella, S., Bruno, E., Priolo, F., Cristiano, F., Claverie, A., Salvador, D. D., Bisognin, G., Napolitani, E., Evolution of boron-interstitial clusters in crystalline Si studied by transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 91(3) (2007) 031905.
- [Cherkashin 2005] Cherkashin, N., Hytch, M., Cristiano, F., Claverie, A., Structure determination of clusters formed in ultra-low energy high-dose implanted silicon. (2005). Giens, France: Trans Tech Publications Ltd.
- [Claverie 1999] Claverie, A., Giles, L. F., Omri, M., de Mauduit, B., Ben Assayag, G., Mathiot, D., Nucleation, growth and dissolution of extended defects in implanted Si: impact on dopant diffusion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 147(1-4) (1999) 1-12.
- [Cojocar 2009a] O. Cojocar-Mirédin, D. Mangelinck and D. Blavette, *J. of Appl. Phys.* 106 (2009) 113525.
- [Cojocar 2009b] O. Cojocar-Mirédin, E. Cadel, F. Vurpillot, D. Mangelinck, and D. Blavette, *Scr. Mater.* 60 (2009) 285.
- [Coomer 2001] Coomer, B. J., Goss, J. P., Jones, R., Oberg, S., Briddon, P. R., Identification of the tetra-interstitial in silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001(1): p. L1.
- [Cowern 1989] Cowern, N. E. B., Jos, H. F. F., Janssen, K. T. F., Role of point defects in the transient diffusion and clustering of implanted boron in silicon. *Materials Science and Engineering: B* 4(1-4) (1989) 101-105.
- [Cowern 1990] Cowern, N. E., Janssen, K. T., van de Walle, G. F., Gravesteijn, D. J., Impurity diffusion via an intermediate species: The B-Si system. *Phys. Rev. Lett.* 65(19) (1990) 2434-2437.
- [Cowern 1999] Cowern, N. E. B., Mannino, G., Stolk, P. A., Roozeboom, F., Huizing, H. G. A., van Berkum, J. G. M., Cristiano, F., Claverie, A., and Jaraíz, M., Energetics of Self-Interstitial Clusters in Si. *Phys. Rev. Lett.* 82(22) (1999) 4460.
- [Cowern 2000] Cowern, N. and C.S. Rafferty, Enhanced Diffusion in Silicon Processing. *MRS Bulletin* 25 (2000) 39.
- [Cristiano 2003] Cristiano, F., Hebras, X., Cherkashin, N., Claverie, A., Lerch, W., and Paul, S., Clusters formation in ultralow-energy high-dose boron-implanted silicon. *Appl. Phys. Lett.* 83(26) (2003) 5407-5409.
- [Cristiano 2004] Cristiano, F., Ion beam induced defects in crystalline silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 216 (2004) 46-56.
- [Cristiano 2006] Cristiano, F., Ion beam induced defects in crystalline silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216 (2006) 68-79.
- [Eaglesham 1994] Eaglesham, D. J., Stolk, P. A., Gossmann, H.-J., Poate, J. M., Implantation and transient b diffusion in si: The source of the interstitials. *Appl. Phys. Lett.* 65(18) (1994) 2305-2307.
- [Gale 2004] W. F. Gale, T. C. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book*, (2004), 8^{ème} édition.

- [Hofker 1973] Hofker, W., Werner, H. W., Oosthoek, D. P., de Grefte, H. A. M., Influence of annealing on the concentration profiles of boron implantations in silicon. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 2(5) (1973) 265-278.
- [Kim 1999] Kim, J., Kirchhoff, F., Aulbur, W. G., Wilkins, J. W., Khan, F. S., Kresse, G., Thermally Activated Reorientation of Di-interstitial Defects in Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 83(10) (1999) 1990.
- [Luo 1998] Luo, W., Clancy, P., Identification of stable boron clusters in c-Si using tightbinding statics. *J. of Appl. Phys.* 89(3) (2001) 1596-1604.
- [Mathiot 1984] Mathiot, D., Pfister, J. C. Dopant diffusion in silicon: A consistent view involving nonequilibrium defects. *J. of Appl. Phys.* 55(10) (1984) 3518-3530.
- [Matthews 1973] Matthews, M.D., Ashby, S. J., The dynamic observation of the formation of defects in silicon under electron and proton irradiation. *Philosophical Magazine* 27(6) (1973) 1313 - 1322.
- [Michel 1987] Michel, A. E., Rausch, W., Ronsheim, P. A., and Kastl, R. H., Rapid annealing and the anomalous diffusion of ion implanted boron into silicon. *Appl. Phys. Lett.* 50(7) (1987) 416-418.
- [Ngamo 2009] M. Ngamo, S. Duguay, F. Cristiano, Daoud-Ketata K, P. Pareige, *J. of Appl. Phys.* 105 (2009) 104904.
- [Ostwald 1901] W. Ostwald, *Analytische Chemie*. Engelmann, Leipzig (1901), 3ème edition.
- [Pelaz 1997] Pelaz, L., Jaraiz, M., Gilmer, G. H., Gossmann, H.-J., Rafferty, C. S., Eaglesham, D. J., Poate, J. M., B diffusion and clustering in ion implanted Si: The role of B cluster precursors. *Appl. Phys. Lett.* 70(17) (1997) 2285-2287.
- [Pichler 2004] Pichler, P., *Intrinsic point defects, impurities, and their diffusion in silicon. Computational microelectronics (2004)*, Wien ; New York: Springer. xxi, 554 p.
- [Solmi 1991] Solmi, S., Baruffaldi, F., and Canteri, R., Diffusion of boron in silicon during post-implantation annealing. *J. of Appl. Phys.* 69(4) (1991) 2135-2142.
- [Solmi 2000] Solmi, S., Bersani, M., Sbeti, M., Hansen, J. L., and Larsen, A. N., Boron interstitialsilicon clusters and their effects on transient enhanced diffusion of boron in silicon. *J. of Appl. Phys.* 88(8) (2000) 4547-4552.
- [Stolk 1997] Stolk, P. A., Gossmann, H.-J., Eaglesham, D. J., Jacobson, D. C., Rafferty, C. S., Gilmer, G. H., Jaraiz, M., Poate, J. M., Luftman, H. S., Haynes, T. E., Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon. *J. of Appl. Phys.* 81(9) (1997) 6031-6050.
- [Takeda 1991] S. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L639.
- [Uematsu 1998] Uematsu, M., Simulation of clustering and transient enhanced diffusion of boron in silicon. *J. of Appl. Phys.* 84(9) (1998) 4781-4787.

II. Germination non classique

De nombreuses transformations comme la précipitation sont des transformations du 1^{er} ordre. La précipitation peut intervenir via le mécanisme de germination-croissance ou de décomposition spinodale suivant la sursaturation. Les premiers développements de la thermodynamique des transformations de phase du 1^{er} ordre ont été faits par Gibbs [Gibbs 1928] et van der Waals [van der Waals 1893, van der Waals 1908]. La première formulation du modèle de germination croissance a été faite par Gibbs. De nombreux raffinements ont été apportés aux théories pionnières de Becker [Becker 1935] comme les théories de Zeldovich [Zeldovich 1942] ou de Turnbull [Turnbull 1949] qui introduisent le temps d'incubation. Cahn et Hilliard ont ensuite repensé le modèle de van der Waals pour développer une théorie continue de la germination (aussi appelée théorie des interfaces diffuses) [Cahn 1959a, Cahn 1959b].

Quand la solution solide possède une structure différente de la phase mère, le système peut préférer former des germes cohérents d'une phase métastable de même structure que la solution solide initiale. On parle de précipitation cohérente. Ce phénomène a été montré dans les alliages à base d'aluminium et ce notamment pour le système Al-Cu. Des précipités cohérents appelés zones Guinier-Preston (GP) précèdent l'apparition de la phase d'équilibre Al_2Cu [Hashizume 1986]. Il est communément admis que les zones GP sont pures en Cu. Des processus de germination non classique ont été observés dans les métaux (Fe-Cu, Fe-Cr) mais aussi dans les semi-conducteurs (Si-As, Si-B) [Thompson 2007, Cojocar 2009].

Les théories classiques de germination prédisent que la force motrice de précipitation diminue avec la concentration en soluté dans les précipités. Cependant, cet effet peut être contrebalancé par l'énergie interfaciale (σ) qui diminue aussi avec la concentration en soluté dans la phase précipitée. L'énergie interfaciale est proportionnelle au carré du gradient de concentration $(\nabla c)^2$ à l'interface matrice/précipité. L'écart de paramètre de maille engendré par la formation d'un germe dilué diminue l'énergie élastique (terme frein à la germination). La barrière de germination est fonction de la force motrice et des énergies élastique et interfaciale. Ainsi, la barrière de germination associée à la formation de germes dilués (et diffus) peut être plus faible que celle associée à la formation de la phase d'équilibre et ce malgré une plus faible force motrice. Nous chercherons donc dans ce chapitre à déterminer la composition des germes qui minimise la barrière de germination. Un autre aspect sera de prédire l'évolution de la composition des germes pendant leur formation. Les aspects

cinétiques, tout comme la thermodynamique, influencent le chemin de précipitation. Nous ignorerons dans ce chapitre les effets liés à la diffusion, aux couplages de flux et autre.

Nous explorerons les théories de la germination cohérente sans faire de supposition sur la composition des germes critiques. Nous proposerons une extension de la théorie de la germination cohérente dans les solides qui repose sur la recherche d'un point selle dans la surface décrite par l'énergie libre associée à la transformation dans l'espace des phases (ou configurations). Nous déterminerons le chemin d'énergie minimale qui relie l'état initial (correspondant à la solution solide sursaturée) et l'état final (coexistence des deux phases). Le chemin d'énergie minimale rend compte de la trajectoire la plus probable suivie par le germe, ce qui détermine ses propriétés pendant la germination. Enfin, nous étudierons l'évolution de la composition des germes dans la théorie des interfaces diffuses de Cahn et Hilliard. Le comportement général des germes sur la surface d'énergie libre sera donné. Nous comparerons les prédictions théoriques aux observations expérimentales pour le système Si-B.

1. Théorie de Gibbs généralisée

La théorie des interfaces diffuses développée par Cahn et Hilliard [Cahn 1959a, Cahn 1959b] est la première théorie à traiter la germination de germes diffus qui n'ont pas la composition de la phase d'équilibre. Le modèle repose sur la détermination du profil radial de concentration qui minimise la barrière de germination. Ils concluent que la théorie classique de la germination n'est valide que pour les faibles sursaturations. Ils ont étudié, pour une solution régulière ($T/T_c=0.8656$, T_c est la température critique), l'allure du profil radial de concentration en fonction de la composition nominale du système (c_0) dans le domaine de germination croissance qui s'étend de la limite de solubilité (c_α) à la ligne spinodale (c_s).

Cahn et Hilliard ont aussi démontré que la composition au cœur du germe critique approche la composition de la matrice quand la composition nominale tend vers la limite spinodale. Le rayon critique de germination tend vers l'infini quand c_0 approche c_α ou c_s . Le point fort de la théorie des interfaces diffuses est que, dans la détermination du point selle de la surface d'énergie libre, aucune hypothèse n'est faite sur l'homogénéité du germe critique. Cependant cette approche implique la résolution de l'équation d'Euler-Lagrange, aussi, elle est peu souvent confrontée aux expériences.

Nous proposons une approche plus simple partant du modèle de Schmelzer [Schmelzer 2000] et en l'appliquant à la germination dans les solides. L'énergie interfaciale est supposée isotrope. Afin d'étudier la germination dans les solides, l'énergie élastique doit être ajoutée à

la théorie originale de Schmelzer. Elle est modélisée comme une énergie isotrope liée à l'écart de paramètre de maille entre les deux phases et proportionnelle au carré du gradient de concentration $(\nabla c)^2$. Les deux variables du modèle sont la concentration du germe critique et son rayon (germe sphérique). Le modèle repose, tout comme la théorie des interfaces diffuses, sur la détermination du point selle de l'énergie libre, autrement dit sur la minimisation de la barrière de germination.

a. Détermination du point selle

On considère la germination de précipités cohérents (même structure) riches en B dans une solution solide binaire A-B (α). La composition du germe critique est supposée uniforme mais n'est pas imposée comme étant égale à la composition d'équilibre. La germination de la phase β est étudiée en fonction de la taille du germe critique (germe sphérique de rayon R) et de sa composition (c). La composition de la matrice à l'interface matrice/précipité est supposée égale à la composition nominale (pas de région d'appauvrissement). L'énergie libre associée à la formation d'un germe de volume V et de surface S s'écrit de manière classique :

$$\Delta F = -(\Delta f - \gamma)V + \sigma S \quad (3)$$

Δf est la force motrice de germination (Figure 12) définie par :

$$\Delta f = f(c_0) + (c - c_0) \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{c=c_0} - f(c) \quad (4)$$

où c est la composition du germe, c_0 est la composition nominale et f est la fonction d'énergie libre (Figure 12). L'énergie élastique γ est écrite comme étant proportionnelle au désaccord paramétrique qui s'exprime à partir du carré de la différence de composition entre les deux phases (loi de Vegard) :

$$\gamma = \tilde{\gamma}(c - c_0)^2 \quad (5)$$

avec $\tilde{\gamma} = E \cdot \delta^2 / (1 - \nu)$, E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et δ le facteur de désaccord paramétrique.

L'énergie interfaciale σ est exprimée en fonction du carré du gradient de la concentration :

$$\sigma = \tilde{\sigma}(c - c_0)^2 \quad (6)$$

avec $\tilde{\sigma} = \varepsilon / d^2$, ε est l'énergie d'interaction de paires et d est l'épaisseur de l'interface. Le paramètre d peut rendre compte de la diffusivité des interfaces.

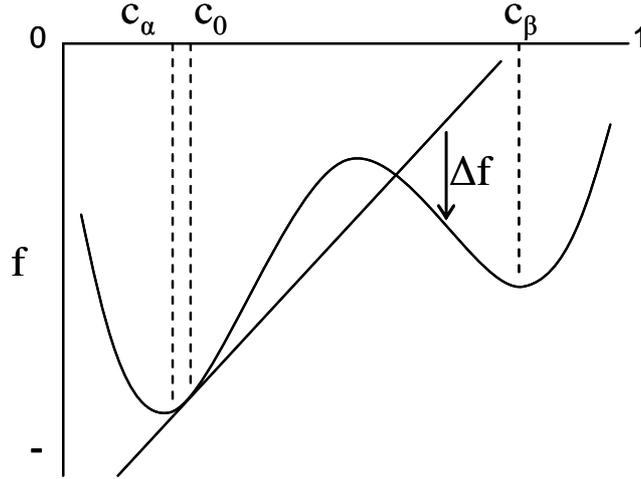


Figure 12 Représentation schématique de la fonction d'énergie libre f pour une décomposition iso-structurale.

Les germes sont supposés sphériques (rayon R), la variation d'énergie libre s'écrit alors :

$$\Delta F = -\frac{4\pi}{3} R^3 (\Delta f - \tilde{\gamma}(c - c_0)^2) + 4\pi R^2 \tilde{\sigma}(c - c_0)^2 \quad (7)$$

La surface d'énergie libre, $\Delta F(R, c)$, pour une composition nominale donnée (c_0) est la barrière thermodynamique que le système (ou germe) doit franchir pour que la croissance débute. Il est admis que la majorité du flux de germination franchit le point selle [Becker 1935] sous condition que les effets cinétiques (diffusion, couplage de flux...) soient négligés. La détermination du point selle se fait à partir de la résolution des deux équations suivantes :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial R} = 0 \Leftrightarrow R = \frac{2\tilde{\sigma}(c - c_0)^2}{\Delta f - \tilde{\gamma}(c - c_0)^2} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial c} = 0 \Leftrightarrow -\frac{R}{3} \left(\frac{\partial \Delta f}{\partial c} - 2\tilde{\gamma}(c - c_0) \right) + 2\tilde{\sigma}(c - c_0) = 0 \quad (9)$$

La composition du germe critique (c^*) est déterminée en combinant les équations (8) et (9) :

$$\left. \frac{\partial \Delta f}{\partial c} \right|_{c=c^*} + \tilde{\gamma}(c^* - c_0) = \frac{3\Delta f}{c^* - c_0} \quad (10)$$

Ainsi pour une fonction f donnée, il devient possible de déterminer c^* . Une fois la composition critique (c^*) déterminée, le rayon critique (R^*) peut être calculée à partir de l'équation (8). Nous soulignons que la détermination de la composition du germe critique (eq.10) est indépendante du facteur d'énergie interfaciale $\tilde{\sigma}$, ce qui est surprenant a priori. Le

travail nécessaire à la formation d'un germe (ou barrière de germination W) est défini par l'énergie libre associée à la formation du germe critique (R^*, c^*) :

$$W = \Delta F(c^*, c_0) = \frac{16\pi}{3} \frac{\tilde{\sigma}^3 (c^* - c_0)^6}{(\Delta f - \tilde{\gamma}(c^* - c_0)^2)^2} \quad (11)$$

Notons que l'on retrouve l'expression classique de la barrière de germination si $c^* = c_\beta$ (la composition d'équilibre). Comme le terme d'énergie interfaciale croît en puissance six de la concentration du germe critique, on peut anticiper que la formation de germes dilués peut diminuer W malgré une plus faible force motrice.

Considérons une solution régulière. L'énergie libre de Gibbs (f) s'écrit :

$$\frac{f}{k_B T} = \frac{2}{\eta} c(1-c) + c \ln c + (1-c) \ln(1-c) \quad (12)$$

ou c est la fraction atomique de soluté dans les germes et η est la température réduite définie par T/T_c avec T la température et T_c la température critique. La température critique T_c est reliée au paramètre d'interaction ε par :

$$T_c = \frac{Z\varepsilon}{2k_B} \quad (13)$$

avec Z la coordinance et ε l'énergie d'ordre exprimée en fonction des énergies effectives d'interactions de paires entre atomes premiers voisins (AA, BB, AB).

La ligne bimodale ($df/dc=0$, solubilité limite c_α) et la ligne spinodale ($c_s, d^2f/dc^2=0$) dans le diagramme de phase (η, c) sont données respectivement par :

$$\ln \left(\frac{1-c_\alpha}{c_\alpha} \right) = \frac{2}{\eta} (1-2c_\alpha) \quad (14)$$

$$c_s(1-c_s) = \frac{\eta}{4} \quad (15)$$

Chacune des courbes coïncident au point critique ($\eta=1, c=0.5$). Considérons une solution régulière de température réduite $\eta=0.3$. Les équations (14) et (15) donnent $c_\alpha \sim 0.0013$ et $c_s \sim 0.0816$. La force motrice de précipitation (en J/m^3) pour un germe de composition (c) en fonction de la composition nominale (c_0) est déduite des équations (4) et (12) :

$$\Delta f = N_v k_B T \Gamma(c_0, c) \quad (16)$$

$$\text{avec } \Gamma(c, c_0) = \frac{2}{\eta} (c - c_0)^2 - \left(c \ln \frac{c}{c_0} + (1 - c) \ln \frac{1 - c}{1 - c_0} \right) \quad (17)$$

où N_v est la densité d'atomes par unité de volume (en at/m^3). La force motrice ne dépend pas des énergies des espèces A et B (F_A et F_B). On montre facilement que $\Delta f = \Delta f^*$ (eq.4) si $f^*(c) = f(c) + cF_B + (1 - c)F_A$.

En germination classique, on rappelle que $c^* = c_\beta$. Dans la théorie de Gibbs généralisée, le germe critique n'est pas contraint d'avoir la composition d'équilibre de la phase cohérente (c_β). Autrement dit, nous n'imposons pas l'équilibre local à l'interface α/β à l'instar des théories classiques. La composition du germe critique est celle qui minimise la barrière de germination.

Cependant, il faut noter que toutes les valeurs de c^* ne sont pas permises. En effet, la transformation ne peut se produire que si la force motrice Δf est positive. La valeur minimale de c^* (notée c_m) est donnée par l'équation (4) en posant $\Delta f = 0$. c_m est l'intersection entre la tangente à f en c_0 et la fonction f (Figure 12). Une fois la composition critique c^* déterminée par la résolution de l'équation (10), la barrière de germination W et le rayon du germe critique R^* sont calculés à partir des équations (8) et (11) avec $c = c^*$.

Les propriétés des germes critiques dans la théorie de Gibbs généralisée sont données Figure 13. Les prédictions de la théorie classique de la germination sont aussi représentées à titre de comparaison. Nous examinons en premier lieu les résultats obtenus sans énergie élastique ($\gamma = 0$ – pas de désaccord paramétrique, $k = \tilde{\gamma} / N_v k_B T = 0$, Figure 13). On remarque que la composition du germe critique diminue avec la sursaturation (Figure 13a). Pour de faibles sursaturation (c_0 proche de c_α), c^* tend vers la composition d'équilibre c_β . c^* diminue avec c_0 et tend vers c_s (ou c_0) quand c_0 tend vers la ligne spinodale ($c_0 \sim c_s$).

La force motrice de germination de l'embryon critique (proportionnelle à Γ , eq.17 avec $c = c^*$) tend vers 0 quand $c_0 \sim c_s$ alors qu'elle est maximale en théorie classique (Figure 13b). $\Gamma \rightarrow 0$ quand on s'approche de la spinodale parce que c^* tend vers c_0 . Le travail, W , requis à la formation du germe critique (c^*, R^*) est plus faible que le travail classique (Figure 13c, avec $16\pi\sigma^3 / 3(N_v k_B T)^2 = 2,33$ et $2\sigma / N_v k_B T = 12,7$). Ce résultat est attendu puisque la théorie est basée sur la minimisation de la barrière de germination. $W \rightarrow 0$ quand la composition nominale du système tend vers la ligne spinodale. Ainsi, le rayon du germe critique R^* tend vers l'infini quand c_0 tend vers c_α ou c_s . On remarque donc que la théorie classique n'est valide que pour les faibles sursaturations.

Ainsi, il a été montré que $c^* \rightarrow c_s$, $\Gamma \rightarrow 0$, $R^* \rightarrow \infty$ et $W \rightarrow 0$ quand on s'approche de la spinodale. Ceci souligne que la transition entre les deux régimes (germination-croissance et décomposition spinodale) est continue (ou lisse) dans la théorie de Gibbs généralisée.

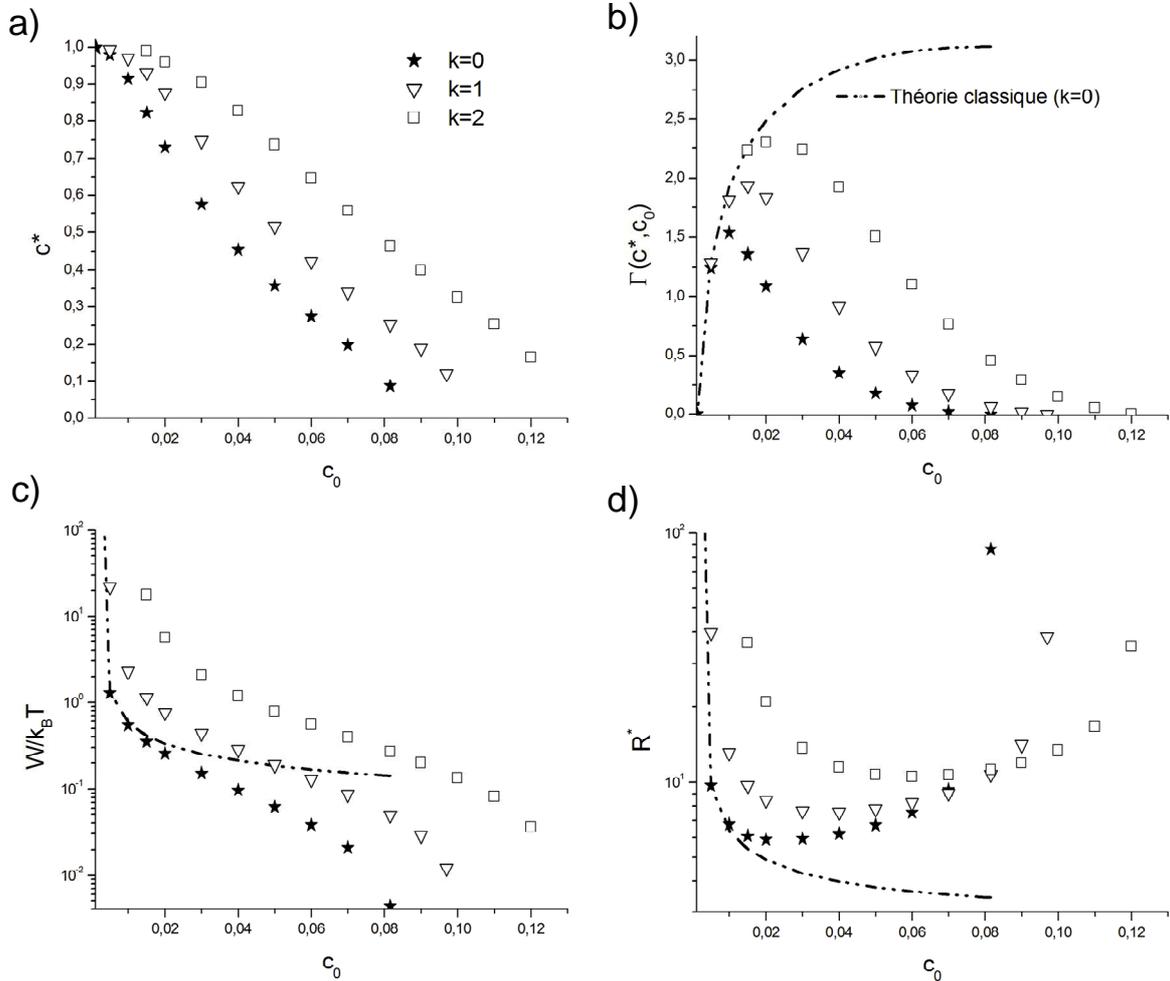


Figure 13 Influence de l'énergie élastique sur les propriétés du germe critique dans la théorie de Gibbs généralisée. a) Composition c^* , b) force motrice Γ , c) barrière de germination et d) rayon critique R^* . Les prédictions de la théorie classique sont en pointillés ($T/T_c=0,3$).

Dans les solides, l'énergie élastique doit être prise en compte. Il faut, bien entendu, que la force motrice soit supérieure à l'énergie élastique pour que la transformation ait lieu ($R^* > 0$). Dans le cas classique, cette condition amène une condition supplémentaire sur la composition nominale c_0 minimale pour que la force motrice effective soit positive :

$$N_v k_B T \Gamma(c_\beta, c_0) - \tilde{\gamma}(c_\beta - c_0)^2 > 0 \quad (18)$$

Les propriétés des germes critiques sont données Figure 13 pour différentes valeurs du paramètre élastique k ($k = \tilde{\gamma} / N_v k_B T$). Les valeurs de $k=1,2$ ont été utilisées pour étudier

l'influence d'un important désaccord paramétrique (δ) sur les propriétés du germe critique. Typiquement, $k=1$ correspond à un δ de $\sim 5,6\%$ et $k=2$ à un δ de $\sim 7,9\%$ (pour $E=130$ GPa, $\rho=5 \times 10^{22}$ at/cm³ et $T=873$ K).

Pour de faibles sursaturations ($c_0 \sim c_a$), c^* tend vers la composition d'équilibre c_β . La composition c_0 minimale (force motrice effective positive) est équivalente au cas classique puisque c^* tend vers c_β quand c_0 approche sa valeur minimale c_m (Figure 12). Cette valeur minimale de c_0 correspond à la limite de solubilité cohérente ($\sim 0,01$ pour $k=2$). La composition critique c^* augmente avec k (Figure 13a). La minimisation de la barrière intervient alors pour des compositions c^* du germe supérieures quand l'énergie cohérente de désaccord paramétrique est ajoutée au modèle. Ce résultat semble paradoxal à première vue puisque l'énergie élastique augmente avec c^* (eq.5). Néanmoins, dans la théorie de Gibbs généralisée, la force motrice chimique est elle aussi dépendante de c^* . Elle peut être déterminante dans la compétition énergie élastique/force motrice effective.

Contrairement au cas classique, l'énergie élastique modifie c^* qui à son tour modifie la force motrice. La force motrice chimique $\Gamma(c^*)$ augmente avec la constante d'énergie élastique (k) (Figure 13b). Le travail W requis à la formation du germe critique et son rayon R^* tendent respectivement vers 0 et vers l'infini (Figure 13c-d) en s'approchant de la spinodale cohérente calculée en $d^2f/dc^2 = -2\tilde{\gamma}$.

Notre approche démontre que la théorie classique surestime la barrière de germination W . Cette différence peut fortement influencer le calcul de la densité de germes par unité de volume (en /m³) qui est en exponentiel de W .

b. Chemin d'énergie minimale

Nous proposons désormais d'étudier les propriétés des germes sous- et sur-critiques. Nous considérons que l'évolution des propriétés des germes (R, c) est décrite par le déplacement de l'état du système le long du potentiel thermodynamique (Figure 14, la surface décrite par la barrière de germination) dans l'espace des rayons et des compositions.

Au point selle (R^*, c^*), les dérivées partielles sont nulles. Le chemin d'énergie minimale est le chemin le plus probable. Il suit la ligne de plus grande pente à partir du point selle. La probabilité de transition de l'état A vers B dépend de la hauteur de la barrière (W) et de sa courbure.

Considérons la surface d'énergie réduite $\Phi(r, c)$ définie par :

$$\Phi(r,c) = \frac{\Delta F(r,c)}{W} \quad (19)$$

où W est la hauteur de la barrière au point selle (le travail requis à la formation du germe critique). r est le rayon réduit ($r=R/R^*$).

A une sursaturation donnée (c_0), Φ décrit la surface d'énergie dans l'espace (r,c) (Figure 14). En utilisant les équations (3) (7), (8), (11) et (19), on peut exprimer la fonction Φ de la manière suivante :

$$\Phi(r,c) = -2r^3 \frac{\Delta f(c, c_0) - \tilde{\gamma}(c - c_0)^2}{\Delta f(c^*, c_0) - \tilde{\gamma}(c^* - c_0)^2} + 3r^2 \frac{(c - c_0)^2}{(c^* - c_0)^2} \quad (20)$$

$\Phi(r,c)$ ne dépend pas de la constante d'énergie interfaciale $\tilde{\sigma}$. La dépendance est implicite puisque r dépend de R^* qui est contrôlé par $\tilde{\sigma}$.

Afin de déterminer le chemin d'énergie minimale nous utilisons une méthode de plus grande descente à partir du point selle (ligne de plus grande pente, pas d'effets cinétiques).

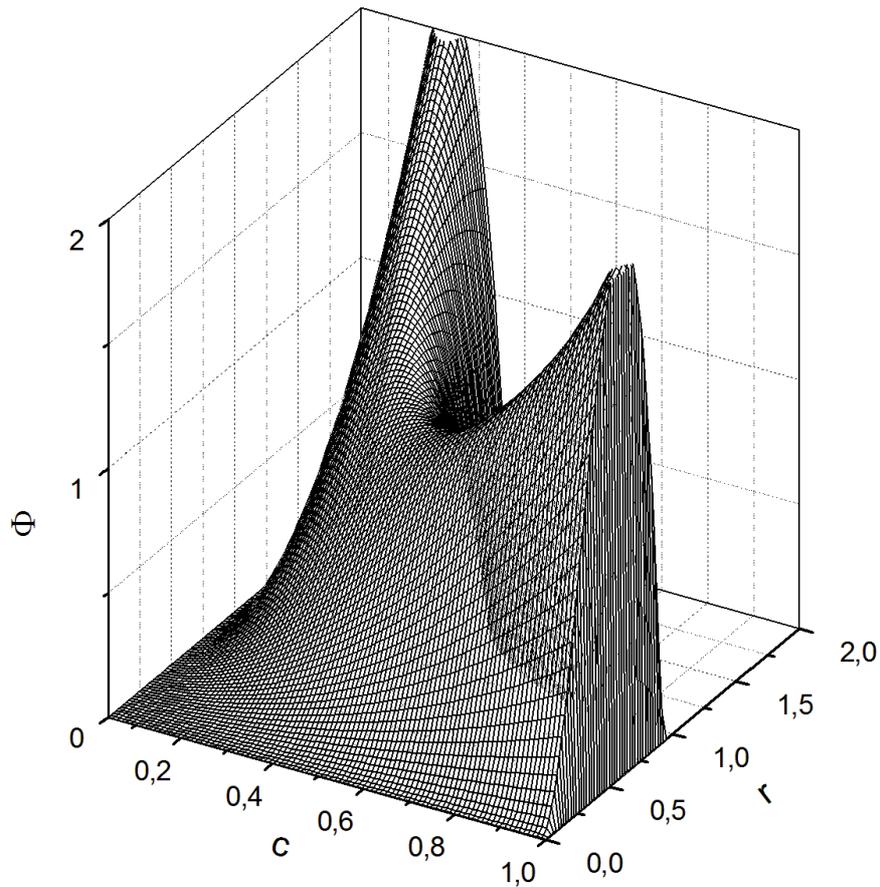


Figure 14 Surface décrite par la barrière de germination dans l'espace des rayons réduits ($r=R/R^*$) et des compositions (c). $T/T_c=0,3$ et $c_0=0,04$.

L'évolution des propriétés (R, c) du germe pendant la germination est donnée Figure 15 (pas d'énergie élastique, $k=0$). Pour $c_0=0,04$, le processus de germination se décompose en trois étapes. La composition du germe reste égale à la composition de la matrice jusqu'à $R_s = 6$. Cela signifie que la germination ne débute qu'à $R_s = 6$. Ensuite pour $6 < R < 8$, la composition du germe augmente rapidement vers sa valeur d'équilibre ($c \sim 1$) sans un changement significatif du rayon du germe. Pour $R > 8$, le germe croît avec la composition d'équilibre.

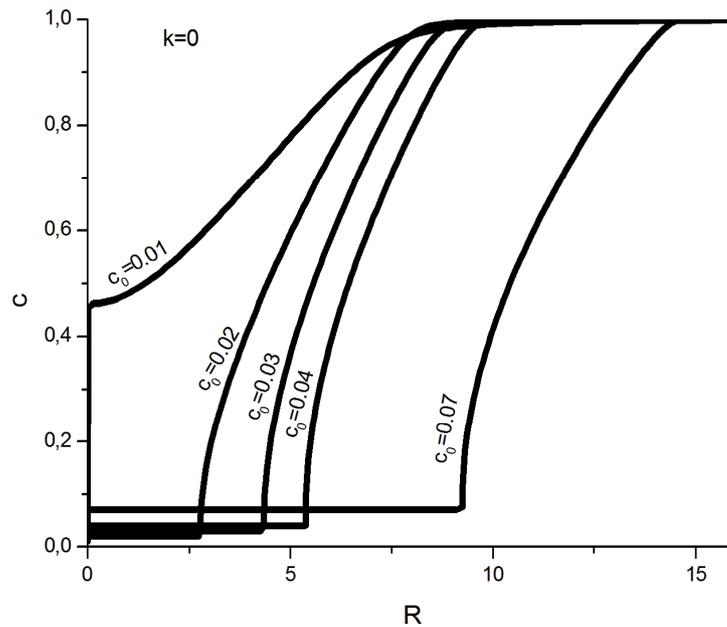


Figure 15 Trajectoires des germes dans l'espace des phases (R, c), $T/T_c=0,3$.

Les trajectoires obtenues pour $c_0=0,07$, $c_0=0,03$ et $c_0=0,02$ sont similaires (Figure 15). La germination commence ($c \neq c_0$) pour des R plus faibles quand la sursaturation diminue. Ce comportement singulier n'était pas anticipé. Le processus de germination en trois étapes avait déjà été découvert par Schmelzer dans la théorie de Gibbs généralisée pour $T/T_c=0,7$ [Schmelzer 2004]. Cependant, nous avons découvert que ce processus n'est pas universel et qu'à faible sursaturation ($c_0=0,01$ pour $T/T_c=0,3$), le processus est différent (Figure 15). c augmente brutalement jusqu'à $c \sim 0,46$ pour $R \sim 0$ puis c augmente progressivement avec R jusqu'à sa valeur d'équilibre.

Considérons désormais l'influence de l'énergie élastique ($k=0,1,2$) sur la trajectoire empruntée par les germes dans l'espace des phases. On remarque que l'énergie élastique ralentit l'enrichissement du germe ($T/T_c=0,3$ et $c_0=0,04$, Figure 16). En effet, le rayon pour lequel la composition atteint sa valeur d'équilibre augmente avec k . Pour $k=2$, on constate que

la germination débute pour un rayon plus faible. Un comportement similaire est observé pour $c_0=0,02$ (Figure 17).

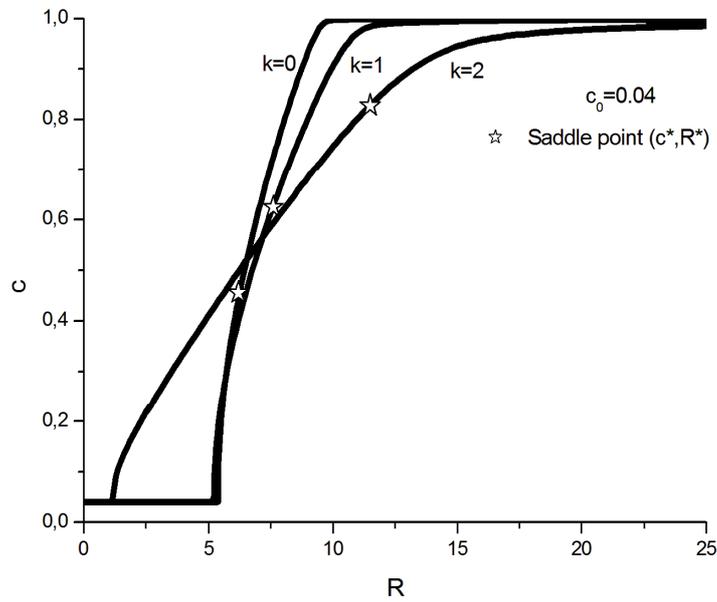


Figure 16 Influence de l'énergie élastique sur les trajectoires des germes dans l'espace des phases (R,c), $c_0=0,04$ et $T/T_c=0,3$.

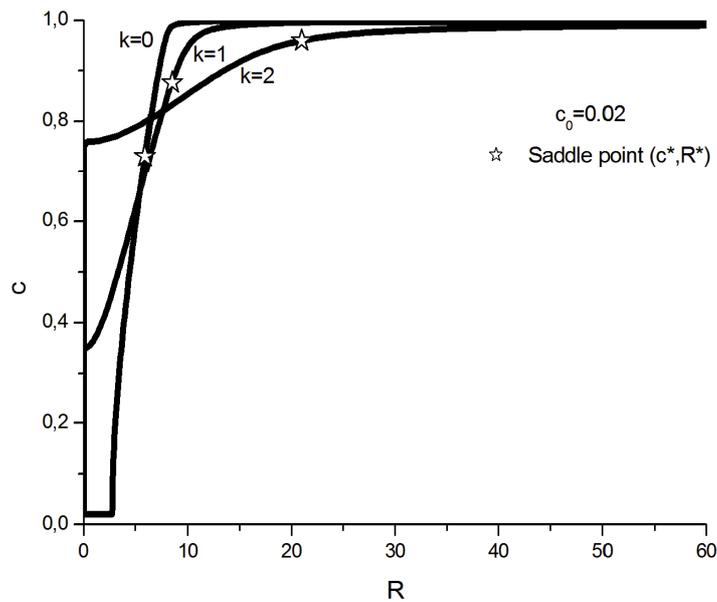


Figure 17 Influence de l'énergie élastique sur les trajectoires des germes dans l'espace des phases (R,c), $c_0=0,02$ et $T/T_c=0,3$.

Ainsi, l'étude des MEP a montré que l'énergie élastique ralentit l'enrichissement des germes autour du rayon critique alors que ce dernier est généralement abrupt quand l'énergie élastique est négligeable.

2. Chemin d'énergie minimale dans la théorie de la germination de Cahn et Hilliard

Il y a plus de 50 ans, et bien avant Schmelzer [Schmelzer 2000], Cahn et Hilliard ont étudié les propriétés d'un germe critique dans une solution métastable à 2 éléments (A et B) en déterminant le point selle de l'énergie libre d'un système non uniforme [Cahn 1959b]. Cependant, les propriétés des germes sous- et sur-critiques qui renseignent sur le comportement général d'un germe pendant la germination restent à déterminer et sont d'un intérêt majeur puisque que beaucoup de transformations de phase du 1^{er} ordre procèdent via la germination. Le problème est que la surface d'énergie est impossible à étudier de manière exhaustive à cause de son grand nombre de degré de liberté.

Il est généralement admis en germination que le chemin d'énergie libre minimale (MEP) est le suivant : le germe sous-critique remonte la surface d'énergie jusqu'à atteindre le point selle, c'est le germe critique, puis le germe sur-critique descend le long de la vallée pour croître indéfiniment (régime de croissance). L'ascension et la descente se fait en suivant la ligne de plus grande pente. Le MEP est le chemin le plus probable, néanmoins le chemin réel peut différer du MEP à cause des fluctuations thermiques ou d'effets cinétiques particuliers [Soisson 2000, Athenes 1996]. Nous ne prendrons pas en compte ces effets particuliers dans cette partie.

L'espace des configurations étant multidimensionnel, beaucoup d'auteurs ont réduit la dimension du problème pour déterminer le MEP. La germination a été étudié dans l'espace (R,c) des rayons (R) et des concentrations (c) dans le sous-chapitre précédent. Après la détermination du point selle (R^*,c^*) , le MEP a été déterminé en utilisant une méthode de plus grande descente à partir de (R^*,c^*) .

Weakleim et Reiss ont proposé une théorie moléculaire de la germination : le germe contient N molécules dans une sphère de rayon λ [Weakleim 1993]. La projection de la surface d'énergie dans l'espace (N, λ) est supposée contenir l'essentiel des informations de la vraie surface d'énergie. Le germe est supposé uniforme dans ces deux théories. Il est cependant admis que l'interface matrice/précipité est souvent diffuse [Cahn 1958]. Le problème doit donc être résolu sans faire cette hypothèse.

Récemment, le MEP associé à la germination homogène a été déterminé par Iwamatsu à partir de l'équation de champ de phase en utilisant la méthode des cellules dynamiques [Iwamatsu 2009]. Lustko a étudié la transition liquide-vapeur à l'aide de la théorie des fonctionnelles de densité dans un modèle type van der Waals [Lustko 2008a, Lustko 2008b] en utilisant la méthode des bandes élastiques [Henkelman 2000a, Henkelman 2000b].

Dans ce chapitre, nous étudions la germination dans une solution solide AB métastable en explorant la surface d'énergie libre associée à la formation d'un germe. Les propriétés d'un germe pendant le processus de germination sont déterminées à partir du MEP. On se place dans le cadre de la théorie des interfaces diffuses [Cahn 1959b]. Notre contribution concerne la détermination du chemin cinétique (MEP).

Le MEP a été calculé numériquement en utilisant la méthode des cordes [E 2002, E 2007]. La méthode des cordes s'est montrée pertinente dans l'étude de l'adhésion des membranes [Zhang 2008], dans l'étude de la condensation capillaire [Qiu 2008] et dans l'étude de la germination de phases ordonnées dans les copolymères à blocs [Chang 2010]. Zhang et al. ont utilisé la méthode contrainte des cordes [Du 2009] pour étudier la germination dans les solides en se focalisant plus particulièrement sur la morphologie du germe critique et du germe à l'équilibre [Zhang 2010]. Dans ce travail, nous étudions la germination de la ligne bimodale à la ligne spinodale. Nous nous focalisons particulièrement sur l'évolution du profil radial de concentration pendant la germination.

La surface d'énergie libre est définie par le travail, W , nécessaire à la formation d'un germe dont le profil radial de composition est $c(r)$ avec r la distance radiale par rapport au centre du germe. W est donné par la variation d'énergie libre de Helmotz résultant de la formation du germe dans une solution initialement homogène, soit :

$$W = \int_0^{\infty} \left(\Delta f(c) + \kappa (\nabla c)^2 \right) r^2 dr \quad (21)$$

avec Δf la force motrice de germination définie par (Figure 12, mais de signe opposé):

$$\Delta f = f(c) - f(c_0) - (c - c_0) \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{c=c_0} \quad (22)$$

où $f(c)$ est l'énergie libre de Helmotz du système homogène de composition c . $\kappa(\nabla c)^2$ est le terme de gradient d'énergie défini par la différence entre f et la densité actuelle d'énergie libre. c_0 est la composition initiale. Nous utilisons le modèle de solution régulière avec

$\kappa=N_v k_B T_c \lambda^2$ [Cahn 1959b]. N_v est le nombre d'atomes par unité de volume, k_B est la constante de Boltzmann et T_c la température critique. La distance d'interaction $\lambda=(11/7)^{1/2}r_0$ est la valeur théorique pour le potentiel 6-12 de Lennard-Jones [Cahn 1958], r_0 est la distance interatomique. L'énergie libre f de la solution régulière est donnée par :

$$\frac{f}{N_v} = \omega c(1-c) + k_B T (c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) \quad (23)$$

où ω est l'énergie d'interaction (positive) pour un système possédant un gap de miscibilité, $\omega=2k_B T_c$. La limite de solubilité (c_α) et la spinodale (c_s) sont respectivement telles que $\ln(c/(1-c))=2(2c-1)T_c/T$ et $4c(1-c)=T/T_c$.

Pour $T/T_c=0,8656$, les compositions d'équilibre des deux phases en équilibre sont 0,2 (c_α) et 0,8 ($c_\beta=1-c_\alpha$). La ligne spinodale (c_s) est à 0,3167. Le MEP a été déterminé numériquement à l'aide de la méthode des cordes.

La méthode des cordes [E 2002, E 2007] repose sur l'évolution de cordes (courbes lissées de paramétrisation intrinsèque) reliant deux états métastables dans l'espace des configurations (voir Annexe 1 pour un exemple en 2 dimensions). La corde satisfait une équation différentielle qui garantit, par construction, qu'elle définit le chemin d'énergie minimale (ou ligne de plus grande pente) connectant les régions métastables A et B. Les régions A et B sont donc de chaque côté du point selle. A définit la solution solide sursaturée de composition c_0 (état métastable fixe) et B est un état localisé de l'autre côté du point selle (libre). On résout l'équation différentielle suivante :

$$l \frac{\partial q}{\partial t} = -\nabla W(q) + \xi(t) \quad (24)$$

où l est le coefficient de friction (équation de Langevin), q dénote les coordonnées généralisées $\{q_i\}$ (ici le profil radial $c(r)$) et $\xi(t)$ est le bruit blanc satisfaisant $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2k_B T \delta_{ij} \delta(t-t')$. Le chemin d'énergie minimale est le chemin défini par la corde φ^* connectant A et B et qui satisfait :

$$(\nabla W)^\perp(\varphi^*) = 0 \quad (25)$$

où $(\nabla W)^\perp$ est la composante du ∇W normale à φ^* . Considérons φ une corde (pas nécessairement φ^*) qui connecte A et B. $\varphi(\alpha, t)$ représente la position instantanée de la corde au temps t fictif avec α la paramétrisation souhaitée. Une méthode simple pour déterminer le

chemin d'énergie minimale est de faire évoluer φ suivant la composante normale de la force thermodynamique en φ , soit :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -[\nabla W(\varphi)]^\perp + m u \quad (26)$$

où le temps est renormalisé ($t/l \rightarrow t$), $(\nabla W)^\perp = \nabla W - (\nabla W \cdot u)u$, et u le vecteur tangent unitaire à φ . Le scalaire m est un multiplicateur de Lagrange déterminé par le choix de la paramétrisation. φ est paramétré ici par la normalisation de la longueur de la corde ($\alpha=0$ en A et $\alpha=1$ en B). Cette contrainte détermine m . La méthode des cordes procède en deux temps : la corde est discrétisée en un nombre fini de points qui se déplacent sur la surface d'énergie selon la composante normale de la force thermodynamique $-[\nabla W(\varphi)]^\perp$. Ensuite, une étape de reparamétrisation renforce la condition $(|\varphi_\alpha|)_\alpha = 0$ [E 2002].

Les MEP calculés pour différentes compositions initiales ($r_0=1$, $T/T_c=0,8656$) sont représentés Figure 18. Il faut noter que le temps est fictif.

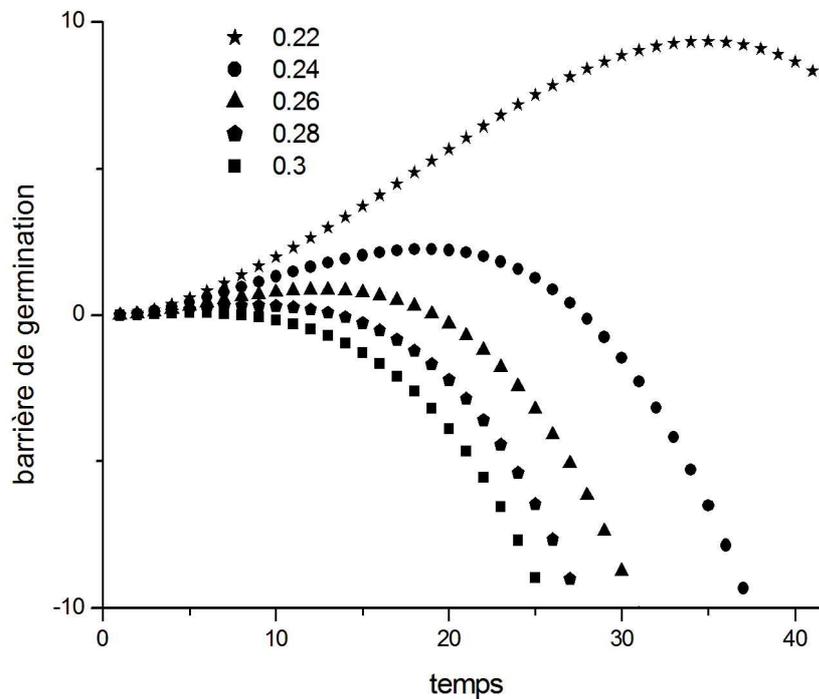


Figure 18 MEP pour différentes compositions initiales pendant la germination (temps fictif), $T/T_c=0,8656$.

L'énergie au point selle, ou le travail requis à la formation du germe critique, diminue avec la sursaturation et s'annule en s'approchant de la spinodale (0,3167) (Figure 19). Nos résultats

sont en très bon accord avec ceux de Cahn et Hilliard [Cahn 1959b] obtenus par la résolution numérique de l'équation d'Euler-Lagrange utilisée dans la recherche du point selle.

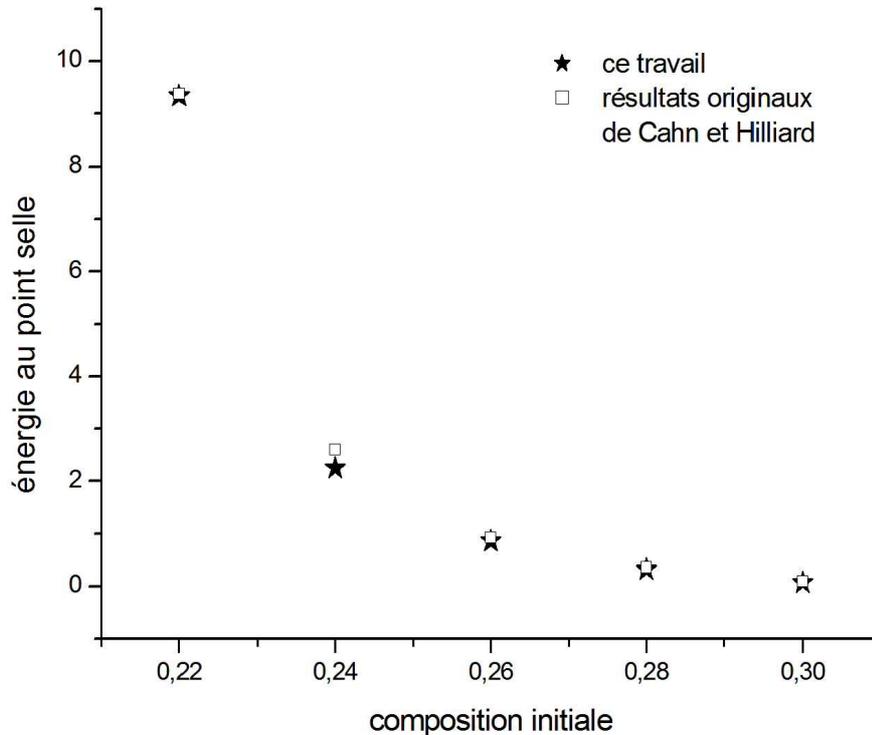


Figure 19 La barrière de germination pour différentes compositions initiales. Une comparaison est faite avec les résultats du papier original de Cahn et Hilliard [Cahn 1959b] obtenus par la résolution numérique de l'équation d'Euler-Lagrange utilisée dans la recherche du point selle.

Les profils de composition le long des MEP sont représentés Figure 20a-e pour différentes compositions initiales. Les profils critiques correspondants sont montrés en pointillés Figure 20a-e et représentés en fonction de la sursaturation Figure 20f.

Comme prédit par la théorie des interfaces diffuses de Cahn et Hilliard, la composition à cœur du germe tend vers la composition de la phase mère en s'approchant de la spinodale. On remarque également que la composition maximale à cœur est légèrement supérieure à la composition d'équilibre (0,8) et ceci d'autant plus qu'on s'approche de la spinodale. La règle des tangentes communes (ou maximisation de la force motrice) explique pourquoi les germes peuvent se former avec des compositions légèrement supérieures à la composition d'équilibre.

Enfin, le germe critique est de plus en plus diffus à mesure que l'on s'approche de la spinodale.

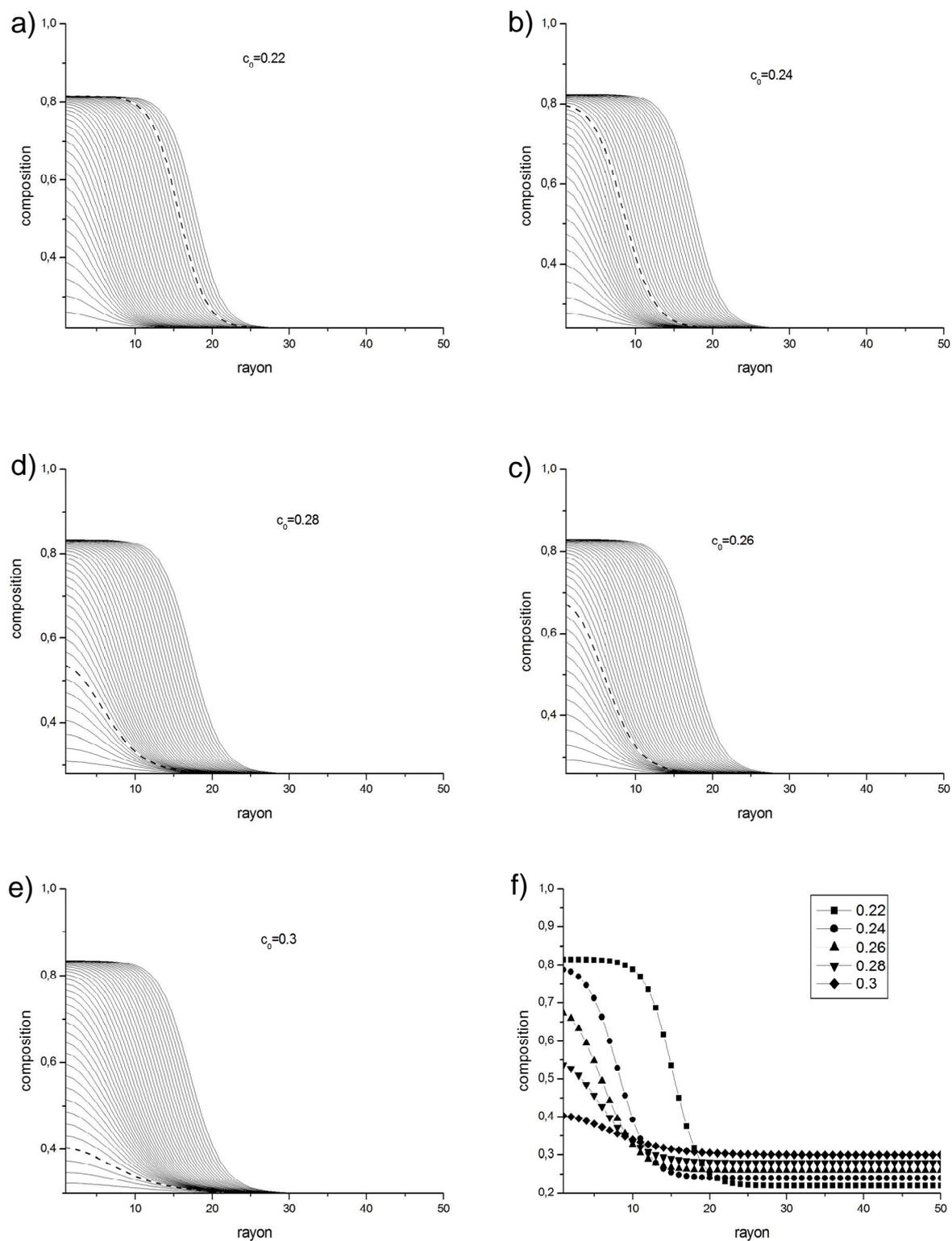


Figure 20 Dynamique d'évolution des profils de composition le long des MEP (a-e) pour différentes compositions initiales. Profils des germes critiques (f), $T/T_c=0,8656$.

Pour donner le comportement général du germe pendant le processus de germination, définissons $r_{1/2}$ tel que $c(r_{1/2})=(c(0)+c_0)/2$ avec $c(0)$ la composition à cœur. $c(0)$ est représenté en fonction de $r_{1/2}$ pour deux compositions initiales $c_0=0,22$ et $c_0=0,3$ (Figure 21).

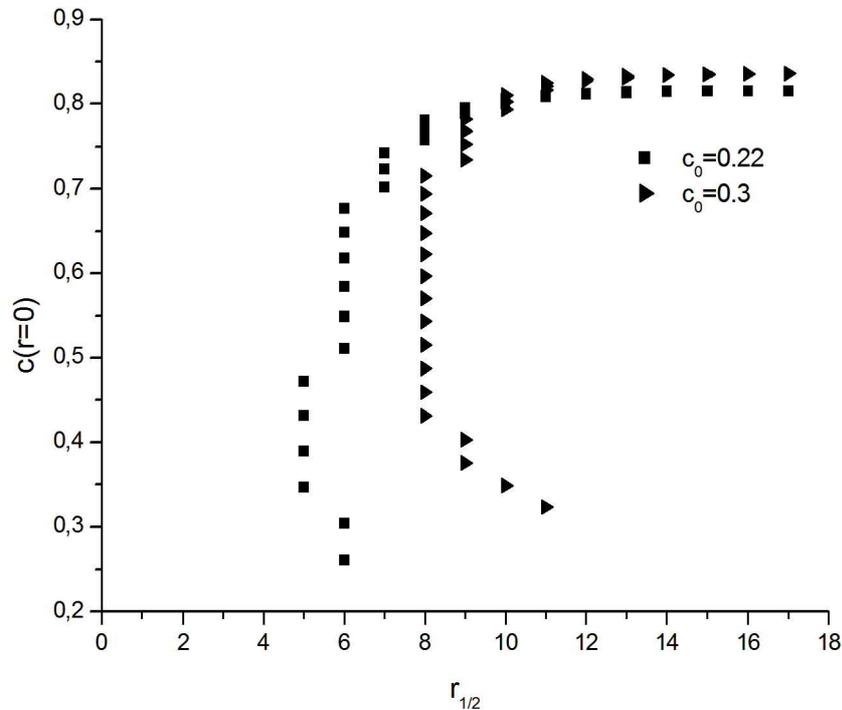


Figure 21 Composition à cœur du germe, $c(r=0)$, en fonction de $r_{1/2}$ pour deux compositions initiales (0,22 et 0,3), $T/T_c=0,8656$.

Un processus singulier est mis en évidence : le germe s'enrichit brutalement dans les premiers instants de la transformation puis $c(r=0)$ augmente lentement avec $r^{1/2}$ jusqu'à sa valeur d'équilibre. Ce comportement, qui est proche de celui déjà observé dans l'approche précédente (théorie de Gibbs généralisée), est indépendant de la sursaturation.

3. Application au système Si-B

Les précipités mixtes bore-silicium observés en sonde atomique tomographique dans le silicium fortement dopé au bore sont dilués et diffus. Ces observations sont en désaccord avec les prédictions théoriques de la germination classique qui prévoit la formation de la phase d'équilibre.

En raison des grandes différences de structures entre la phase d'équilibre SiB_3 et la structure du diamant, la formation directe de germes SiB_3 est très difficile, si ce n'est impossible. Par

conséquent, il paraît justifié de considérer que les germes enrichis en bore, qui se forment dans les premiers stades de la transformation, sont iso-structuraux. Nous allons confronter les modèles de germination non classique aux résultats expérimentaux pour tenter de donner une interprétation thermodynamique à ce processus non classique de germination.

Des précipités mixtes bore/silicium ont été observés en sonde atomique tomographique laser (SAT) [Cojocar 2009] dans un échantillon de silicium fortement implanté au bore (5×10^{15} /cm², 10 keV) et recuit pendant 1h à 600°C. Au pic d'implantation ($c_0 \sim 0,02$), les précipités de plusieurs centaines d'atomes (bore et silicium) contiennent moins de 10% de bore.

En considérant la limite de solubilité du bore dans le silicium à 873 K ($c_\alpha \sim 10^{-4}$), il est possible de déterminer, dans le cadre du modèle de solution régulière, la valeur de T_c correspondante sachant que $\ln(c_\alpha/(1-c_\alpha)) = 2(2c_\alpha - 1)T_c/T$. T_c est estimé à ~ 4000 K, soit $T/T_c = 0,22$. La théorie de Gibbs généralisée (pas d'énergie élastique) prédit la formation de germes critiques contenant 44 % de bore. Cette composition est encore bien au dessus de la composition expérimentale ($\sim 10\%$), mais elle est tout de même nettement inférieure à la composition d'équilibre ($\sim 100\%$ dans le modèle de solution régulière).

Ce simple modèle thermodynamique n'explique donc pas totalement la formation de germes si dilués. Si l'on considère que les germes sont iso-structuraux, il faut ajouter au bilan d'énergie la contribution des effets élastiques liés au désaccord paramétrique. Nous ne l'avons pas encore explicité, mais pour une solution régulière ajouter un terme proportionnel à $(c-c_0)^2$ dans la variation d'énergie libre associée à la transformation, ΔF , revient à diminuer T_c . En effet, ajouter un terme en $(c-c_0)^2$ dans ΔF équivaut à considérer une fonction d'énergie libre cohérente qui tient compte des effets élastiques, soit :

$$\frac{f_{coh}}{N_v} = \omega_{incoh} c(1-c) + k_B T (c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) - \frac{\tilde{\gamma}}{N_v} c(1-c) \quad (27)$$

avec $\tilde{\gamma} = E \cdot \delta^2 / (1-\nu)$, E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et δ le facteur de désaccord paramétrique. N_v est le nombre d'atomes de soluté par unité de volume, ω est l'énergie d'interaction, $\omega = 2k_B T_c$, k_B est la constante de Boltzmann et T_c la température critique. f_{coh} peut se mettre sous la forme :

$$\frac{f_{coh}}{N_v} = \omega_{coh} c(1-c) + k_B T (c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) \quad (28)$$

en écrivant $\omega_{coh} = \omega_{incoh} - \tilde{\gamma}/N_v$ ce qui signifie que $(T_c)_{coh} < (T_c)_{incoh}$ ($\omega = 2k_B T_c$) (Figure 22).

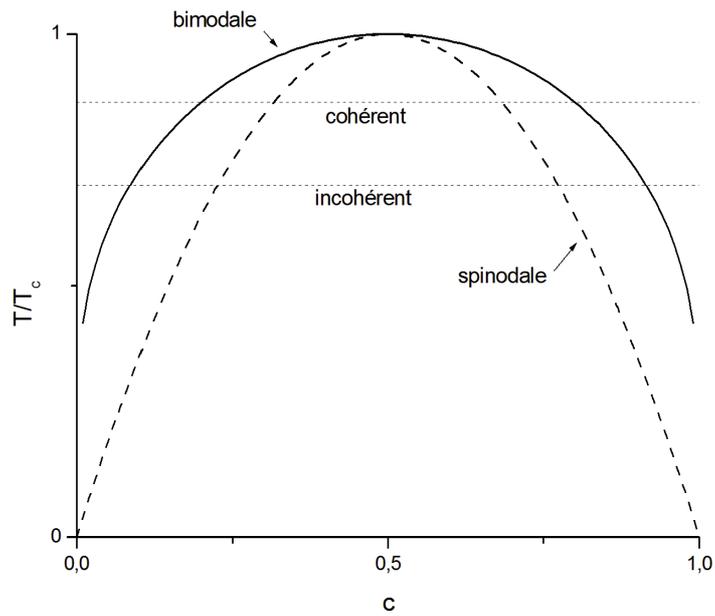


Figure 22 Diagramme $(T/T_c, c)$ d'une solution régulière. Les limites bimodales et spinodales du système cohérents sont supérieures au cas incohérent.

Ainsi, l'énergie libre de la phase incohérente (f^{incoh}) est égale à l'énergie de la phase cohérente (f^{coh}) quand le facteur de désaccord paramétrique (δ) est nul.

La Figure 23 représente la composition du germe critique c^* (théorie de Gibbs généralisée, pas d'énergie élastique) en fonction de T/T_c pour une valeur donnée de composition initiale $c_0=0,02$.

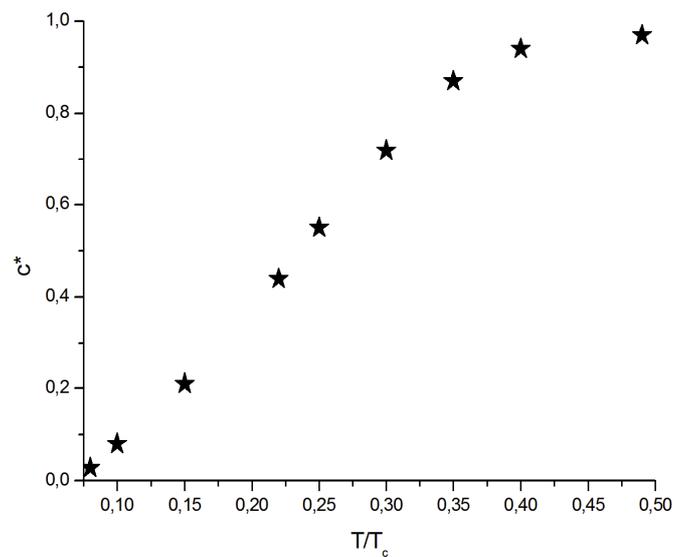


Figure 23 Composition c^* du germe critique en fonction de T/T_c .

On constate que pour de faibles valeurs de T/T_c , les germes critiques sont dilués ($c^* \sim 8\%$ pour $T/T_c=0,1$). c^* tend vers la composition nominale quand $T/T_c=0,08$, ce qui s'explique par le fait que c_0 tend vers la spinodale pour cette valeur de T/T_c et c^* tend vers 1 quand $T/T_c=0,5$ puisque que c_0 tend vers la limite bimodale (sursaturation quasi nulle).

A composition nominale et température constantes, diminuer T_c augmente c^* parce que la sursaturation diminue.

La limite de solubilité du bore dans le silicium est la ligne d'équilibre avec la phase SiB_3 , ce qui suggère qu'elle ne doit en théorie pas correspondre à la formation de germes iso-structuraux. La formation de germes très dilués pourrait venir du fait qu'ils sont iso-structuraux mais incohérents. Cette hypothèse requiert que des défauts accommodent les réseaux. La grande quantité de défauts créés par l'implantation pourrait contribuer à rendre les germes incohérents.

Néanmoins, il faut garder à l'esprit que la limite de solubilité correspondant à la formation de germes iso-structuraux (cohérents ou incohérents) est forcément supérieure à la limite de solubilité correspondant à la formation de la phase SiB_3 (Figure 24). Cette réflexion implique une valeur minimale de T/T_c de 0,22. Ainsi, la théorie de Gibbs généralisée prédit que les germes critiques contiennent au moins 44% de bore. La théorie des interfaces diffusées prédit la formation de germes relativement diffus (forte sursaturation).

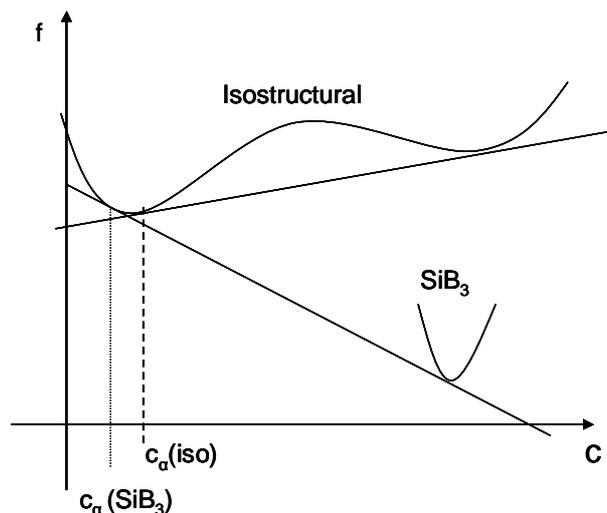


Figure 24 Représentation schématique des énergies libres de la solution solide Si-B et de la phase SiB_3 en fonction de la composition en bore (C). $C_a(\text{SiB}_3)$ et $C_a(\text{iso})$ sont respectivement les limites de solubilité en équilibre avec la phase SiB_3 et la phase iso-structurale enrichie en bore (cohérente ou incohérente).

Par conséquent, en s'intéressant finement aux aspects thermodynamiques de la germination, nous avons mis en évidence que la composition des germes critiques pouvait être différente de la composition d'équilibre afin de minimiser la barrière de germination.

L'étude relative aux MEP a révélé que les germes s'enrichissent brutalement dans les premiers instants de la transformation et que l'énergie élastique ralentit l'enrichissement des germes autour de leur taille critique.

Pour le système Si-B fortement dopé, nous avons donné une tendance, mais la thermodynamique seule ne semble pas être capable seule d'expliquer pourquoi les amas mixtes bore-silicium sont si dilués. Il est probable notamment que des aspects cinétiques, comme des interactions avec les défauts d'implantation, jouent un rôle important dans la transformation de phase.

Références

- [Athenes 1996] M. Athenes, P. Bellon, G. Martin, F. Haider, *Acta Materialia* 44 (1996) 4739.
- [Becker 1935] R. Becker and W. Döring. *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1935) 719-752.
- [Cahn 1958] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258.
- [Cahn 1959a] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1959) 258.
- [Cahn 1959b] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 688.
- [Cheng 2010] X. Cheng, L. Lin, W. E, P. Zhang and An-Chang Shi, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 148301.
- [Cojocaru 2009] O. Cojocaru-Mirédin, D. Mangelinck and D. Blavette, *J. of Appl. Phys.* 106 (2009) 113525.
- [Du 2009] Q. Du and L. Zhang, *Commun. Math. Sci.* 7 (2009) 1039.
- [Gibbs 1928] J.W. Gibbs, *Trans. Connecticut Acad. Sci.* 3 (108) (1875–1878) 343, see also: J.W. Gibbs, *The Collected Works*, vol. 1, Longmans Green, New York/London/Toronto, (1928).
- [E 2002] W. E, W. Ren and E. Vanden-Eijnden, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 052301.
- [E 2007] W. E, W. Ren and E. Vanden-Eijnden, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164103.
- [Hashizume 1986] T. Hashizume, K. Hono, Y. Hasegawa, K. Hirano et T. Sakurai, *J. Phys. Colloques* 47 (1986) C2-171-C2-177.
- [Henkelman 2000a] G. Henkelman and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9978.
- [Henkelman 2000b] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901.
- [Iwamatsu 2009] M. Iwamatsu, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 244507.
- [Lustko 2008a] J. F. Lutsko, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 184711.
- [Lustko 2008b] J. F. Lutsko, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 244501.
- [Qiu 2008] C. Qiu, T. Qian, and W. Ren, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 154711.
- [Schmelzer 2000] J. W. P. Schmelzer, J. Schmelzer, I. Gutzow, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 3820.
- [Schmelzer 2004] J. W. P. Schmelzer, A. R. Gokhman, V. M. Fokin, *On the Dynamics of First-Order Phase Transitions in Multi-Component Systems*, *J. Colloid Interface Science* 272 (2004) 109.
- [Soisson 2000] F. Soisson, G. Martin, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 203.
- [Thompson 2007] K. Thompson, P. L. Flaitz, P. Ronsheim, D. J. Larson, and T. F. Kelly, *Science* 317 (2007) 1370.
- [Turnbull 1949] D. Turnbull, J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71.
- [van der Waals 1908] J.D. van der Waals, Ph. Kohnstamm, *Lehrbuch der Thermodynamik*, Johann-Ambrosius-Barth Verlag, Leipzig/Amsterdam, (1908).
- [van der Waals 1893] J.D. Van der Waals, *Z. Phys. Chem.* 13 (1893) 657.
- [Weakliem 1993] C. L. Weakliem and H. Reiss, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 5374.
- [Zhang 2008] C.-Z. Zhang and Z.-G. Wang, *Phys. Rev. E* 77 (2008) 021906.
- [Zhang 2010] L. Zhang, L. Q. Chen and Q. Du, *J. Comp. Phys.* 229 (2010) 6574.
- [Zeldovich 1942] Zeldovich, *J. Exper. Theor. Phys. U.S.S.R.* 12 (1942) 525.

III. Statistiques de distribution des atomes et mise en amas

Les amas mixtes bore/silicium contiennent peu d'atomes de solutés (~10-100) dans les premiers stades de la précipitation. En sonde atomique tomographique (SAT) [Blavette 1993, Miller 2000a, Gault 2006], ces objets sont presque indiscernables de la matrice. Pour autant, la SAT est la seule technique expérimentale pouvant apporter des informations chimiques à cette échelle.

Un autre défi de ce travail de thèse est donc de se donner les moyens statistiques de détecter ce type d'objets en SAT, en étant capable de discerner une distribution non aléatoire des atomes de soluté, et de déterminer si elle a un sens. Un deuxième enjeu est d'estimer la composition des phases en présence par le biais d'outils statistiques, les moyens classiques (ou à la main) étant voués à l'échec ou arbitraires pour ce type d'objets. Enfin, nous présentons un nouvel algorithme d'identification d'amas construit également sur une distribution statistique. Avant tout, nous décrivons succinctement le principe de fonctionnement de la SAT.

1. La sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument analytique destiné à l'analyse des matériaux à l'échelle de l'atome [Müller 1956, Müller 1968, Cerezo 1988, Blavette 1993]. Il était, dans un premier temps, limité à l'analyse des métaux. Il s'est, par la suite, ouvert à l'étude des mauvais conducteurs de l'électricité (les semi-conducteurs, les oxydes... [Ronsheim 2008, Blavette 2008]) avec le développement de la sonde laser (La-SAT) [Gault 2006, Bunton 2007]. Le principe de la SAT est décrit très succinctement.

Un échantillon, sous la forme d'une pointe (rayon de courbure $R < 50$ nm), est soumis à un fort potentiel électrique ($V \sim kV$) dans une enceinte sous ultra-vide ($\sim 10^{-10}$ Torr). Le champ électrique (E) à l'apex de la pointe est très intense :

$$E = \frac{V}{\beta R}$$

avec β un facteur de champ (typiquement $\beta=5$). Ce champ peut atteindre plusieurs volts par nanomètre. Il suffit pour provoquer l'ionisation des atomes de surface : on parle d'évaporation par effet de champ.

L'ion évaporé est projeté sur un détecteur sensible en position [Deconihout 1993, Da Costa 2005]. Connaissant le point d'impact, il est possible de déterminer sa position d'origine (Figure 25) [Blavette 1982]. Le grandissement est de plusieurs millions et la résolution spatiale de l'instrument est de l'ordre du nanomètre.

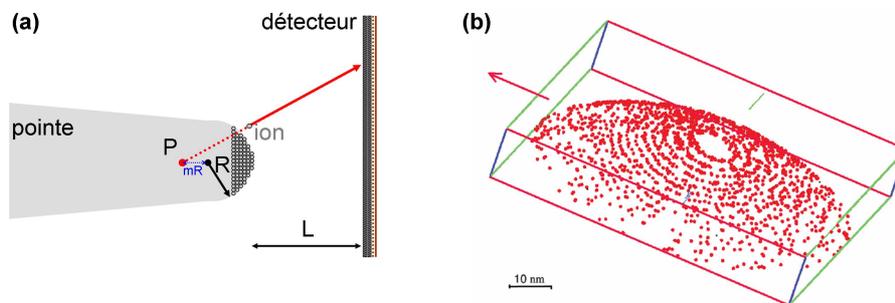


Figure 25 (a) Principe de la sonde atomique tomographique : les atomes évaporés de la surface de la pointe sont projetés sur le détecteur sensible en position. (b) Image de désorption d'une pointe de tungstène obtenue en La-APT [Houard 2010].

La reconstruction en profondeur se fait à partir de l'ordre de détection des ions (voir la thèse de F. Vurpillot [Vurpillot 2002] pour une compréhension fine des algorithmes de reconstruction). A titre d'exemple, la reconstruction d'un transistor MOSFET est donnée Figure 26.

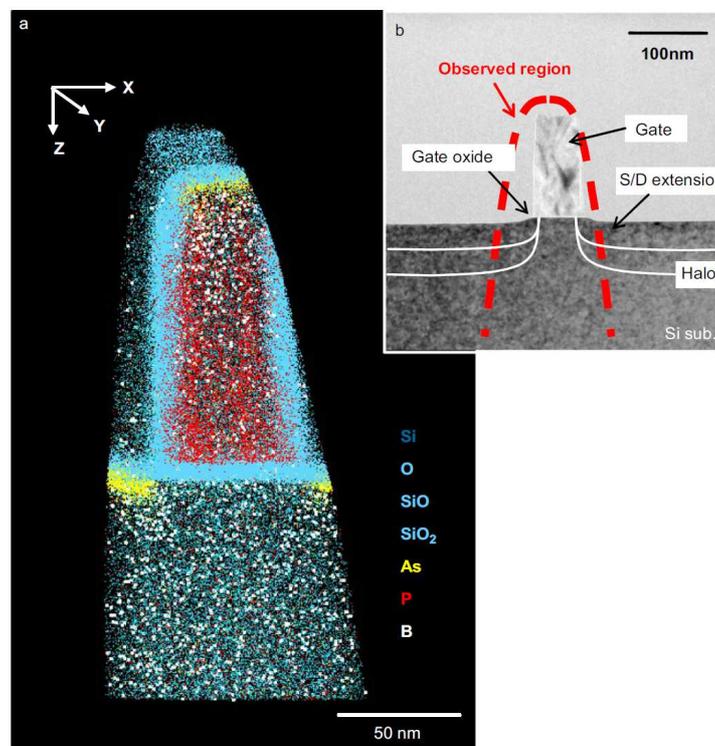


Figure 26 (a) Analyse en La-APT d'un transistor MOSFET. 0,1% des atomes de Si ont été représentés. (b) Vue en microscopie électronique en transmission [Inoue 2009].

La nature chimique des ions est déterminée par spectrométrie de masse à temps de vol [Tsong 1984]. En égalant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de l'ion n fois chargé, la mesure du temps de vol (t) permet de déterminer le rapport masse sur charge (m/n) :

$$\frac{m}{n} = 2eV \frac{t}{L}$$

avec L la distance pointe/détecteur et e la charge de l'électron.

En La-SAT, c'est la combinaison d'un fort champ électrique et d'une impulsion laser ultra-courte qui produit l'ionisation des atomes de surface par une augmentation brutale et très brève de la température [Houard 2010].

Une analyse de sonde atomique génère une distribution tridimensionnelle des atomes évaporés et détectés. Les outils statistiques développés dans ce chapitre sont dédiés à l'analyse de la distribution des atomes de soluté. Nous donnons maintenant les bases théoriques sur lesquelles sont fondés la majorité de ces outils.

2. Distribution de distances au $k^{\text{ième}}$ voisin

Commençons par définir ce qu'est un processus homogène de Poisson, concept que nous allons utiliser ensuite. Le processus homogène de Poisson est le modèle de base pour l'étude des distributions d'individus (points, atomes...) dans l'espace [Baddeley 2004]. La distribution des individus dans l'espace est un processus homogène de Poisson si et seulement si l'hypothèse de leur répartition aléatoire est vérifiée. En pratique, un processus homogène de Poisson de densité ρ vérifie les propriétés suivantes :

- i. Le nombre de points dans une région B suit une loi de Poisson de moyenne $\rho.v(B)$ avec $v(B)$ la mesure de Lebesgue de la région B .
- ii. Soit n points de B , il forme un échantillon indépendant de la distribution uniforme de B .

Le second point indique qu'il n'y a pas d'interactions entre les individus. Considérons la distribution spatiale des solutés (typiquement B dans A). Pour les matériaux cristallins, les atomes sont distribués sur les sites du réseau. Néanmoins, après une analyse en sonde atomique tomographique, le réseau est partiellement détruit et la distribution des solutés peut dans certains cas être comparée à un processus homogène de Poisson.

La question est donc de déterminer quand il est possible de comparer la distribution expérimentale (SAT) des solutés à un processus aléatoire pour mettre en évidence des phénomènes de mise en amas ou de mise en ordre. Il est admis que la résolution spatiale de la sonde atomique permet seulement d'imager, dans certains cas, les plans perpendiculaires à la direction d'analyse. En pratique le réseau cristallin est caché quand la concentration en soluté est faible (typiquement <5%). Quelquefois le réseau est complètement détruit. Dans ces cas particuliers, il est légitime de comparer la distribution expérimentale des solutés à un processus aléatoire.

Pour mettre en évidence une déviation par rapport au hasard, nous utiliserons les distributions de distances au $k^{\text{ième}}$ voisin et principalement la distribution au premier voisin. Cette dernière décrit la distribution en distances au premier voisin en termes de probabilités à partir d'un point d'origine.

Considérons un réseau de points (3 dimensions) produit par un processus stochastique (ou homogène) de Poisson. Cette hypothèse permet de calculer à partir d'une loi de Poisson le nombre de points contenus dans une sphère de rayon r (propriétés i.). Choisissons au hasard un point de ce réseau (de volume V), la probabilité que la sphère de rayon r centrée sur ce point origine ne contienne pas d'autres points est donc $\exp(-4\pi\rho r^3/3)$ avec ρ la densité de points par unité de volume. Cette probabilité correspond à la probabilité que le premier voisin soit à une distance $\geq r$. La probabilité que le premier voisin soit à une distance $\leq r$ est donc $1 - \exp(-4\pi\rho r^3/3)$. En dérivant $1 - \exp(-4\pi\rho r^3/3)$ par rapport à r , on obtient la densité de probabilité que la distance au premier voisin soit comprise entre r et $r+dr$ [Clark 1954, Clark 1979, Philippe 2009, De Geuser 2005]:

$$P_1(r) = 4\pi r^2 \rho \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho r^3\right) dr \quad (29)$$

Les valeurs approchées du premier, deuxième et troisième moment de $P_1(r)$ sont données dans le Tableau 1. Elles proviennent respectivement de $E(r)$, $E(r^2)$ et $E(r^3)$:

$$E_1(r^s) = \int_0^{\infty} r^s P_1(r) \quad s=1,2,3 \quad (30)$$

La valeur moyenne de $P_1(r)$, notée r' , calculée comme $E(r)$ est $\sim 0,55397/\rho^{1/3}$ [Clark 1979]. Le deuxième moment (l'erreur standard), noté σ , est calculé comme $E(r^2) - r'^2$, $\sigma \sim 0,20136/\rho^{1/3}$. Enfin, le troisième moment (ou asymétrie), noté α_3 , dérive de $E(r^3)$, $\alpha_3 \sim 0,1593$. Une asymétrie

positive indique la distribution est concentrée à gauche (ou allongée sur la droite). $\alpha_3=0$ pour une distribution symétrique.

La distance la plus probable, r^* , est calculée à partir de $dP_1(r)/dr=0$, $r^* \sim 0,54193/\rho^{1/3}$. r^* est très proche de r' en raison de la faible asymétrie de $P_1(r)$ [Philippe 2009].

Distance plus probable r^*	Distance moyenne r'	Erreur standard σ	Asymétrie α_3
$0,54193/\rho^{1/3}$	$0,55397/\rho^{1/3}$	$0,20136/\rho^{1/3}$	0,1593

Tableau 1 Distance plus probable, premier, deuxième et troisième moment de la distribution des distances au premier voisin $P_1(r)$. ρ est la densité de points par unité de volume.

Intéressons nous désormais à la distribution des distances au $k^{\text{ième}}$ voisin, noté $P_k(r)$. On propose ici de démontrer par récurrence l'expression de $P_k(r)$, qui est à mon sens la démonstration la plus intuitive. Considérons un réseau aléatoire de points de densité ρ et choisissons une origine O . Notons (O, r_1) la sphère de centre O et de rayon r_1 . La probabilité qu'il n'y ait pas d'autres points dans (O, r_1) s'écrit [Thompson 1956]:

$$P(0 \text{ dans } (O, r_1)) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho r_1^3\right) \quad (31)$$

La probabilité qu'il y'ait au moins un individu dans la couronne sphérique comprise entre les deux sphères (O, r_1) et (O, R_1) s'écrit donc :

$$P(> 0 \text{ dans } (r_1, R_1)) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho(R_1^3 - r_1^3)\right) \xrightarrow{R_1 \rightarrow r_1} 4\pi\rho r_1^2 dr_1 \quad (32)$$

La probabilité que le premier voisin soit distant de r_1 de l'origine (analogue à $P_1(r_1)$) est donc :

$$P(r_1) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho r_1^3\right) 4\pi\rho r_1^2 dr_1 \quad (33)$$

En procédant de la même manière, on peut écrire $P(r_2|r_1)$ la probabilité que le second voisin soit à une distance r_2 du centre sachant que le premier est à r_1 , et $P(r_1, r_2)$ la probabilité jointe que le premier soit à r_1 et le deuxième à r_2 :

$$P(0 \text{ dans } (r_1, r_2)) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho(r_2^3 - r_1^3)\right) \quad (34)$$

$$P(> 0 \text{ dans } (r_2, R_2)) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho(R_2^3 - r_2^3)\right) \xrightarrow{R_2 \rightarrow r_2} 4\pi\rho r_2^2 dr_2 \quad (35)$$

$$P(r_2|r_1) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho(r_2^3 - r_1^3)\right) 4\pi\rho r_2^2 dr_2 \quad (36)$$

$$P(r_1, r_2) = P(r_1).P(r_2|r_1) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho r_2^3\right) (4\pi\rho)^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (37)$$

Pour le troisième voisin :

$$P(0 \text{ dans } (r_2, r_3)) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho(r_3^3 - r_2^3)\right) \quad (38)$$

$$P(> 0 \text{ dans } (r_3, R_3)) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho(R_3^3 - r_3^3)\right) \xrightarrow{R_3 \rightarrow r_3} 4\pi\rho r_3^2 dr_3 \quad (39)$$

$$P(r_3|r_1, r_2) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho(r_3^3 - r_2^3)\right) 4\pi\rho r_3^2 dr_3 \quad (40)$$

$$P(r_1, r_2, r_3) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho r_3^3\right) (4\pi\rho)^3 r_1^2 r_2^2 r_3^2 dr_1 dr_2 dr_3 \quad (41)$$

Ainsi :

$$P(r_1, r_2, \dots, r_k) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho r_k^3\right) (4\pi\rho)^k r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \dots r_k^2 dr_k \quad (42)$$

où $0 \leq r_1 \leq r_2 \leq \dots \leq r_k$. La probabilité (en 3D) absolue que le $k^{\text{ième}}$ voisin soit à une distance $r_k=r$ de l'origine, que nous noterons $P_k(r)$, est obtenue en intégrant le résultat précédant sur r_1 de 0 à r_2 , puis sur r_2 de 0 à $r_3 \dots$ jusqu'à r_{k-1} de 0 à r_k :

$$P_k(r) = \frac{3}{(k-1)!} \left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)^k r^{3k-1} \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho r^3\right) dr \quad (43)$$

Les intégrations successives signifient qu'on ne s'intéresse pas précisément aux $k-1$ premiers voisins, sachant seulement qu'ils sont à des distances $\leq r$. Sans s'attarder sur les moments de cette distribution, notons tout de même que l'écart type diminue quand k augmente [Stephenson 2007], ce qui signifie que la distribution devient de plus en plus étroite. Ce résultat peut justifier l'utilisation de distributions en distances d'ordre plus élevé ($k>1$) pour mettre en évidence la superposition de 2 distributions aléatoires dont les moyennes sont proches. Cependant, les problèmes liés aux interfaces matrice/précipités sont accentués quand on augmente k .

3. Distance moyenne au premier voisin comme mesure du hasard

De manière générale, il est capital de caractériser la distribution des solutés. En microélectronique, la distribution des dopants peut avoir un impact primordial sur les propriétés électriques du matériau semi-conducteur. Il est admis notamment que les dopants

piégés dans les amas (précipitation) ou ségrégant sur les défauts d'implantation sont majoritairement inactifs.

La distribution des solutés peut permettre d'étudier en détail des phénomènes comme la précipitation. Il est nécessaire notamment de pouvoir discerner de subtiles déviations par rapport au hasard pour étudier les premiers stades de la précipitation, étapes pendant lesquelles se forment les premiers germes (ou typiquement la formation des BIC's). La sonde atomique est un outil unique pour étudier la formation des premiers germes. Néanmoins, comme des regroupements d'atomes de soluté peuvent exister de manière fortuite (par hasard), la démonstration d'une distribution non aléatoire des atomes de soluté peut s'avérer ardue.

En pratique, on réalise souvent un test du χ^2 [Pearson 1904] sur la mesure du nombre de solutés dans une boîte, ce qui requiert un échantillonnage du volume d'analyse. La distribution $P(N)$ du nombre de boîtes contenant N atomes de soluté est reportée. Le test rend compte de la probabilité que le hasard ne produise pas la distribution expérimentale.

Ici, nous proposons une autre méthode basée sur la distance moyenne au premier voisin pour démontrer qu'une distribution n'est pas aléatoire, toujours par un rejet d'hypothèse nulle (comme pour le test du χ^2). Cette mesure de l'espace renseigne de la manière dont la distribution expérimentale dans un volume fini V (volume d'analyse en SAT) s'écarte du hasard et de l'importance de cet écart.

Le test est forcément sensible au choix du volume de travail, à cause du nombre d'occurrences dans celui-ci (lié à la densité) mais également à cause des bords. Prenons un exemple, la distribution des solutés peut s'avérer aléatoire dans un volume donné, mais non aléatoire dans un volume plus grand incluant le premier volume, ou inversement. En conséquence, le volume de travail V doit être le plus grand possible pour éviter de formuler des conclusions erronées.

La moyenne expérimentale des distances aux premiers voisins s'écrit simplement :

$$\langle r \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r_n \quad (44)$$

avec r_n la distance premier voisin de l'atome n et N le nombre total d'atomes de soluté dans le volume choisi V (tel que la densité $\rho=N/V$). Nous proposons de comparer la moyenne expérimentale $\langle r \rangle$ à la moyenne théorique r' d'une distribution aléatoire de densité ρ soit

$\sim 0,55397/\rho^{1/3}$. La mesure de $R = \langle r \rangle / r'$ peut être utilisée pour démontrer l'occurrence d'une distribution non aléatoire. $R=1$ pour une distribution parfaitement aléatoire (de volume infini).

La mesure de R a été introduite par Clark et Evans en 1954 [Clark 1954] pour étudier la répartition d'une population d'arbres. Leur approche peut s'étendre à bon nombre d'applications et notamment à l'étude de la distribution des atomes de soluté (ou dopants dans les semi-conducteurs). La mesure de R est facile à réaliser, à comprendre et à interpréter. En effet, $R=0,5$ indique que les premiers voisins sont en moyenne deux fois plus proches que pour une distribution parfaitement aléatoire. $R < 1$ si précipitation et $R > 1$ rend compte d'une mise en ordre.

Pour savoir si l'écart observé entre les moyennes expérimentale et théorique est significatif, on peut se référer à une loi normale. L'erreur standard v de la loi normale est $v = (\langle r \rangle - r') / \sigma'$ avec σ' l'erreur standard sur la distance moyenne au premier voisin, $\sigma' = \sigma / N^{1/2}$. σ est le second moment de la distribution des distances au premier voisin (Tableau 1) et N est le nombre de distances mesurées. v indique si un écart à la distribution théorique (aléatoire) est significatif. $v = 1,96$ indique un seuil de confiance de 5%.

Comme déjà évoqué de manière implicite, même pour une distribution parfaitement aléatoire, la mesure (l'observable) dans un volume fini diffère de la valeur théorique. Le paramètre v permet donc d'éviter d'énoncer de fausses conclusions. $v = 2,58$ indique que dans 1% des cas, purement par chance, une distribution aléatoire donne dans le volume en question la valeur de R mesurée (observée). Comme v est directement proportionnel à $N^{1/2}$, il convient de travailler avec le volume le plus grand possible pour augmenter le degré de signification du test. Pour un même écart $\langle r \rangle - r'$, plus le volume de travail V sera grand (en termes de distances mesurées N), plus l'écart sera significatif, et donc plus il aura de sens.

Le test statistique sur la mesure de la distance moyenne au premier voisin a été effectué sur plusieurs échantillons tests (expériences de sonde atomique) : SiGe, SiAs et SiB. La mesure a été faite sur les dopants : Ge, As ou B. Les reconstructions en 3 dimensions des analyses en sonde atomique sont montrées Figure 27, seuls les dopants sont représentés.

Pour les 4 volumes de la Figure 27 (SiGe, SiAs1, SiAs2 et SiB), les résultats du test sont résumés dans le Tableau 2, P est la probabilité que le hasard (pour une distribution parfaitement aléatoire de même densité) ait dans le volume correspondant produit une distribution des atomes de soluté de valeur moyenne $\langle r \rangle$.

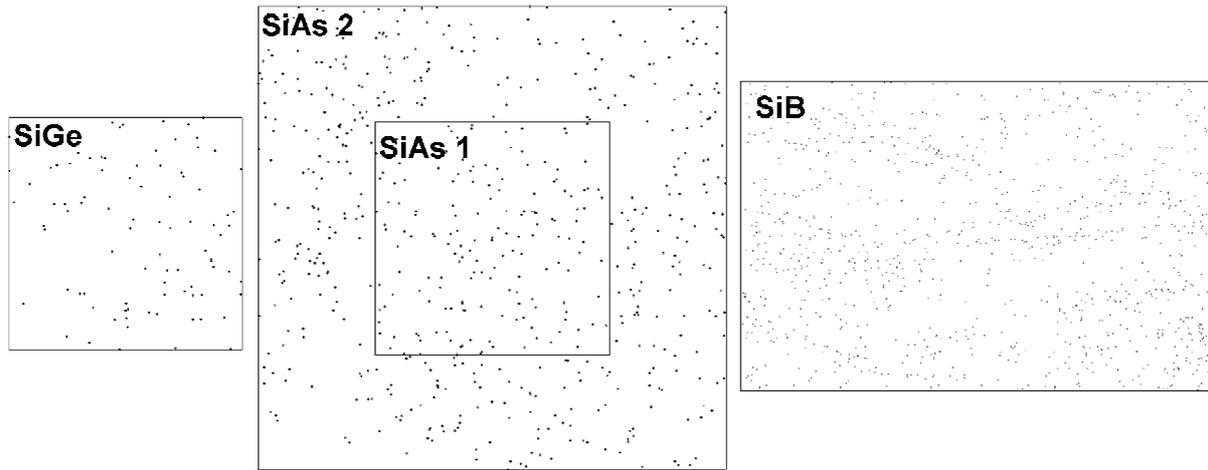


Figure 27 Distributions atomiques (expériences de sonde atomique) des systèmes SiGe, SiAs et SiB. Seuls les dopants sont imagés.

Dans le système SiGe, la distance moyenne au premier voisin observée est 1,053 fois plus grande que la distance théorique attendue. $P=17\%$ (Tableau 2) signifie que dans 17% des cas, purement par chance, le hasard pourrait produire un écart plus grand entre $\langle r \rangle$ et r' . On ne conclura pas à une distribution non aléatoire des atomes de Ge dans ce cas, le degré de confiance n'est pas suffisant.

	SiGe	SiAs 1	SiAs 2	SiB
N	90	75	595	1009
V (nm ³)	125	125	1000	2250
ρ (at/nm ³)	0,72	0,6	0,595	0,4484
$\langle r \rangle$ (nm)	0,6509	0,7054	0,6518	0,6474
r' (nm)	0,6181	0,6568	0,6586	0,7238
$R=\langle r \rangle / r'$	1,053	1,079	0,99	0,894
σ	0,2247	0,2387	0,2394	0,2631
σ'	0,0237	0,0276	0,0098	0,0083
ν	1,38	1,76	0,69	9,2
P	0,17	0,078	0,49	0,000002

Tableau 2 Résultats du test statistique sur la mesure de la distance moyenne au premier voisin effectué sur les différents volumes Figure 27 : SiGe, SiAs1, SiAs2 et SiB.

Pour SiAs1, $R=1,079$ et $P=0,078$, soit $\sim 8\%$ de chance que le hasard ait conduit à cette observable. Le risque de se tromper en rejetant l'hypothèse d'une distribution aléatoire est donc faible ($\sim 8\%$). Néanmoins le test effectué sur SiAs 2 qui contient SiAs 1 montre qu'il y a une chance sur deux ($P\sim 0,5$) pour qu'une distribution parfaitement aléatoire produise un écart plus grand entre $\langle r \rangle$ et r' . Ce résultat illustre bien le fait qu'il est préférable de travailler sur le plus grand volume possible.

Enfin, pour le système SiB, P tend vers 0, et dans ce cas on peut dire, par un rejet d'hypothèse nulle, que les atomes de soluté (B) ne sont pas distribués aléatoirement, et que précisément on a mis en évidence ici un phénomène de mise en amas ($R < 1$).

Il est admis que le test du χ^2 dépend du choix de la boîte de sous-échantillonnage du volume d'analyse. Moody et al. ont montré les limites du test du χ^2 (ambiguë pour de trop grands volumes / ou de fortes concentrations en soluté) et ont proposé l'utilisation des tables de contingence et notamment du coefficient de contingence μ [Moody 2007, Moody 2008] et ont montré son efficacité. Ici, nous avons proposé un autre test basé sur la distance moyenne au premier voisin qui ne requiert pas d'échantillonnage du volume d'analyse et évite donc les problèmes qui y sont liés.

4. Estimation de la composition des phases

Après démonstration par un test statistique d'un phénomène de mise en amas des atomes de soluté au sein de la solution solide, nous proposons d'utiliser des méthodes statistiques pour estimer la composition des phases en présence. Nous avons développé une méthode basée sur les distributions de distances au premier voisin : la méthode 1NN (pour « first nearest neighbour ») [Philippe 2009].

a. Méthode 1NN

Considérons un système composé d'amas enrichis en atomes B (phase β) dispersés dans une solution solide AB (phase α). La distribution des atomes B dans les phases α et β est supposée aléatoire. Nous assimilons les atomes B à des points (pas de sphère de frustration). Les distributions de distances au premier voisin des atomes B de chacune des phases ($P_\alpha(r)$ et $P_\beta(r)$) s'écrivent donc :

$$P_i(r) = 4\pi r^2 q \rho_i \exp\left(-\frac{4}{3} \pi q \rho_i r^3\right) dr \quad i = \alpha, \beta \quad (45)$$

ρ_α et ρ_β sont les densités atomiques en B (en at/nm³) dans chacune des phases. Comme la méthode 1NN a pour vocation de s'appliquer à des expériences de sonde atomique, nous introduisons ici le rendement q du détecteur (typiquement $q \sim 0,5-0,6$). ρ_α et ρ_β sont donc les densités réelles. $q\rho_\alpha$ et $q\rho_\beta$ sont les densités apparentes en SAT, où l'on perd approximativement un atome sur deux à cause du rendement du détecteur.

On considère en première approximation qu'il n'y a pas de régions communes entre les phases α et β . On néglige également les effets liés aux interfaces. La densité de probabilité pour un atome B d'avoir son premier voisin B à une distance comprise entre r et $r+dr$ peut s'écrire comme une somme pondérée de $P_\alpha(r)$ et $P_\beta(r)$ [Philippe 2009]:

$$P(r) = (1-f)P_\alpha(r) + fP_\beta(r) \quad (46)$$

La fraction des distances premiers voisins entre atomes B dans la phase β est notée f . Elle correspond à la fraction d'atomes B dans la phase β , $f=N_\beta^B/N^B$ (ratio du nombre de B dans β sur le nombre total de B), et s'exprime en fonction de ρ_α , ρ_β et ρ_0 ($\rho_0=N^B/V$) :

$$f = \frac{\rho_0}{\rho_\beta} \frac{\rho_0 - \rho_\alpha}{\rho_\beta - \rho_\alpha} \quad (47)$$

où $(\rho_0 - \rho_\alpha)/(\rho_\beta - \rho_\alpha)$ est la fraction molaire f_m . On peut montrer que la fraction molaire est égale à la fraction volumique quand les volumes atomiques des deux phases sont égaux.

La distance la plus probable dans chacune des phases (tel que $dP_i/dr=0$) est directement dépendante de la densité et s'écrit :

$$r_i = \left(\frac{1}{2\pi q \rho_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad i = \alpha, \beta \quad (48)$$

r_β est la distance moyenne au premier voisin dans la phase β . On peut donner une estimation de la largeur W_β de la distribution $P_\beta(r)$ (ou $P_\alpha(r)$) en fonction de r_β (ou r_α). Définissons un intervalle de confiance (ε) tel que la probabilité que $r < W_\beta$ soit égale à $1 - \varepsilon$:

$$\int_0^{W_\beta} P_\beta(r) = 1 - \varepsilon \Leftrightarrow \frac{W_\beta}{r_\beta} = \left(\frac{3}{2} \ln \frac{1}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (49)$$

Ainsi $W_\beta(\varepsilon=0,005) \sim 2r_\beta$, la largeur d'une distribution est approximativement égale à deux fois sa distance moyenne.

Rappelons ici que nous avons négligé les effets liés aux interfaces. Instinctivement, on conçoit que les atomes B de la phase β à proximité des interfaces α/β ont en moyenne une distance au premier voisin plus grande que celle des atomes au cœur de la phase β , les précipités étant enrichis en B et la matrice appauvrie. A l'inverse, les atomes B de la phase α à proximité des interfaces α/β ont en moyenne une distance au premier voisin plus petite que celle des atomes au cœur de la phase α . Ce dernier effet est négligeable si la fraction volumique des précipités est faible.

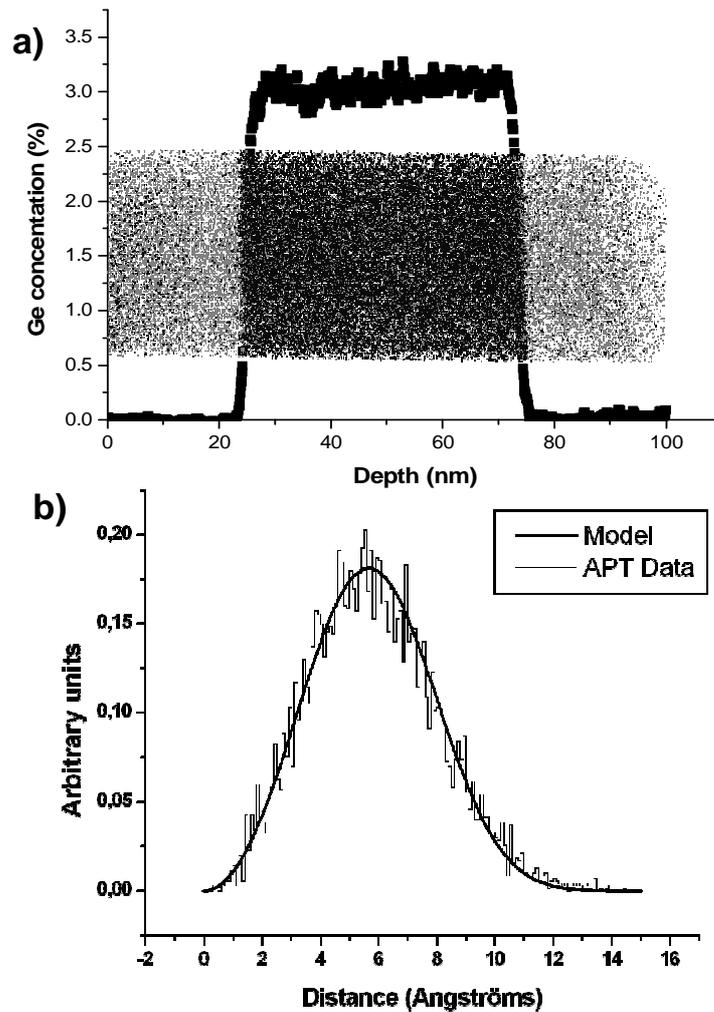


Figure 28 a) Reconstruction 3D (SAT) d'un échantillon test de Si contenant une couche Si avec 3% de Ge. Seuls les atomes de Ge sont représentés. Le profil de concentration en Ge est superposé au volume d'analyse. **b)** Distribution de distances au premier voisin expérimentale et théorique [Philippe 2009].

Dans un premier temps considérons un système monophasé : une solution solide Si-Ge contenant 3% de Ge. La reconstruction 3D de l'échantillon après analyse en sonde atomique est donnée Figure 28a. Le test statistique sur la mesure de la distance moyenne au premier voisin montre qu'on ne peut rejeter l'hypothèse nulle avec un risque raisonnable. Ainsi, la distribution de distance au premier voisin théorique se superpose à la distribution expérimentale (Figure 28b) parce que le Ge est distribué aléatoirement dans la matrice de Si.

Considérons désormais un système biphasé : un échantillon de Si implanté au B contenant des amas nanométriques (Figure 29). Un test statistique sur la mesure de la distance moyenne au premier voisin a montré que la probabilité de se tromper en rejetant l'hypothèse d'une distribution aléatoire des atomes de soluté tendait vers 0.

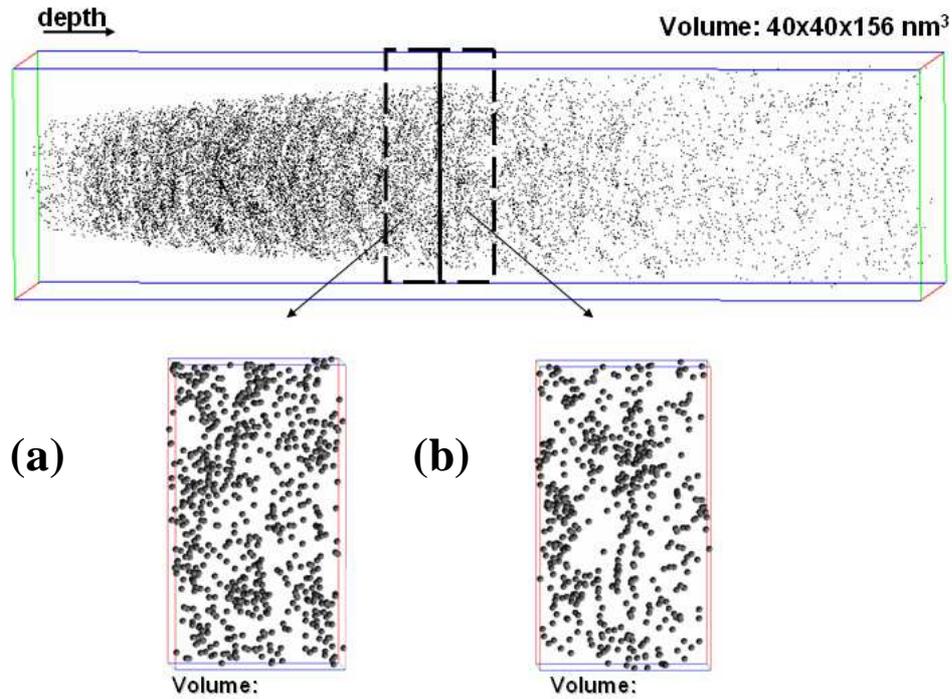


Figure 29 Reconstruction 3D (SAT) d'un échantillon test de Si implanté au B. Des regroupements d'atomes de B sont visibles dans les volumes a et b [Philippe 2009].

Utiliser un profil de concentration à travers des objets nanométriques pour estimer leur composition peut devenir subjectif et arbitraire. Pour ce faire, nous utilisons la méthode 1NN. La méthode 1NN est une méthode de plus haute vraisemblance dont les 2 paramètres sont les concentrations respectives en B dans les phases α et β : ρ_α et ρ_β . f , la fraction atomique de B dans β , étant liée à ρ_α , ρ_β et ρ_0 . ρ_0 est un paramètre d'entrée.

La méthode 1NN consiste en un ajustement de ρ_α et ρ_β afin de superposer au mieux la distribution théorique (fonction de ρ_α et ρ_β) et la distribution expérimentale. Les distributions expérimentales et théoriques (ajustées) des volumes a et b de la Figure 29 sont représentées Figure 30.

Les valeurs les plus vraisemblables des compositions en B dans les phases α et β (exprimées en fraction atomique X_α et X_β) sont données dans le Tableau 3. Les amas sont faiblement enrichis en B (2-4%).

Données	X_0 (at.%)	X_α (at.%)	X_β (at.%)	r_α (nm)	r_β (nm)	δr (nm)	f_m (%)	f (%)
(a)	0,74	0,59	3,8	1	0,55	0,45	4,67	24
(b)	0,38	0,26	2,6	1,31	0,61	0,7	5,12	35,1

Tableau 3 Jeux de données obtenus par la méthode 1NN par ajustement des compositions X_α et X_β pour les volumes a) et b) Figure 29. Les compositions sont données en fraction atomique. $\delta r = r_\beta - r_\alpha$. X_0 (composition nominale en B) est un paramètre d'entrée.

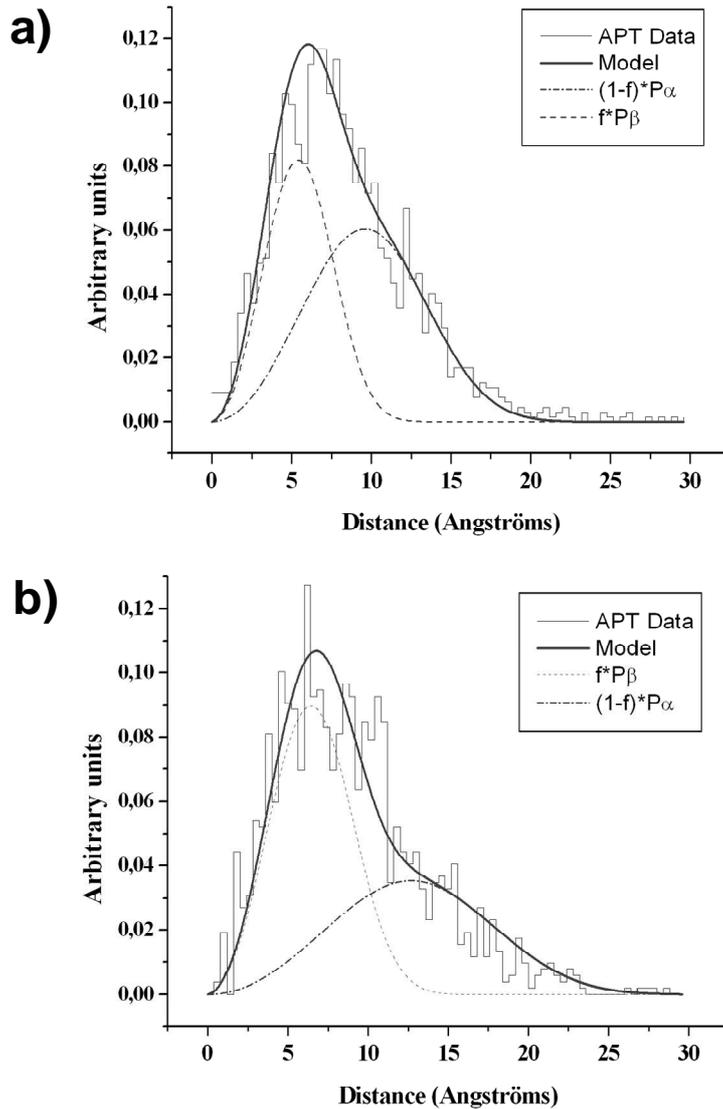


Figure 30 Distributions de distances au premier voisin expérimentales (SAT) et théoriques (système biphasé) des volumes a et b Figure 29. $f \cdot P_{\beta}(r)$ et $(1-f) \cdot P_{\alpha}(r)$ sont respectivement les contributions intrinsèques de la phase β (les amas enrichis en B) et de la matrice α . Comme attendu, la distance la plus probable dans la phase β (maximum de $P_{\beta}(r)$) est bien inférieure à celle de la phase α : $r_{\beta}=0,55$ nm et $r_{\alpha}=1$ nm pour a) et $r_{\beta}=0,61$ nm et $r_{\alpha}=1,31$ nm pour b).

Notons encore que les largeurs des distributions de chacune des phases correspondent à environ deux fois la distance la plus probable ($W_i \sim 2r_i$, $i=\alpha, \beta$). Egalement, comme les distances moyennes sont proches, les contributions $P_{\alpha}(r)$ et $P_{\beta}(r)$ se chevauchent. Il est alors difficile de distinguer les pics propres à chacune des phases dans la distribution globale. En définissant, $\delta r = r_{\beta} - r_{\alpha}$, on obtient $\delta r = 0,45$ nm pour le volume a) et $\delta r = 0,7$ nm pour b), on distingue ainsi mieux le caractère bimodale de la distribution sur le second volume (b).

Le chevauchement entre $P_{\alpha}(r)$ et $P_{\beta}(r)$ illustre la difficulté qui réside dans le choix d'une distance seuil r_s pour séparer les atomes B de β de ceux de la matrice. Clairement il n'y a pas

de choix idéal pour r_s . Ce constat explique pourquoi les méthodes d'identification d'amas basées sur ce type de critère (en termes de distance critique ou de concentration) sont critiquables. Dans le meilleur des cas, ces critères sont choisis de manière heuristique.

Utiliser une distance au premier voisin (r_s) comme critère pour imager la phase β est tout aussi imparfait. Cependant, il est possible, connaissant $P_\alpha(r)$ et $P_\beta(r)$, de donner une estimation de la quantité de paires B-B qui en réalité sont susceptibles d'appartenir non pas à la phase β mais à la matrice. La proportion $\tau_\alpha(r \leq r_s)$ de paires B-B appartenant à α s'écrit :

$$\tau_\alpha(r \leq r_s) = \frac{(1-f)F_\alpha(r_s)}{(1-f)F_\alpha(r_s) + fF_\beta(r_s)} \quad (50)$$

avec $F_\alpha(r)$ et $F_\beta(r)$ les probabilités respectives qu'un B de α et β ait son premier voisin à une distance $\leq r_s$, définies par :

$$F_i(r) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi q \rho_i r^3\right) \quad i = \alpha, \beta \quad (51)$$

Prenons un exemple, pour $f=0,5$, $\rho_\alpha=10^{20}/\text{cm}^3$, $\rho_\beta=10^{21}/\text{cm}^3$ et $r_s=1$ nm, $\tau_\alpha=0,17$. En utilisant ce seuil, c'est-à-dire en ne sélectionnant que les atomes B dont le premier voisin est à une distance ≤ 1 nm, on peut estimer à $\sim 17\%$ la proportion de B sélectionnés qui appartiennent en réalité à la matrice.

Rappelons que dans la méthode originale [Philippe 2009], aucune région commune aux deux phases n'est considérée.

En négligeant les interfaces, la méthode 1NN a tendance à sous-estimer la composition des précipités, particulièrement quand le poids des interfaces est considérable. Nous remplaçons donc la phase β par une région cœur/coquille afin de prendre en compte le caractère diffus des précipités. La principale difficulté résidant dans l'implémentation d'une région interfaciale est que la concentration en soluté n'est pas constante dans cette région : elle décroît graduellement jusqu'à la matrice.

Ainsi, la distribution des atomes B n'est pas homogène dans la région interfaciale. La distribution théorique des distances au premier voisin diffère, dans ce cas, de la loi de Poisson. Une nouvelle distribution qui tient compte de la variation de densité dans la région interfaciale doit donc être établie.

Soit $F(r)$ la probabilité que la distance au premier voisin soit $\leq r$:

$$F(r) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi q \rho(x) r^3\right) \quad (52)$$

La densité ρ n'est plus constante dans la région interfaciale mais est une fonction de l'espace $\rho(x)$. Afin de pouvoir résoudre analytiquement le problème, nous choisissons une fonction affine :

$$\rho(x) = \rho_\beta - \frac{\rho_\beta - \rho_\alpha}{L} x \quad (53)$$

L'origine des x est telle que $\rho(x=0) = \rho_\beta$ (concentration au cœur des précipités). L est la largeur de l'interface telle que $\rho(x=L) = \rho_\alpha$.

Nous proposons d'écrire la probabilité F_1 que la distance au premier voisin soit $\leq r$ dans la région interfaciale comme une somme pondérée où toutes les sous-régions de densité $\rho(x)$ ont le même poids. Chaque tranche d'épaisseur dx de densité $\rho(x)$ a même volume (on s'est donc affranchi de la symétrie sphérique). $F_1(r)$ s'écrit alors :

$$F_1(r) = \frac{1}{L} \int_0^L F dx = 1 - \frac{3}{4\pi q r^3 (\rho_\beta - \rho_\alpha)} \left(\exp(V_\alpha(r)) - \exp(V_\beta(r)) \right) \quad (54)$$

où $V_i(r)$ est défini par:

$$V_i(r) = -\frac{4}{3}\pi q \rho_i r^3 \quad i = \alpha, \beta \quad (55)$$

Il est clair que le calcul de F_1 est une approximation parce que la morphologie de la région interfaciale dépend de la forme des précipités. Pour des amas sphériques, le calcul doit être mené en coordonnées sphériques, ce calcul qui est plus complexe, si ce n'est infaisable, n'a pas été réalisé dans le cadre de ce travail.

La densité de probabilité correspondante $P_1 (= dF_1/dr \text{ en } m^{-1})$ s'écrit [Philippe 2010a]:

$$P_1 = \frac{9}{4\pi q r^4 (\rho_\beta - \rho_\alpha)} \left(\exp(V_\alpha(r)) - \exp(V_\beta(r)) \right) dr + \frac{3}{r(\rho_\beta - \rho_\alpha)} \left(\rho_\alpha \exp(V_\alpha(r)) - \rho_\beta \exp(V_\beta(r)) \right) dr \quad (56)$$

La densité de probabilité globale du système matrice + cœur/coquille s'écrit finalement :

$$P(r) = (1-f)P_\alpha(r) + f(kP_1(r) + (1-k)P_\beta(r)) \quad (57)$$

f est toujours la fraction d'atomes B dans la région β (cœur + coquille). $P_\alpha(r)$ et $P_\beta(r)$ sont respectivement les contributions de la matrice et du cœur de la phase β . k est le poids des interfaces dans la région β (cœur + coquille). k est le ratio du nombre de paires B-B dans la coquille (N_{B-B}^I) sur le nombre total de paires B-B dans β ($N_{B-B}^I + N_{B-B}^\beta$ avec N_{B-B}^β le nombre de paires B-B au cœur de la phase β) :

$$k = \frac{N_{B-B}^I}{N_{B-B}^I + N_{B-B}^\beta} \quad (58)$$

Une méthode de plus haute vraisemblance (eq.57) fait intervenir trois paramètres indépendants ρ_α , ρ_β et k. Notons que ρ_β est ici la (vraie) densité en B par unité de volume (en at/m^3) au cœur des précipités. L'épaisseur des interfaces peut se déduire de la valeur de k (poids de la région interfaciale) en se donnant la forme des précipités. Considérons des précipités cylindriques. Soient R le rayon des précipités et h leur épaisseur. W_R et W_h sont les largeurs des interfaces diffuses. Définissons les poids relatifs suivants, $e_R = W_R/R$ et $e_h = 2W_h/h$. Dans ce cas, le nombre de paires B-B dans la coquille s'écrit :

$$N_{B-B}^I = \frac{C_I}{2} (\pi R^2 h - \pi (R - W_R)^2 (h - 2W_h)) \quad (59)$$

Avec ρ_I la concentration moyenne en solutés dans la région interfaciale, $\rho_I = (\rho_\alpha + \rho_\beta)/2$. N_{B-B}^β s'exprime comme :

$$N_{B-B}^\beta = \frac{C_\beta}{2} (R - W_R)^2 (h - 2W_h) \quad (60)$$

Finalement, en considérant que $\rho_\alpha \ll \rho_\beta$ et en utilisant la définition de k, on peut montrer que :

$$k = \frac{1 - (1 - e_R)^2 (1 - e_h)}{1 + (1 - e_R)^2 (1 - e_h)} \quad (61)$$

Pour des germes sphériques, l'épaisseur relative e ($e = W_R/R$), en supposant que $\rho_\alpha \ll \rho_\beta$, est donnée par :

$$e = 1 - \sqrt[3]{\frac{1-k}{1+k}} \quad (62)$$

Prenons un exemple. Supposons que les précipités sont sphériques et que $k=0,5$ alors $e=0,3$, ce qui signifie que l'épaisseur de la coquille est 3 fois plus petite que le cœur.

Dans cette approche, les contributions des trois régions sont simplement ajoutées de manière indépendante. La réalité est cependant différente. Les atomes B de la matrice peuvent former des paires premiers voisins avec les atomes B de la région interfaciale. Aussi des distances plus petites que celles que le hasard aurait engendrées sont créées par les bords matrice/coquille. Le problème des interfaces est cependant atténué en comparaison du premier modèle.

Nous avons appliqué le modèle cœur/coquille à un échantillon de silicium implanté au bore et comparé les résultats obtenus avec ceux de la méthode 1NN originale. Les germes enrichis en bore ont la forme de plaquettes de quelques nanomètres (Figure 31).

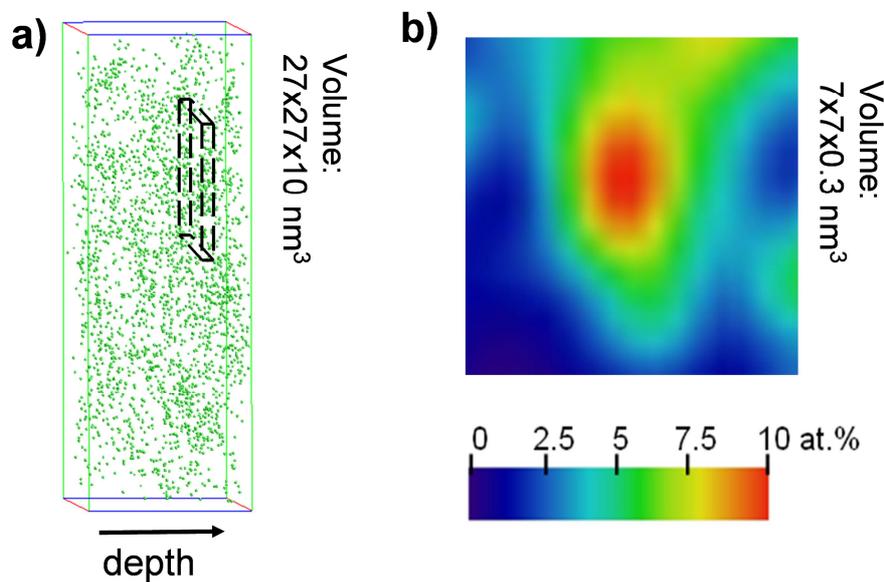


Figure 31 a) Reconstruction 3D (SAT) d'un échantillon de Si implanté au B. Seul le bore est représenté. b) Carte de concentration en fausse couleur du bore dans le volume en pointillés de a) [Philippe 2010a].

Les paramètres les plus vraisemblables obtenus par les deux modèles (avec et sans interfaces) sont donnés dans le Tableau 4.

Modèles	X_0 (at%)	X_α (at%)	X_β (at%)	r_α (angström)	r_β (angström)	f (%)	k (%)
Méthode 1NN	1,54	1,20±0,03	9,26±1,04	7,89	3,99	25,4	0
Nouvelle version	1,54	1,18±0,04	12,20±0,95	7,92	3,64	25,8	71±0,82

Tableau 4 Résultats obtenus en utilisant la méthode 1NN originale et son extension sur le volume d'analyse représenté Figure 31a. X_0 est la fraction nominale de bore dans le volume de travail. X_α et X_β sont les fractions atomiques des phases α et β . r_α , r_β sont les distances les plus probables dans chacune des phases. f est la fraction de bore dans la région β (cœur + coquille) et k est le poids relatif des interfaces.

Comme prévu, la composition au cœur des amas de bore est supérieure avec le modèle cœur/coquille et passe de ~ 9 à 12%. La nouvelle valeur de X_β semble en bon accord avec l'expérience si on se réfère à la carte de concentration de la Figure 31b qui indique une concentration au cœur des amas supérieure à 10%.

Les distributions de distances sont représentées Figure 32.

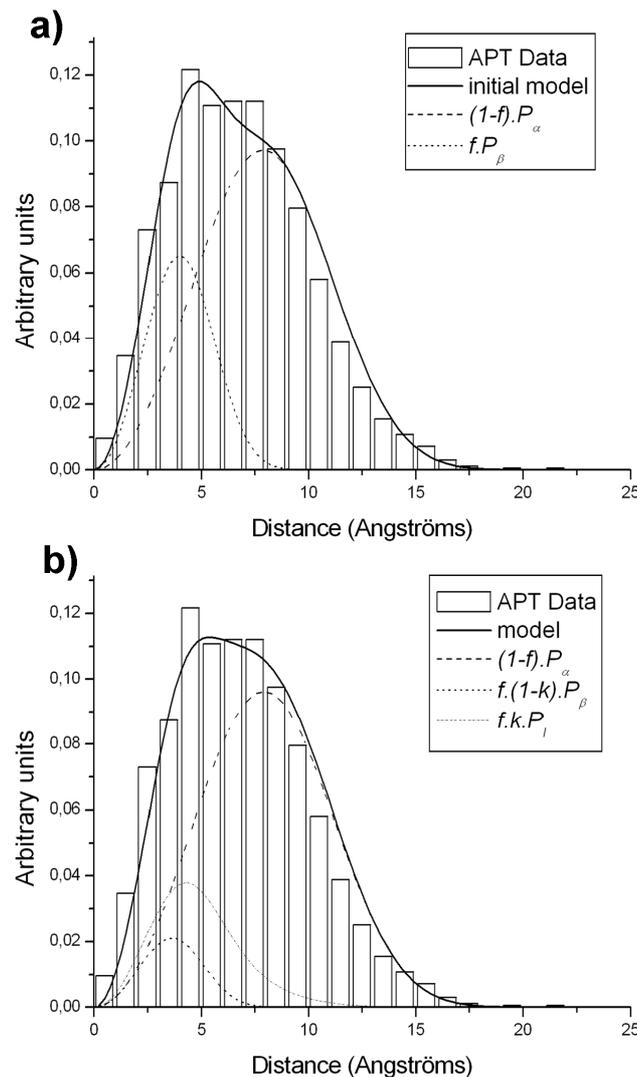


Figure 32 Distributions de distances au premier voisin, a) méthode 1NN et b) modèle cœur/coquille [Philippe 2010a].

Pour donner une estimation de la précision de nos résultats, nous avons utilisé une méthode type « couteau suisse » ou « jackknife » [Efron 1982]. On enlève un histogramme à la distribution expérimentale (SAT) et on applique de nouveau la méthode de plus haute vraisemblance. Cette procédure est répétée pour chaque classe. On a donc à notre disposition $n+1$ valeurs différentes pour chaque paramètre, n étant le nombre total de classe. L'erreur

commise sur la détermination d'un paramètre est donc estimée à partir des n+1 valeurs. Par exemple, pour ρ_α , l'écart type σ_α est calculé de la manière suivante :

$$\sigma_\alpha^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} (\rho_{i,\alpha} - \rho_{0,\alpha})^2 \quad (63)$$

Avec $\rho_{i,\alpha}$ les n+1 valeurs de ρ_α et $\rho_{0,\alpha}$ la valeur moyenne :

$$\rho_{0,\alpha} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} \rho_{i,\alpha} \quad (64)$$

Les intervalles de confiance ($\pm 2\sigma$) sont donnés dans le Tableau 4 et montrent une précision satisfaisante sur les compositions (<1%).

Le poids des interfaces est relativement important ($k \sim 0,7$) et indiquent que la majorité des atomes de bore de la phase β sont dans la région diffuse. Les interfaces (en vert sur la carte en fausse couleur de la Figure 31) sont donc prédominantes. Les plaquettes enrichies en bore sont perpendiculaires à la direction d'analyse et on remarque qu'elles sont particulièrement diffuses dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse. En négligeant le poids relatif des interfaces longitudinales (e_h), on peut estimer $e = e_R$:

$$e = 1 - \sqrt{\frac{1-k}{1+k}} \quad (65)$$

La valeur la plus vraisemblable de k donne $e \sim 0,58$, ce qui est en bon accord avec l'expérience (Figure 31b).

Au final, la version cœur/coquille de la méthode 1NN donne une meilleure estimation de la composition au cœur des germes si on se réfère à la Figure 31b. Elle a néanmoins le désavantage de présenter un paramètre indépendant supplémentaire (k).

Considérons désormais un des principaux artefacts de la sonde atomique tomographique et son impact sur les mesures de composition par la méthode 1NN.

Des effets de grandissements locaux peuvent intervenir quand les atomes de soluté (B) ont un champ d'évaporation différent de celui de l'espèce majoritaire (A). Dans ce cas il peut y avoir des hétérogénéités dans le champ de densité totale (atomes A et B). C'est le cas du bore dans le silicium. La densité totale (atomes A et B) au niveau du précipité (ρ_β^{A+B}) peut s'avérer différente de celle de la matrice (ρ_α^{A+B}).

La densité d'atomes B au sein du précipité (ρ_β^B) obtenue par la méthode 1NN peut être erronée si de tels effets surviennent. Dans ce cas, il suffit de diviser ρ_β^B par la densité totale

réduite k_r ($k_r = \rho_\beta^{A+B} / \rho_\alpha^{A+B}$) [Philippe 2010b]. Mesurer k_r peut se révéler être un vrai défi quand les amas sont diffus et dilués. Néanmoins, on peut utiliser les distributions de distances pour mesurer statistiquement k_r en appliquant la méthode 1NN aux atomes A et B sans les différencier. Les densités totales ρ_β^{A+B} et ρ_α^{A+B} sont dans ce cas les nouveaux paramètres de la méthode 1NN.

Afin d'évaluer l'efficacité et la précision de la méthode 1NN quand des effets de grossissements locaux interviennent, nous avons simulé (collaboration M. Gruber) l'évaporation d'une nano-pointe contenant des précipités nanométriques [Vurpillot 2001]. Cette fois, les résultats sur les compositions dérivés par la méthode 1NN seront directement comparés aux paramètres d'entrée de la simulation.

Les simulations sont basées sur le calcul de la trajectoire des ions évaporés par effet de champ, sur le calcul des impacts sur un détecteur virtuel placé à une distance donnée de la pointe et sur la reconstruction 3D du volume évaporé en utilisant le même algorithme de reconstruction que celui utilisé pour l'expérience. Les deux types d'atomes A et B ont des champs d'évaporation différents E_A et E_B . La pointe virtuelle est évaporée atome par atome. Le champ électrique local est recalculé après le départ d'un atome de surface.

L'algorithme prend en compte le champ local et le champ d'évaporation propre à chaque espèce. Les atomes à faible champ d'évaporation sont évaporés en premier. Les trajectoires sont calculées à partir de l'équation du mouvement $\mathbf{F} = q\mathbf{E} = d^2\mathbf{r}/dt^2$ [voir Vurpillot 2001 pour plus de détails]. Vurpillot et al. ont démontré qu'il était possible de simuler les effets de grossissement locaux et les recouvrements de trajectoires dans les images virtuelles [Vurpillot 2001].

La structure de la pointe simulée est cubique centrée. Un atome est défini par la cellule de Wigner-Seitz de la structure cubique centrée, ici un octaèdre tronqué. Le paramètre de maille, $a = 0,286$ nm pour le Fe, correspond à 4 unités de simulation ($1 \text{ SU} = 0,0715$ nm). Le rayon de la pointe est égal à 13 nm, la pointe contient un seul précipité sphérique de quelques nanomètres de diamètre (phase β). Le précipité est pur en B et iso-structural. Le ratio entre les champs d'évaporation est tel que $E_B/E_A = E_\beta/E_\alpha = 0,8$. La direction relative à la structure est $\langle 001 \rangle$.

La reconstruction simulée est donnée Figure 33a, seule la région près du précipité est représentée. Seuls les atomes B sont représentés. Le précipité en forme d'ellipse après l'évaporation virtuelle est allongé dans la direction d'analyse.

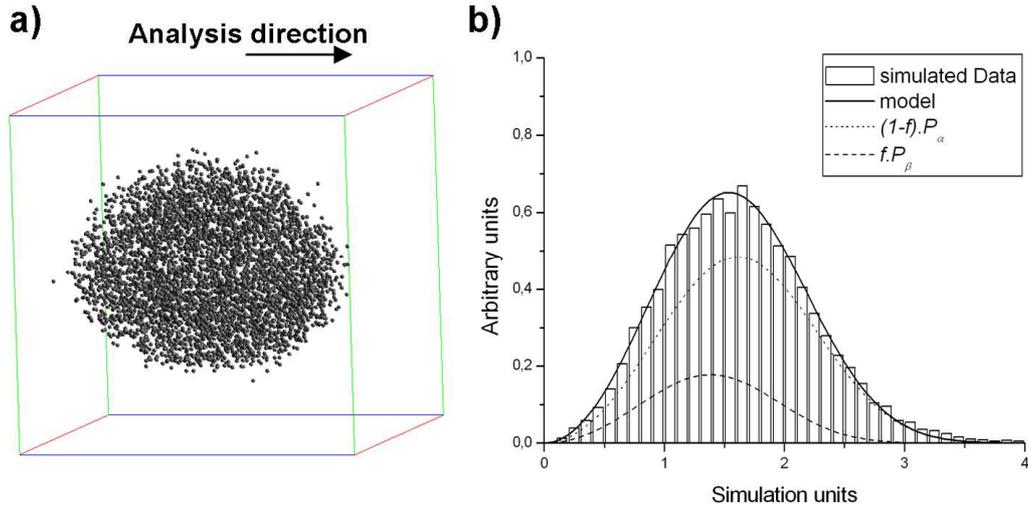


Figure 33 a) Reconstruction du précipité pur en B (après simulation de son évaporation). Le ratio entre les champs d'évaporation est tel que $E_B/E_A=E_\beta/E_\alpha=0,8$. Seuls les atomes B sont représentés. Le précipité est allongé dans la direction d'analyse. b) Distributions de distances 1NN sur l'ensemble des atomes A et B. Une différence de densité entre la matrice et le précipité est mise en évidence (distribution bimodale) [Philippe 2010b].

Le caractère bimodal de la distribution au premier voisin démontre que la méthode 1NN (voir Tableau 5) quand elle est appliquée sur l'ensemble des atomes (A et B), est capable de mettre en évidence des différences de densité locale (Figure 33b).

	n^{A+B}	n_α^{A+B}	n_β^{A+B}	f^{A+B}	ρ_0^{A+B} (at/nm ³)	ρ_α^{A+B} (at/nm ³)	ρ_β^{A+B} (at/nm ³)	ρ_B^B (at/nm ³)	X_β^B (%)
Simulation ($E_B/E_A=E_\beta/E_\alpha=0,8$)	21326	16262	5064	0,24	115	104	164,2	153	93,2
Simulation ($E_B/E_A=E_\beta/E_\alpha=1,2$)	16171	11133	5038	0,31	84,5	106,7	57,5	56,3	97,9
Expérience (Fe-Cu)	4510	2480	2030	0,55	129,6	85,2	224,1	170	75,9

Tableau 5 n^{A+B} est le nombre total d'atomes dans les volumes de travail ($n_\alpha^{A+B} + n_\beta^{A+B}$), f^{A+B} est la fraction d'atomes (A+B) dans le précipité. ρ_0^{A+B} est la densité nominale (paramètre d'entrée de la méthode 1NN). ρ_α^{A+B} et ρ_β^{A+B} sont les densités totales propres à chacune des phases α et β . ρ_B^B est la densité en B dans la phase β mesurée initialement par la méthode 1NN. X_β^B (%) est la fraction corrigée de B dans β .

Une simulation analogue à la précédente est réalisée avec cette fois $E_B/E_A=E_\beta/E_\alpha=1,2$ (Figure 34). Les résultats obtenus par la méthode 1NN sont donnés dans le Tableau 5. La fraction (X_β^B) corrigée de B dans β ($\rho_\beta^B/\rho_\beta^{A+B}$) correspond à la valeur attendue pour les deux simulations.

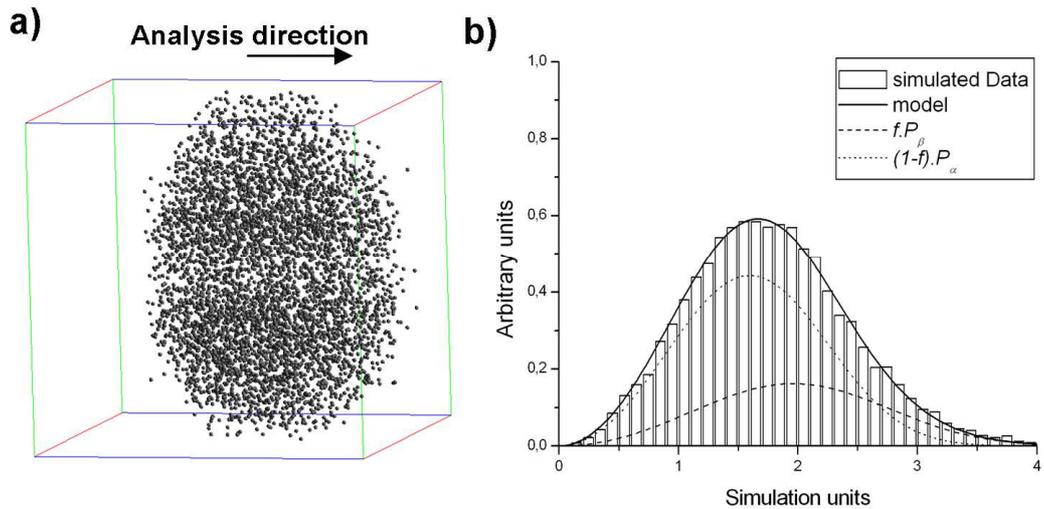


Figure 34 a) Reconstruction simulée du précipité pur en B. Le ratio entre les champs d'évaporation est tel que $E_B/E_A=E_\beta/E_\alpha=1,2$. Seuls les atomes B sont représentés. Le précipité est allongé dans la direction perpendiculaire à la direction d'analyse. b) Distributions de distances 1NN sur l'ensemble des atomes A et B. Une différence de densité entre la matrice et le précipité est mise en évidence par le caractère bimodal de la distribution [Philippe 2010b].

Appliquons cette procédure à une expérience de sonde atomique (Fe-Cu) contenant des nanoprecipités (enrichis en Cu, voir Figure 35) déformés par les effets de grandissement locaux ($E_{Cu}/E_{Fe}<1$).

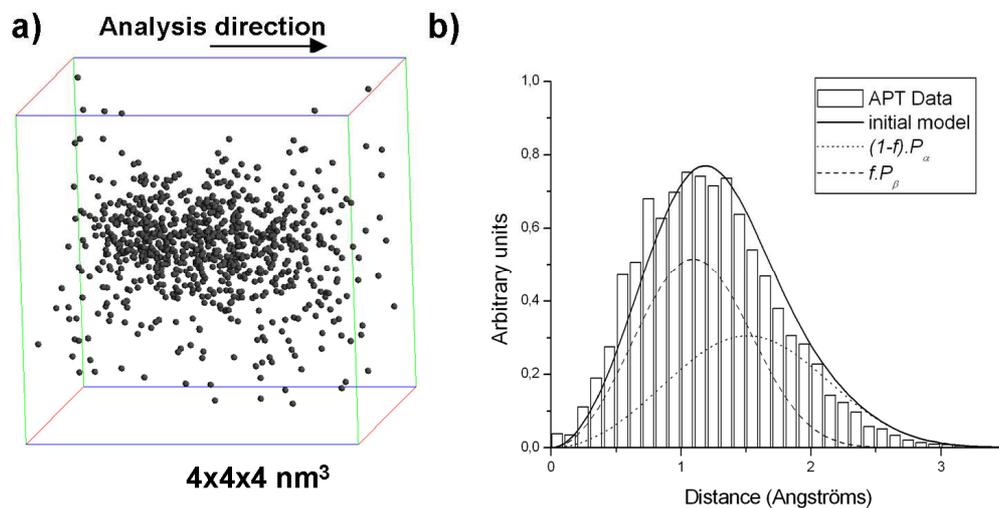


Figure 35 a) Reconstruction d'un volume d'analyse (Fe-Cu) contenant un précipité enrichi en Cu. Le précipité est allongé dans la direction d'analyse ($E_{Fe}>E_{Cu}$). b) Distributions de distances 1NN sur l'ensemble des atomes Fe et Cu. Une différence de densité entre la matrice et le précipité est mise en évidence par le caractère bimodal de la distribution.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 5. Une nouvelle fois, la composition en B dans β (75,4 %) est proche du résultat attendu ($76,6 \pm 9,4$ %, selon un profil de concentration à travers le précipité).

Ces différents exemples montrent qu'il est possible de corriger les compositions données par la méthode 1NN quand elles sont biaisées par des effets de grandissements locaux. De plus nous avons démontré que la méthode 1NN pouvait mettre en évidence des différences subtiles de densité locale et ce même pour des nano-précipités (~1-2 nm, Figure 35).

La correction que nous avons proposée s'applique aux compositions mesurées par la méthode 1NN (qui sont des densités, en at/nm³). Néanmoins, si la composition à cœur des nano-précipités est biaisée à cause des recouvrements de trajectoires (entre A et B) provoqués par les effets de grandissement locaux, les compositions corrigées resteront erronées.

La méthode 1NN (et ses extensions ou corrections) peut s'étendre à 3 phases ou plus. Il est possible également de considérer les distributions de distances au k^{ième} voisin.

b. Généralisation au k^{ième} voisin pour un système multiphasé

Généraliser la méthode 1NN paraît naturel et intuitif. Considérons un système composé de m phases aléatoires α_i (i varie de 1 à m) qui n'ont pas de régions communes. Nous avons déjà démontré l'expression de la densité de probabilité $P_{i,k}(r)$ que le k^{ième} voisin soit à une distance comprise entre r et r+dr dans la phase α_i (de densité en atomes B ρ_i) :

$$P_{i,k}(r) = \frac{3}{(k-1)!} \left(\frac{4\pi}{3} \rho_i \right)^k r^{3k-1} \exp\left(-\frac{4}{3} \pi \rho_i r^3\right) dr \quad (66)$$

On retrouve évidemment la densité de distribution au premier voisin pour k=1. Comme pour la méthode 1NN on peut exprimer la densité de probabilité $P_k(r)$ de trouver le k^{ième} voisin à une distance comprise entre r et r+dr comme une somme pondérée des probabilités intrinsèques à chacune des phases α_i [Stephenson 2007]:

$$P_k(r) = \sum_{i=1}^m f_i P_{i,k}(r) \quad (67)$$

Les fractions atomiques de chaque phase i sont les facteurs de pondération et vérifient :

$$\sum_{i=1}^m f_i = 1 \quad (68)$$

Il était possible d'exprimer simplement les f_i quand $m=2$ pour réduire le nombre de paramètres indépendants. Ce n'est plus le cas ici, ce qui fait que pour $m \geq 2$, une méthode de plus haute vraisemblance sur un jeu de données expérimental fait intervenir un grand nombre de paramètres indépendants. Ce problème à grand nombre de paramètres n'est pas trivial et n'a de sens que pour un nombre limité de phases. Wanderka et al. proposent de considérer la variable discrète k (rang de voisinage) comme une variable continue ρ [Wanderka 2010] :

$$P_k(r) = \int_0^{\infty} f(\rho) P_{\rho,k}(r) d\rho \quad (69)$$

Les fonctions inconnues $f(\rho)$ sont liées aux coefficients f_i . Les fonctions $f(\rho)$ peuvent être traitées comme dans un problème de densité spectrale [Wanderka 2010]. $f(\alpha)$ est un pic de Dirac $\delta(\rho-\rho_1)$ pour un système uniforme de densité ρ_1 . Wanderka et al. prévoient que le spectre de densité met en évidence autant de pics que de phases uniformes. Ils ont montré que dans les premiers stades de la précipitation la situation pouvait se révéler plus complexe (voir Wanderka 2010 pour plus de détails). Nous ne nous attarderons pas d'avantage sur ce problème à m phases.

Intéressons nous désormais à une autre fonction, toujours en lien avec la distribution d'individus (points, atomes...) dans l'espace : la fonction de corrélation de paires.

c. Fonction de corrélation de paires d'une assemblée mono-disperse de précipités

La fonction de corrélation de paires permet d'accéder à certaines informations spatiales. Elle a été utilisée à de nombreuses reprises dans le traitement de données de SAT pour détecter des phénomènes de mise en ordre ou de mise en amas [De Geuser 2006, Sudbrack 2006]. Néanmoins, ces informations ne sont que qualitatives. Nous proposons ici d'établir l'expression de la fonction de corrélation de paires $g(r)$ pour un système mono-disperse de précipités en fonction de paramètres comme la composition des amas, leur nombre ou encore leur taille.

Considérons toujours une solution solide AB avec B les atomes de soluté. Supposons qu'un atome B donné soit positionné en \mathbf{X}_n (vecteur position d'un atome n , n varie de 1 à N , le nombre total d'atomes B dans le volume de travail V) par rapport à un point origine (arbitraire). Notons $E(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV)$ l'espérance mathématique du nombre de B dans le volume dV centré en $\mathbf{X}_n + \mathbf{r}$. La fonction de corrélation de paires est définie comme le ratio de $E(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV)$

sur $E^0(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV)$, l'espérance mathématique pour une distribution aléatoire des atomes B. $E^0(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV) = \rho_0 dV$ avec $\rho_0 = N/V$. $g(\mathbf{r})$ s'écrit donc comme :

$$g(\mathbf{r}) = \frac{E(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV)}{\rho_0 dV} \quad (70)$$

Pour une distribution aléatoire des atomes B dans le volume V , $E(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV) = \rho_0 dV$ et la fonction de corrélation de paires d'un tel système est donc égale à 1.

Considérons désormais un système composé de deux phases aléatoires (au sens des distributions atomiques) α et β . La phase β est constituée d'une assemblée mono-disperse de précipités sphériques (de rayon R) enrichis en solutés B. ρ_α et ρ_β sont respectivement les densités d'atomes B (en at/m^3) dans les phases α et β . L'espérance mathématique sur le nombre de B dans le volume dV centré en $\mathbf{X}_n + \mathbf{r}$ est notée $E_\beta(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV)$ quand $\mathbf{X}_n + \mathbf{r}$ est dans β et $E_\alpha(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV)$ quand $\mathbf{X}_n + \mathbf{r}$ est dans α . Les phases α et β étant aléatoires, on peut écrire :

$$E_i(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV) = \rho_i dV \quad i = \alpha, \beta \quad (71)$$

En écrivant l'espérance du système biphasé comme une somme pondérée de chacune des contributions, on obtient :

$$E(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV) = p(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}) E_\beta(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV) + (1 - p(\mathbf{X}_n, \mathbf{r})) E_\alpha(\mathbf{X}_n, \mathbf{r}, dV) \quad (72)$$

avec $p(\mathbf{X}_n, \mathbf{r})$ la probabilité que l'extrémité de $\mathbf{X}_n + \mathbf{r}$ soit dans β . Elle vaut 1 quand $\mathbf{X}_n + \mathbf{r}$ est dans β et 0 sinon. Définissons alors $p(\mathbf{r})$ comme la moyenne des $p(\mathbf{X}_n, \mathbf{r})$ sur les N atomes. Finalement, $p(\mathbf{r})$ est la probabilité qu'un atome du volume V translaté de \mathbf{r} soit dans β . Les atomes B dont les images sont dans β après une translation de \mathbf{r} peuvent appartenir à α (au nombre de $N_\alpha(\mathbf{r})$) ou à β (au nombre de $N_\beta(\mathbf{r})$). $p(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$p(\mathbf{r}) = \frac{N_\alpha(\mathbf{r}) + N_\beta(\mathbf{r})}{N} \quad (73)$$

Intuitivement, on peut écrire :

$$N_\beta(\mathbf{r}) = N_c h(\mathbf{r}) \rho_\beta \quad (74)$$

$$N_\alpha(\mathbf{r}) = N_c \left(\frac{4}{3} \pi R^3 - h(\mathbf{r}) \right) \rho_\alpha \quad (75)$$

où $h(\mathbf{r})$ est le volume de la région commune entre la sphère de rayon R et son image par la translation de vecteur $-\mathbf{r}$. (voir Figure 36). N_c est le nombre de précipité dans le volume V .

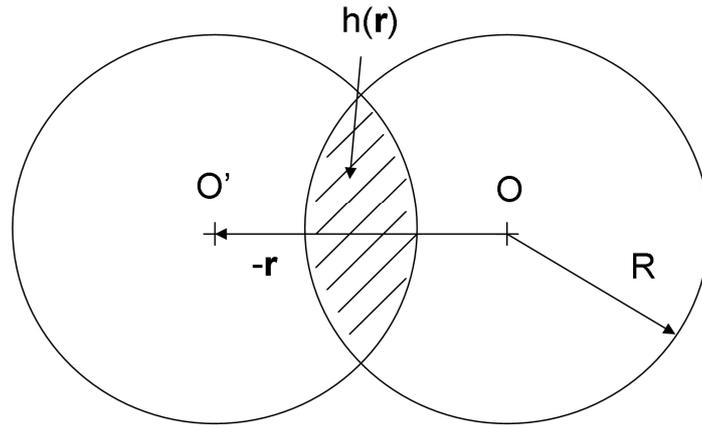


Figure 36 $h(r)$ est le volume de la région commune entre la sphère de rayon R de centre O et son image par la translation de vecteur $-r$ (centrée en O').

On peut écrire que $h(\mathbf{r})=h(r)$ parce que le système est isotrope. De simples considérations géométriques amènent à écrire :

$$h(r) = \frac{2\pi R^3}{3} \left(1 - \frac{r}{2R}\right)^2 \left(2 + \frac{r}{2R}\right) \quad r \leq 2R \quad (76)$$

Notons que $h(r)$ est égal au volume de la sphère quand $r=0$ et $h(r)$ est nul quand $r=2R$. Nous n'avons pas pris en compte d'éventuelles corrélations entre les précipités. En effet, l'image d'un atome B appartenant à un précipité peut tomber dans un autre précipité voisin. Pour des densités de précipités N_V moyennes (typiquement quand la distance moyenne entre les précipités est supérieure à $2R$), cet effet paraît négligeable.

On peut exprimer le nombre de précipités N_c en fonction de la fraction f de B dans la phase β :

$$N_c = \frac{3Nf}{4\pi R^3 \rho_\beta} \quad (77)$$

Finalement, $N_\beta(r)$ et $N_\alpha(r)$ s'écrivent :

$$N_\beta(r) = \frac{Nf}{2} \left(1 - \frac{r}{2R}\right)^2 \left(2 + \frac{r}{2R}\right) \quad r \leq 2R \quad (78)$$

$$N_\alpha(r) = Nf \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left(1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{r}{2R}\right)^2 \left(2 + \frac{r}{2R}\right)\right) \quad r \leq 2R \quad (79)$$

Ainsi $p(r)$ s'écrit :

$$p(r) = \begin{cases} \frac{f}{2} \left(1 - \frac{r}{2R}\right)^2 \left(2 + \frac{r}{2R}\right) \left(1 - \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta}\right) + f \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} & r \leq 2R \\ f \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} & r > 2R \end{cases} \quad (80)$$

En revenant à la définition de la fonction de corrélation de paires et en moyennant sur tous les atomes B, on obtient la relation suivante :

$$\rho_0 g(r) dV = p(r) \rho_\beta dV + (1 - p(r)) \rho_\alpha dV \quad (81)$$

Finalement, la fonction de corrélation de paires d'un système biphasé et mono-disperse s'écrit [Philippe 2010c]:

$$g(r) = p(r) \frac{\rho_\beta}{\rho_0} + (1 - p(r)) \frac{\rho_\alpha}{\rho_0} \quad (82)$$

La résolution de ce problème par une méthode de plus haute vraisemblance (eq.82) fait intervenir trois paramètres indépendants : ρ_α , ρ_β et R (concentrations en soluté dans chacune des phases et le rayon des précipités). En utilisant R et ρ_β , on peut déterminer le nombre de précipités N_c et donc le nombre de précipités par unité de volume N_V ($N_V = N_c/V$).

Notons que si on travaille avec les densités en atomes B apparentes en sonde atomique, il faut diviser par le rendement de détection q pour revenir aux densités réelles dans le matériau. Comme une des hypothèses de ce modèle est que les phases sont aléatoires, il ne s'applique (pour les matériaux cristallins) que si la concentration en soluté est faible, pour les mêmes raisons que la méthode 1NN.

Pour calculer la fonction de corrélation de paires expérimentale (SAT), des conditions de bords périodiques sont imposées.

Considérons une expérience test : un échantillon Si-C analysé en SAT. La reconstruction 3D met en évidence cinq précipités ou agglomérats (Figure 37). En comparant (Figure 38) les fonctions de corrélation de paires expérimentale et théorique, il est possible de déterminer la fraction de B (X_β) dans les précipités, évaluée à ~3% ($X_\alpha = 0,08\%$, fraction de B dans la matrice), ainsi que le rayon moyen des précipités ($R = 2,5$ nm).

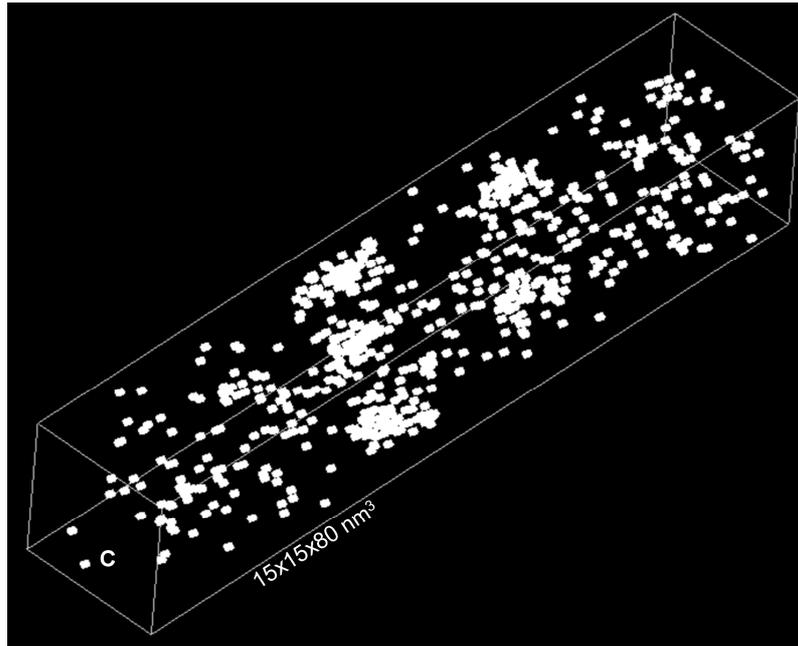


Figure 37 Reconstruction 3D (SAT) d'un échantillon de Si implanté au B. Seuls les atomes de carbone sont représentés. Cinq précipités ou agglomérats sont visibles [Philippe 2010c].

La méthode 1NN donnait $X_\alpha=0,08\%$ et $X_\beta=3,2\%$, ce qui est très proche des résultats obtenus à partir de la fonction de corrélation de paires. Le rayon moyen ($R=2,5$ nm) est en bon accord avec l'image reconstruite qui révèle des précipités dont le rayon varie entre 2 et 3 nm. La densité calculée de précipités par unité de volume (N_V) est égale à $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, ce qui est proche de la densité attendue $2,78 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ($=5/V$).

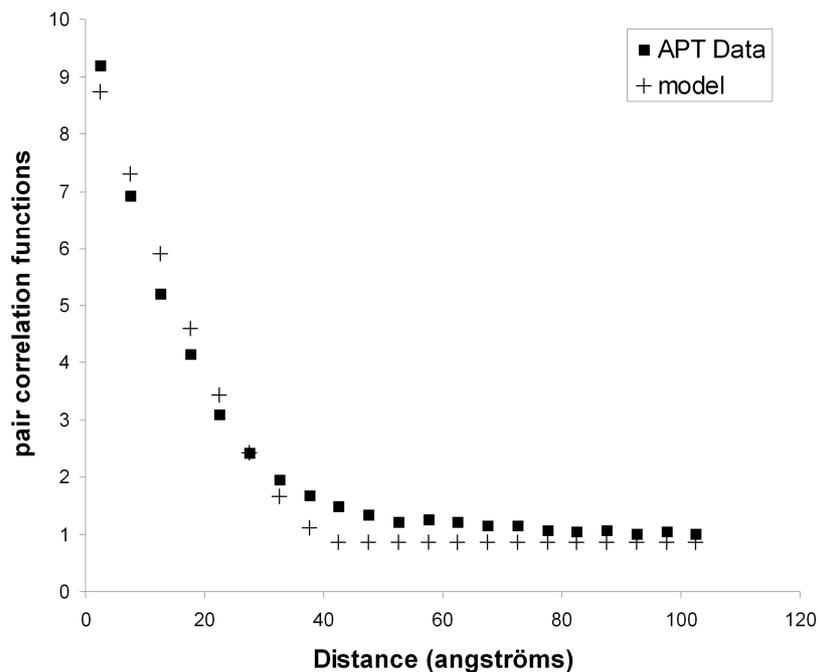


Figure 38 Fonction de corrélation de paires expérimentale (Figure 37) et théorique [Philippe 2010c].

Nous avons donc établi l'expression de la fonction de corrélation de paires d'un système biphasé mono-disperse et utilisé cette fonction pour estimer les compositions des phases en présence à partir d'une méthode de haute vraisemblance. Les résultats sont consistants avec la méthode INN.

L'avantage majeur de la fonction de corrélation de paires c'est qu'elle permet, en outre, d'accéder à des informations spatiales comme le rayon et la densité de précipité.

S'intéresser à la distribution des atomes dans l'espace a permis d'élaborer des outils statistiques pour mettre en évidence des distributions non-aléatoires des solutés en SAT et pour estimer la composition des phases. Le dernier objectif de ce chapitre est de présenter un algorithme d'identification d'amas (filtrage, sélection...) basé indirectement sur les propriétés des distributions de distance.

5. Pavage de Delaunay dans l'identification des précipités enrichis en solutés

La méthode de sélection d'amas enrichis en solutés la plus utilisée dans la communauté de la sonde atomique est sans doute la méthode « d_{\max} » [Hyde 1993, Hyde 2000, Miller 2000b]. Cet algorithme repose sur le choix de deux paramètres : d_{\max} et N_{\min} . d_{\max} est la distance maximale entre les solutés premiers voisins dans un amas et N_{\min} est le nombre minimal de soluté dans un amas (choix de seuil). Le choix de ces deux paramètres est difficile et repose dans le meilleur des cas sur une détermination heuristique, ce qui fait la faiblesse de cette méthode.

Nous avons démontré que les distributions de distance au premier voisin d'un système biphasé se recouvrent très largement. Ceci souligne la difficulté dans le choix de d_{\max} . Le calcul analytique de d_{\max} est complexe et rarement effectué [Stephenson 2010, Cerezo 2007]. Récemment, Stephenson et al. ont proposé un algorithme basé sur les $k^{\text{ièmes}}$ distances premiers voisins [Stephenson 2007] mais qui requiert la détermination de trois paramètres et des procédures heuristiques.

Lefebvre et al. ont proposé d'utiliser le pavage de Delaunay [Delaunay 1934] et ont développé une nouvelle procédure de sélection [Lefebvre 2011]. Les densités de probabilités sur lesquelles repose cet algorithme se sont révélées identiques aux distributions de distance au 3^{ème} voisin (en 3D), ayant participé indirectement à ce travail, j'ai pensé qu'il était légitime de le présenter.

En 2D, les cellules de Delaunay sont des triangles dont les solutés sont les sommets et sont inscrits dans les cercles passant par les 3 sommets du triangle inscrit. Par définition, les cercles circonscrits ne doivent pas contenir d'autres solutés (Figure 39). En 3D, ce sont des sphères vides circonscrites à des tétraèdres (dont les 4 sommets sont des solutés). Les sphères circonscrites définissent les tétraèdres qui forment le pavage de Delaunay. Nous allons utiliser les propriétés de ce pavage dans le cas d'une distribution aléatoire des solutés pour élaborer une procédure de sélection d'amas.

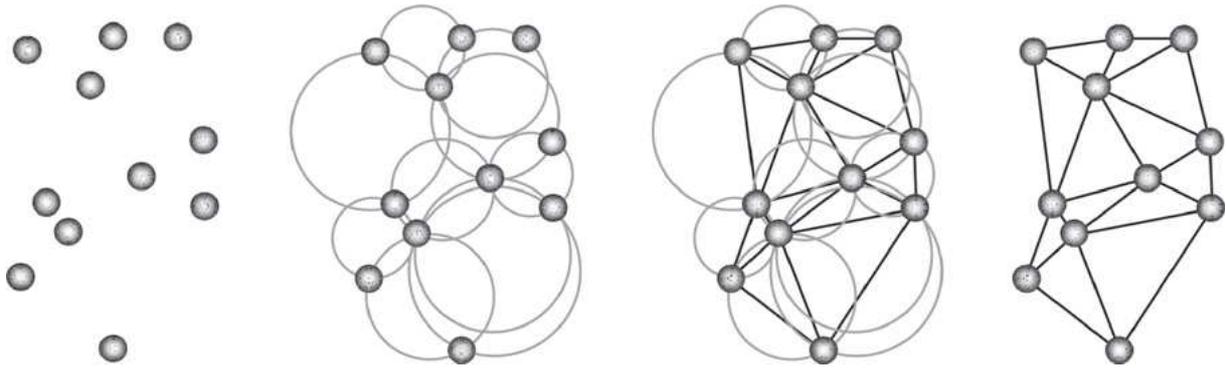


Figure 39 La construction du pavage de Delaunay en 2D (de gauche à droite) [Lefebvre 2011].

Le pavage de Delaunay d'une distribution aléatoire de points (ou atomes) dans l'espace (3D) peut être caractérisé par un grand nombre de distributions statistiques : rayon des sphères circonscrites, surfaces des faces des tétraèdres (les cellules de Delaunay en 3D), volume des tétraèdres...

Nous nous intéressons particulièrement à la distribution statistique des rayons des sphères circonscrites $P(R)$ pour un pavage de Delaunay généré par un processus homogène de Poisson de densité ρ . La densité de probabilité de distribution des rayons R s'écrit [Muche 1996] :

$$P(R) = \frac{32\pi^3 \rho^3}{9} R^8 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho R^3\right) \quad (83)$$

On remarque que $P(R)$ correspond à la distribution de distance au 3^{ème} voisin $P_3(r=R)$. Si on revient à la démonstration de $P_k(r)$, $P(R)$ n'est rien d'autre que $P(R,R,R,R)$ en fixant le centre de la sphère circonscrite comme point d'origine, soit :

$$P(R, R, R, R) = \left(4\pi\rho R^2\right)^4 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\rho R^3\right) \quad (84)$$

qui une fois normée donne $P(R)$ ($=P_3(r=R)$).

Rappelons que comme cette distribution repose sur l'hypothèse d'une distribution aléatoire des solutés, elle ne peut être utilisée que si la symétrie du réseau est cachée pour le traitement

statistique (c'est typiquement le cas pour une composition en solutés ne dépassant pas les 5%, ou plus si le réseau est détruit par l'analyse en sonde atomique). Néanmoins, l'algorithme peut être utilisé même si les solutés imagent clairement le réseau cristallin mais uniquement comme outil de sélection, on ne pourra pas comparer les distributions expérimentales avec les distributions théoriques des phases aléatoires. C'est d'ailleurs uniquement comme outil de sélection que nous avons choisi d'utiliser le pavage de Delaunay.

Par analogie à ce qui a été fait précédemment, on peut écrire $P(R)$ d'un système biphasé (α et β) comme une somme pondérée de chacune des contributions :

$$P(R) = \xi P_{\beta}(R) + (1 - \xi) P_{\alpha}(R) \quad (85)$$

ξ est la fraction de cellules de Delaunay dans la phase β . Les interfaces sont négligées. Le choix d'une distance seuil R_s est maintenant nécessaire pour construire l'algorithme de sélection. Les solutés sur les sphères circonscrites de rayon $R > R_s$ sont considérés comme appartenant à la matrice, ou à la phase β si $R \leq R_s$. Le choix de R_s , et c'est le principal avantage de cette méthode, devient naturel et peut être fait à partir de $P(R)$ expérimental (Figure 40) ou des contributions intrinsèques $P_{\alpha}(R)$ et $P_{\beta}(R)$.

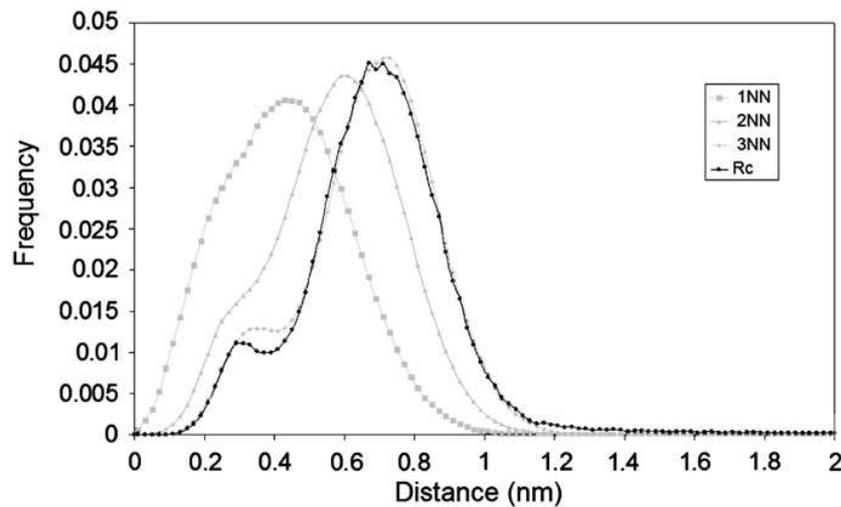


Figure 40 Distributions de distance au 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} voisin et distribution des rayons ($R_c=R$) des sphères circonscrites aux cellules de Delaunay pour la distribution en solutés de la Figure 41. Comme prévu la distribution au 3^{ème} voisin et la distribution des rayons sont pratiquement équivalentes [Lefebvre 2011].

Pour construire l'algorithme de sélection, Lefebvre et al. [Lefebvre 2011] ont proposé les critères suivants : les cellules qui sont telles que $R < R_s$ ne sont pas choisies comme appartenant à β si elles sont isolées, par contre les cellules avec $R > R_s$ sont identifiées comme appartenant à β si elles sont entourées de 3 cellules de β . Notons aussi que par définition, les

amas sont formés d'au moins 4 solutés. L'algorithme est testé sur un volume test (simulé, Figure 41a). Le résultat de la procédure de sélection est montré Figure 41b.

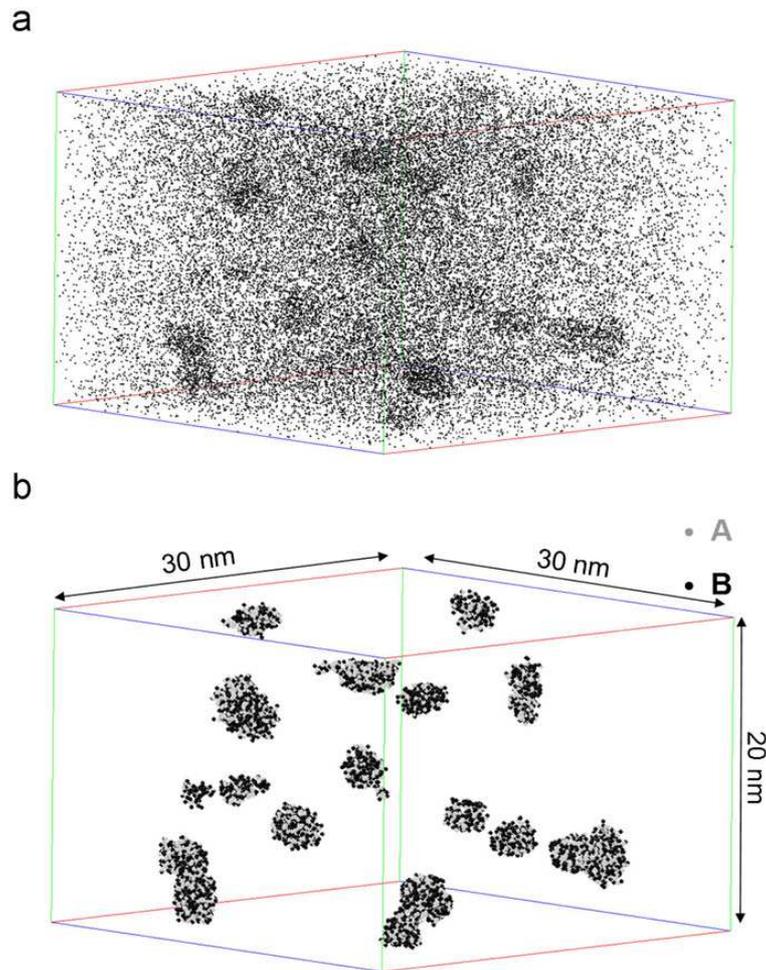


Figure 41 a) Volume test. b) Même volume après application de l'algorithme ($R_s = 0,39$ nm) [Lefebvre 2011].

Le rayon seuil R_s est fixé naturellement par $P(R)$ ($R_s = 0,39$ nm, Figure 40).

Cette procédure de sélection présente deux principaux avantages : le choix du critère de sélection R_s est imposé par $P(R)$, de plus, naturellement le pavage de Delaunay définit la forme des précipités (une assemblée de tétraèdres).

En conclusion, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à la distribution d'individus dans l'espace en nous focalisant sur les distributions en distance, sur la fonction de corrélation de paires et le pavage de Delaunay. Ceci nous a permis de développer des moyens statistiques pour mettre en évidence l'occurrence d'une distribution non aléatoire des atomes de soluté en SAT et pour estimer la composition des amas, les identifier et les sélectionner. Une partie de ces outils sera utilisée dans le chapitre suivant afin d'étudier la redistribution du bore dans le silicium à partir d'expériences de sonde atomique tomographique.

Références

- [Baddeley 2004] A. Baddeley, Spatial point processes and their applications, in: A. Baddeley, I. Bárány, R. Schneider, and W. Weil, editors, *Stochastic Geometry: Lectures given at the C.I.M.E. Summer School held in Martina Franca, Italy, September 13-18, 2004*, Lecture Notes in Mathematics 1992 (subseries: Fondazione C.I.M.E., Firenze), (2004) pp 1-75.
- [Blavette 1982] D. Blavette, J. Sarrau, A. Bostel, and J. Gallot, *Revue de Physique Appliquée*, vol. 17, 7 (1982) 435-440.
- [Blavette 1993] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet, A. Menand, *Nature* 363 (1993) 432-435.
- [Blavette 2008] D. Blavette, T. Al Kassab, E. Cadel, A. Mackel, F. Vurpillot, M. Gilbert, O. Cojocaru, and B. Deconihout, *International journal of materials research*, vol. 99, no. 5 (2008) 454-460.
- [Bunton 2007] J. H. Bunton, J. D. Olson, D. R. Lenz, and T. F. Kelly, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 13, no. 06 (2007) 418-427.
- [Efron 1982] B. Efron (1982), The jackknife, the bootstrap, and other resampling plans, In *Society of Industrial and Applied Mathematics CBMS-NSF Monographs*, 38.
- [Cerezo 1988] A. Cerezo, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith, *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, no. 6 (1988) 862-866.
- [Cerezo 2007] A. Cerezo, L. Davin, *Surf. Int. Anal.* 39 (2007) 184-188.
- [Clark 1954] P. J. Clark, F. C. Evans, Distribution to nearest neighbour as a measure of spatial relationships in populations, *Ecology* 35 (1954) 445-453.
- [Clark 1979] P. J. Clark, F. C. Evans, Generalization of a nearest neighbour measure of dispersion for use in k dimensions, *Ecology* 60 (1979) 316-317.
- [Deconihout 1993] B. Deconihout, *Mise au point de la sonde atomique tomographique*. PhD thesis, Université de Rouen, (1993).
- [Da Costa 2005] G. D. Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout, *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, no. 1 (2005) 013304.
- [De Geuser 2005] F. De Geuser, Thèse, Université de Rouen, France (2005).
- [Delaunay 1934] B; Delaunay, *Sur la sphere vide*, *Bull. Acad. Sci. URSS, Class. Sci. Nat.* (1934) 793-800.
- [Gault 2006] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006) 043705.
- [Hyde 1993] J. M. Hyde, PhD. Dissertation, University of Oxford, Oxford, (1993).
- [Hyde 2000] J. M. Hyde, C. A. English, *MRS Proc.* 650 (2000) R6.6.1-R6.6.12.
- [Houard 2010] J. Houard, PhD thesis, Université de Rouen, Rouen (2010).
- [Inoue 2009] K. Inoue, F. Yano, A. Nishida, H. Takamizawa, T. Tsunomura, Y. Nagai, and M. Hasegawa, *Ultramicroscopy*, 109 (2009) 1479.
- [Lefebvre 2011] W. Lefebvre, T. Philippe, F. Vurpillot, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 200-206.
- [Miller 2000a] M. K. Miller, *Atom Probe Tomography*, Klumer Academic/Plenum Publishers, New York, (2000).
- [Miller 2000b] M. K. Miller, *MRS Proc.* 580 (2000) 35-40.
- [Moody 2007] M. P. Moody, L. T. Stephenson, P. V. Liddicoat, S. P. Ringer, *Microscopy Research and Technique* 70 (2007) 258-268.

- [Moody 2008] M. P. Moody, L. T. Stephenson, A. V. Ceguerra, S. P. Ringer, *Microscopy Research and Technique* 71 (2008) 542-550.
- [Müller 1956] E. W. Müller, "Field desorption," *Physical Review*, vol. 102, no. 3, (1956) 618–624.
- [Müller 1968] E.W. Müller, J. A. Panitz, and S. B. McLane, "The atom-probe field ion microscope," *Review of Scientific Instruments*, vol. 39, no. 1 (1968) 83–86.
- [Pearson 1904] K. Pearson (1904), *On the theory of contingency and its relation to association and normal correlation*, Biometric Series No.1. London: Drapers'Co. Memoirs.
- [Philippe 2009] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocar-Mirédin, G. Da Costa, and D. Blavette, *Ultramicroscopy* 109, (2009) 1304.
- [Philippe 2010a] T. Philippe, O. Cojocar-Mirédin, S. Duguay, and D. Blavette, *J. of Microscopy* 239 (2010) 72-77.
- [Philippe 2010b] T. Philippe, M. Gruber, F. Vurpillot, D. Blavette, *Microscopy and Microanalysis* 16 (2010) 643-648.
- [Philippe 2010c] T. Philippe, S. Duguay, D. Blavette, *Ultramicroscopy* 110 (2010) 862.
- [Ronsheim 2008] P. Ronsheim, P. Flaitz, M. Hatzistergos, C. Molella, K. Thompson, and R. Alvis, "Impurity measurements in silicon with d-sims and atom probe tomography," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 4, pp. 1547 – 1550, 2008. Proceedings of the Sixteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVI.
- [Stephenson 2007] L. T. Stephenson, M. P. Moody, P. V. Liddicoat, S. P. Ringer, New techniques for the analysis of fine scaled clustering phenomena within atom probe tomography data, *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 448-463.
- [Stephenson 2010] L. T. Stephenson, PhD thesis, the University of Sidney, Sidney, (2010).
- [Thompson 1956] H. R. Thompson, *Ecology* 37 (1956) 391-394.
- [Tsong 1984] T. Tsong, Y. Liou, and S. McLane, *Review of Scientific Instruments* 55 (1984) 1246.
- [Vurpillot 2001] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, A new approach to the interpretation of atom probe field-ion microscopy images, *Ultramicroscopy* 89 (2001) 137–144.
- [Vurpillot 2002] F. Vurpillot, thèse de doctorat, université de Rouen (2002).
- [Wanderka 2010] N. Wanderka, N. Lazarev, C. S. T. Chang, J. Banhart, *Ultramicroscopy* (2010) doi:10.1016/j.ultramic.2010.11.022.

IV. Etude expérimentale de la redistribution du B dans le Si implanté

La redistribution spatiale des dopants est d'une importance capitale dans l'optimisation des composants de la micro et nanoélectronique. Hormis l'intérêt technologique, l'étude de la redistribution des dopants et des phénomènes associés comme la précipitation, la ségrégation et les interactions avec les défauts d'implantation, est aussi d'intérêt fondamental. Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps l'effet de la co-implantation bore-carbone sur la redistribution du bore dans le silicium fortement dopé.

1. Effet du carbone sur la redistribution du B dans le Si implanté BF₂

Revenons sur les conséquences de l'implantation ionique. L'implantation ionique introduit dans le matériau une grande quantité d'auto-interstitiels (I) qui affecte grandement le comportement des dopants notamment pendant le recuit thermique qui suit l'implantation. Il est admis que les interstitiels sont à l'origine, par exemple, de la diffusion accélérée du B dans le Si (TED). Ils sont aussi responsables de la désactivation partielle du B. Les atomes de B interagissent avec les (I) ce qui amène à la formation d'amas mixtes B-I dans la solution solide sous-saturée, on parle alors de BIC's.

D'autre part, il est admis que le carbone réduit la TED et la formation des BIC's en capturant les interstitiels (I) [Cowern 1996, Rücker 1998, Mirabella 2002]. Il a également été démontré que la co-implantation B-C empêche la désactivation partielle du B [Poon 2008] et augmente la fraction mobile de B, au moins dans le Si amorphe [Edelman 2008]. Nous allons étudier ce phénomène à l'échelle atomique en SAT.

La sonde atomique requiert que l'échantillon soit sous la forme d'une pointe très fine (rayon de courbure ~ 50 nm). Dans un premier temps, les plaques de silicium (uniformément dopées à $10^{19} / \text{cm}^3$) ont été structurées sous la forme de plots (procédé « RIE » pour « Reactive Ion Etching »). Les plots de Si font 6 μm de diamètre et 100 μm de hauteur.

Les échantillons sont ensuite implantés au BF₂ à $3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ (20 KeV). Dans ces conditions d'implantations, il est prévu que le pic d'implantation du B atteigne une concentration proche de $10^{20} / \text{cm}^3$ à une vingtaine de nanomètres sous la surface, ce qui est supérieure à la limite de solubilité théorique ($3,5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$, eq.1 avec T = 800°C). Le Si est alors sursaturé en B. Un des deux échantillons est implanté au C ($10^{15} / \text{cm}^2$ à 13 KeV). Les deux échantillons sont

recuits 30 min à 800°C. Les plots sont ensuite taillés sous la forme de pointes très fines par amincissement annulaire à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB pour « focused ion beam ») [Larson 1999]. Auparavant, une couche de Cr (~100 nm) est déposée sur les plots afin de les protéger pendant l'usinage. Les premiers passages sont faits à haute énergie (faisceau de Ga de 30 KeV) pour amincir les plots jusqu'à ce que leur extrémité atteigne un rayon de courbure d'environ 50 nm. Ils sont ensuite nettoyés à 2 KeV pour éviter les dommages liés à l'implantation du Ga et pour réduire l'amorphisation des échantillons.

Un oxyde natif (~2 nm) est observé entre la couche de protection et la zone d'intérêt. Les analyses en sonde atomique tomographique laser sont faites sous ultra-vide (10^{-10} Torr) et avec des impulsions laser ultracourtes (350 fs à 0,1 μ J par impulsion, focalisées sur 0,1 mm).

Un spectre de masse typique issu de l'analyse en sonde atomique est donné Figure 42 [Philippe 2011].

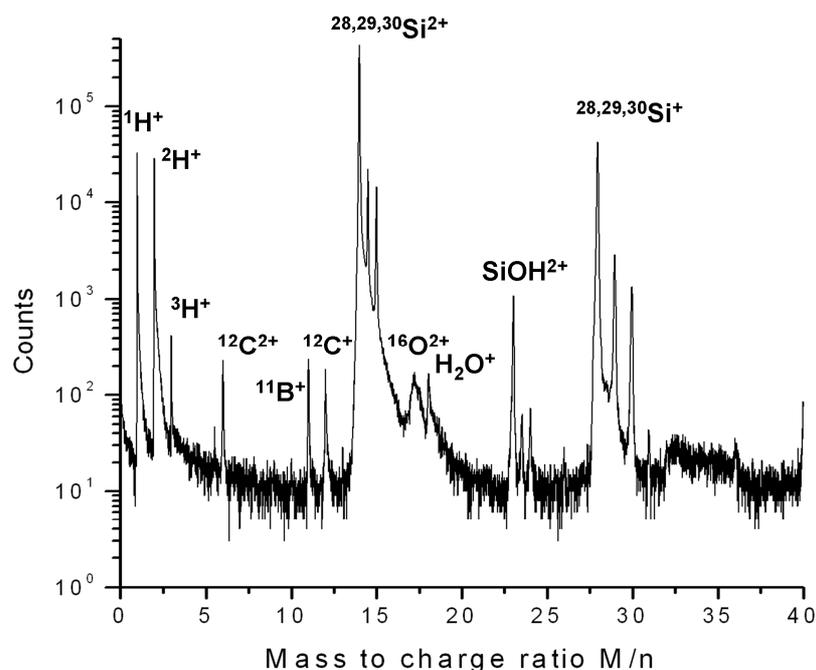


Figure 42 Spectre de masse d'un échantillon de Si implanté BF_2+C et recuit à 800°C pendant 30 min [Philippe 2011].

On remarque que le pic du fluor est manquant alors que l'implantation au BF_2 a normalement conduit à une concentration en F proche de $10^{20} / \text{cm}^3$ dans les 20 premiers nanomètres après l'oxyde. L'origine de cette observation peut provenir d'une redistribution importante du F pendant le recuit amenant à une concentration résiduelle en F inférieure à la limite de détection de l'instrument ($\sim 5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$). De tels effets ont été observés pour des recuits à

550°C, le F interagissant avec le « vent » de lacunes diffusant vers la surface [Szeles 1994]. Des comportements similaires ont été rapportés dans la littérature [Jeng 1992, Liang 2006].

Le silicium, le bore et l'oxygène sont clairement identifiés sur le spectre de masse. Les trois isotopes du Si sont détectés, les ions sont chargés une fois (28, 29 et 30 uma) ou deux fois (14, 14,5 et 15 uma). L'importance relative des pics correspond à l'abondance naturelle des isotopes. Deux états de charges sont détectés pour le bore ($^{11}\text{B}^{2+}$, $^{11}\text{B}^+$ et $^{12}\text{C}^{2+}$ et $^{12}\text{C}^+$). De l'hydrogène présent de manière évitable dans la chambre d'analyse est également détecté.

Les reconstructions 3D des échantillons Si implantés BF_2 avec et sans carbone sont montrées Figure 43a et b. Seuls le carbone et le bore sont représentés. Un point représente un atome.

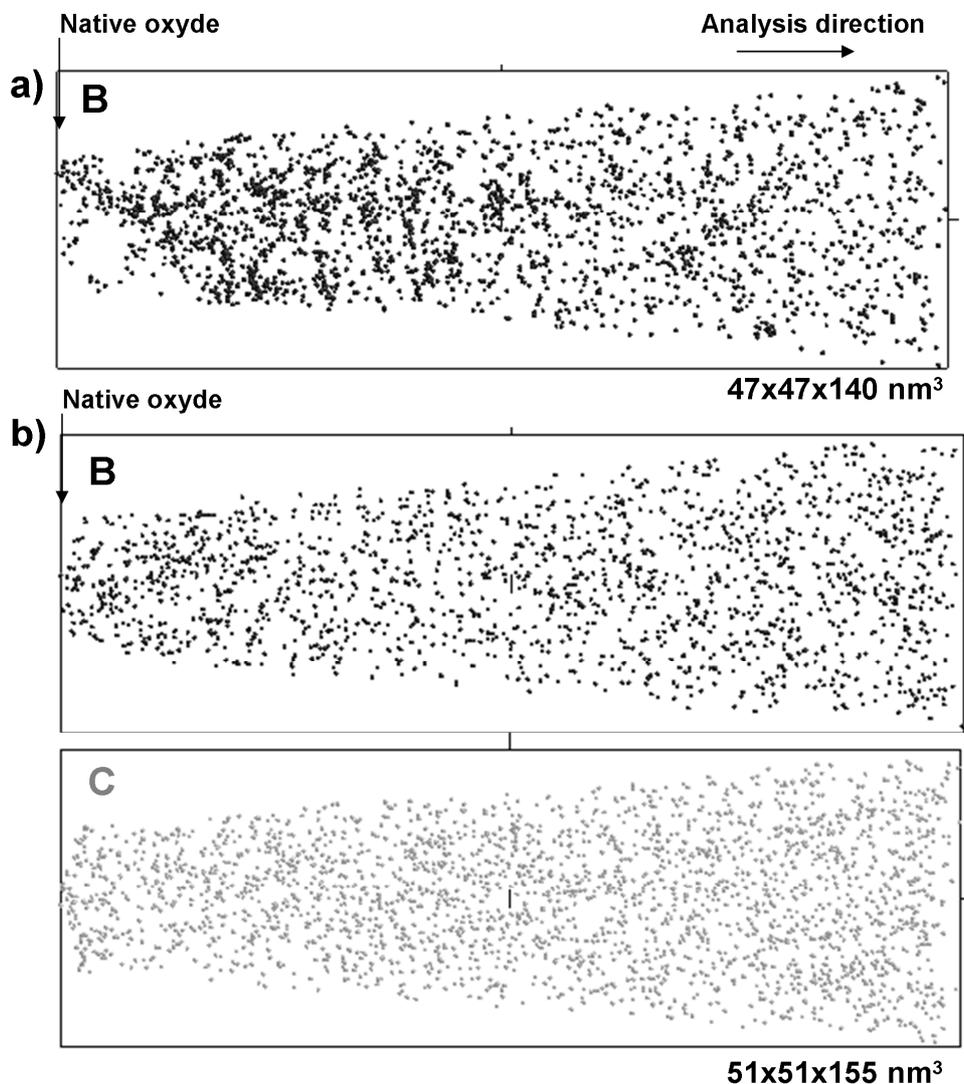


Figure 43 Reconstructions 3D des échantillons de Si implantés BF_2 (a) et BF_2+C (b) recuits à 800°C pendant 30 min [Philippe 2011].

Dans l'échantillon sans carbone (a), on distingue des amas de bore de taille nanométrique. Les reconstructions permettent d'extraire les profils des impuretés en fonction de la profondeur. Les profils de bore et de carbone sont représentés Figure 44.

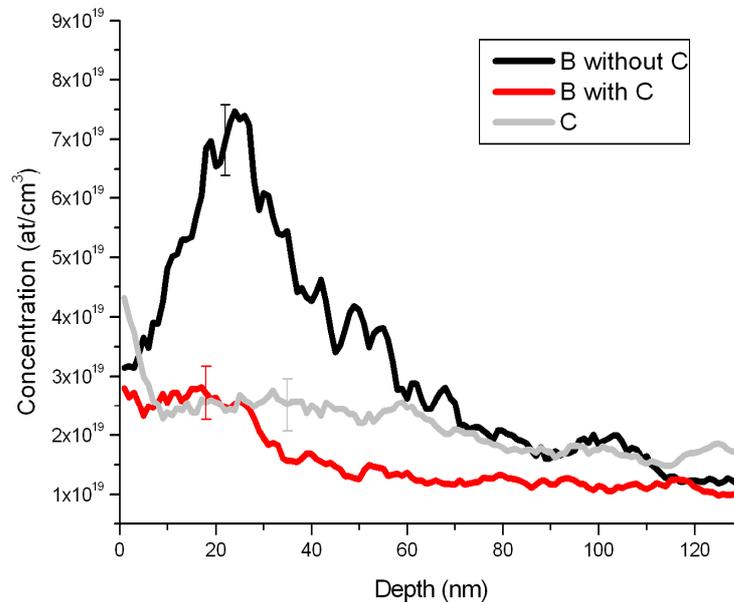


Figure 44 Profils de concentrations des impuretés dans les échantillons de Si implantés BF_2 ou BF_2+C recuits à 800°C pendant 30 min [Philippe 2011].

Le pic de concentration en bore ($7,5 \times 10^{19} /\text{cm}^3$, soit 0,15%) dans l'échantillon sans carbone est situé à $\sim 20\text{-}25$ nm de la surface. La concentration en B au pic est supérieure à la limite de solubilité (0,09% à 800°C). Ceci conduit donc à un phénomène de précipitation dans la zone du pic d'implantation pendant le recuit. On suppose donc que les nano-précipités mixtes B-Si sont les prémices de la phase SiB_3 .

Etant donné la taille des objets que l'on regarde, nous avons choisi d'utiliser les méthodes statistiques développées dans le chapitre précédent afin de déterminer les propriétés des amas mixtes B-Si. La méthode 1NN est utilisée pour estimer les compositions des phases en présence (Figure 45a). Les amas possèdent $\sim 2,4\%$ de B (composition la plus vraisemblable). La composition en B de la matrice (0,086%) dans la région du pic de concentration est proche de la limite de solubilité du B à 800°C (0,09%). La force motrice de germination (dépendante de la sursaturation) est donc nulle après le recuit de 30 min à 800°C si l'on néglige l'influence du carbone sur la limite de solubilité du bore.

La fraction totale de bore dans les précipités ($f=29\%$) permet d'estimer à environ un tiers la proportion des atomes de bore piégés et donc désactivés. Une méthode de plus haute

vraisemblance (Figure 45b) utilisant la fonction de corrélation de paires théorique d'un système biphasé avec les paramètres de la méthode 1NN ($X_\beta=2,4\%$ et $X_\alpha=0,086\%$) permet d'estimer le rayon moyen des particules R à $\sim 1,7$ nm. Un rayon de 1,7 nm indique qu'en moyenne les amas contiennent environ 25 atomes de bore.

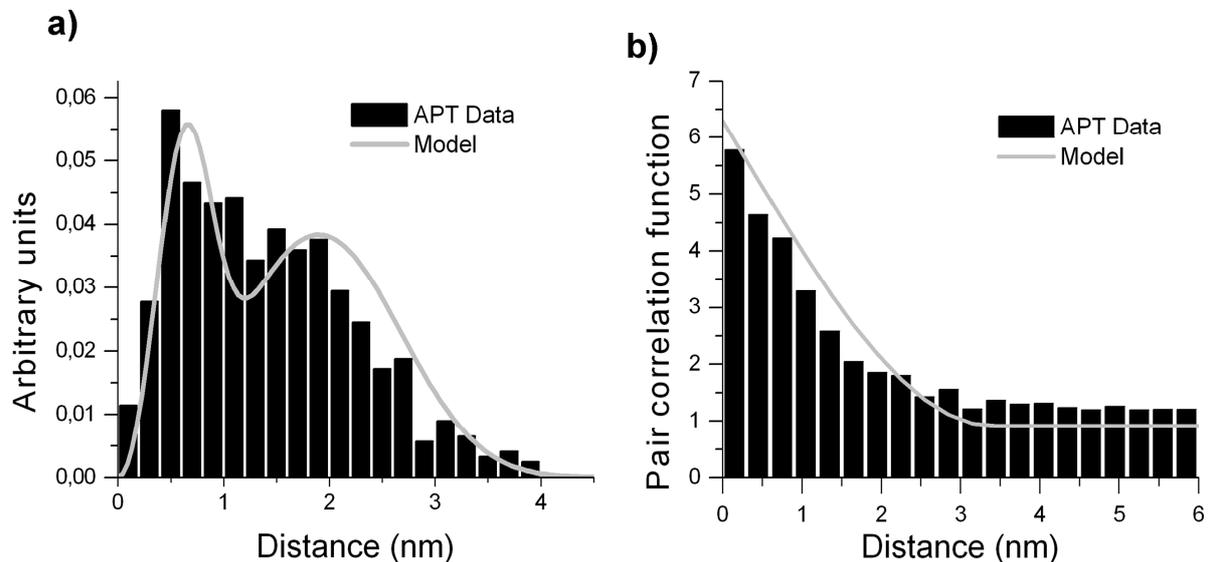


Figure 45 a) Distributions de distances au premier voisin expérimentale (SAT) et théorique (méthode 1NN). b) Fonctions de corrélations de paires expérimentale (SAT) et théorique (assemblée mono-disperse de précipités sphériques) [Philippe 2011].

Considérons désormais l'échantillon co-implanté au carbone (Figure 43a). La distribution des atomes de bore est cette fois aléatoire. Par un test statistique, basé sur la distance moyenne au premier voisin (chapitre III.3), il n'est pas possible de rejeter l'hypothèse nulle avec un risque acceptable. L'absence d'amas B-Si est une preuve expérimentale directe qui confirme que le C supprime la désactivation du B. L'échantillon est sursaturé en carbone, pourtant, sa précipitation n'a pas eu lieu. Le carbone ségrège à l'interface Si/oxyde natif (Figure 44). On remarque également que la concentration en bore dans l'échantillon co-implanté B-C est bien inférieure au cas précédent avec une concentration n'excédant pas les $3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ (Figure 44). Cette diminution de la concentration en bore a été confirmée par des analyses SIMS et par deux autres expériences de sonde atomique (nous avons choisi de ne pas les montrer). Ce phénomène suggère une diffusion significative du B à 800°C .

En d'autres termes, la co-implantation B-C augmente drastiquement la fraction mobile de bore. Un effet comparable a été observé dans du Si amorphe [Edelman 2008]. Cela peut paraître contradictoire avec l'idée que le C diminue la TED dans le Si cristallin. Néanmoins, si le carbone réduit fortement la TED (par capture des I) dans la queue du profil où la

diffusion est contrôlée par les I, l'effet peut être différent dans la région du pic de concentration parce que la diffusion y est extrinsèque et que le bore peut être très mobile même sans I. Dans l'échantillon sans carbone, le bore est piégé dans les amas, il ne peut donc pas diffuser. Cette explication basée sur la forte mobilité du bore dans la région du pic de concentration écarte l'hypothèse d'un effet cinétique quant à l'influence du carbone sur la mise en amas du bore. Il faut alors considérer un effet thermodynamique (augmentation de limite de solubilité, potentiel chimique différent du B en présence de C...) qui diminuerait la force motrice de germination.

En résumé, nous avons apporté une preuve directe de l'influence du C sur la formation des amas mixtes B-Si. La co-implantation B-C empêche la formation des amas enrichis en bore et donc supprime sa désactivation partielle. De plus, elle induit une nette augmentation de la fraction mobile de bore dans la région du pic de concentration. L'autre aspect de ce travail expérimental concerne la redistribution du bore sur les défauts d'implantation dans le silicium fortement implanté.

2. Mise en évidence d'atmosphères de Cottrell dans le Si implanté B

Il est admis que les interstitiels générés par l'implantation ionique sont susceptibles de s'assembler pour former des défauts structuraux étendus. Ces agglomérats d'auto-interstitiels se forment principalement quand la température du recuit d'activation est comprise entre 700°C et 1000°C. Deux types de défauts structuraux ont été observés : les défauts {113} et les boucles de dislocations (fautées ou parfaites). Ils sont généralement localisés à l'interface cristal/amorphe (les défauts dits « end-of-range » EOR) [Bonafos 1998] ou dans la région du pic d'implantation. La dissolution de ces défauts maintient la sursaturation en interstitiels et peut donc entretenir la TED. Pour ces raisons, de nombreuses études sur la cinétique des défauts structuraux ont été menées [Bonafos 1997a, Bonafos 1997b, Claverie 1999].

Le piégeage du bore par ces défauts structuraux a été démontré par l'immobilisation du pic d'implantation sur des profils SIMS [Bonafos 1995]. En couplant des analyses MET et SIMS, ce piégeage du bore par les défauts {113} et les boucles de dislocations a également été mis en évidence [Bazizi 2008]. Une énergie de ségrégation de ~0,74 eV a été déterminée en couplant ces différentes techniques [Xia 1999].

Des analyses en sonde atomique tomographique ont révélées la présence de nanoparticules B-Si dans du silicium fortement implanté et recuit [Ngamo 2009, Cojocar-Mirédin 2009]. Cependant, la ségrégation d'atomes de bore sur les défauts structuraux n'avait jusqu'à présent

pas été observée en sonde atomique même en présence des prétendus défauts. Ceci évoque une éventuelle compétition entre la précipitation (homogène) et la ségrégation du bore sur les défauts étendus.

Afin de générer les défauts structuraux, une plaque de silicium (orientée [100]) a été implantée à forte dose ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$) et à haute énergie (30 keV). Le pic d'implantation se situe dans ces conditions à une profondeur de ~ 120 nm (R_p) et la concentration en bore dépasse les $4 \times 10^{20} / \text{cm}^3$. L'échantillon est recuit à 950°C pendant 30 s, à cette température le silicium est sursaturé en bore. Les analyses MET mettent en évidence une grande densité de défauts étendus, majoritairement des boucles de dislocations situées dans la région du pic d'implantation (Figure 46).

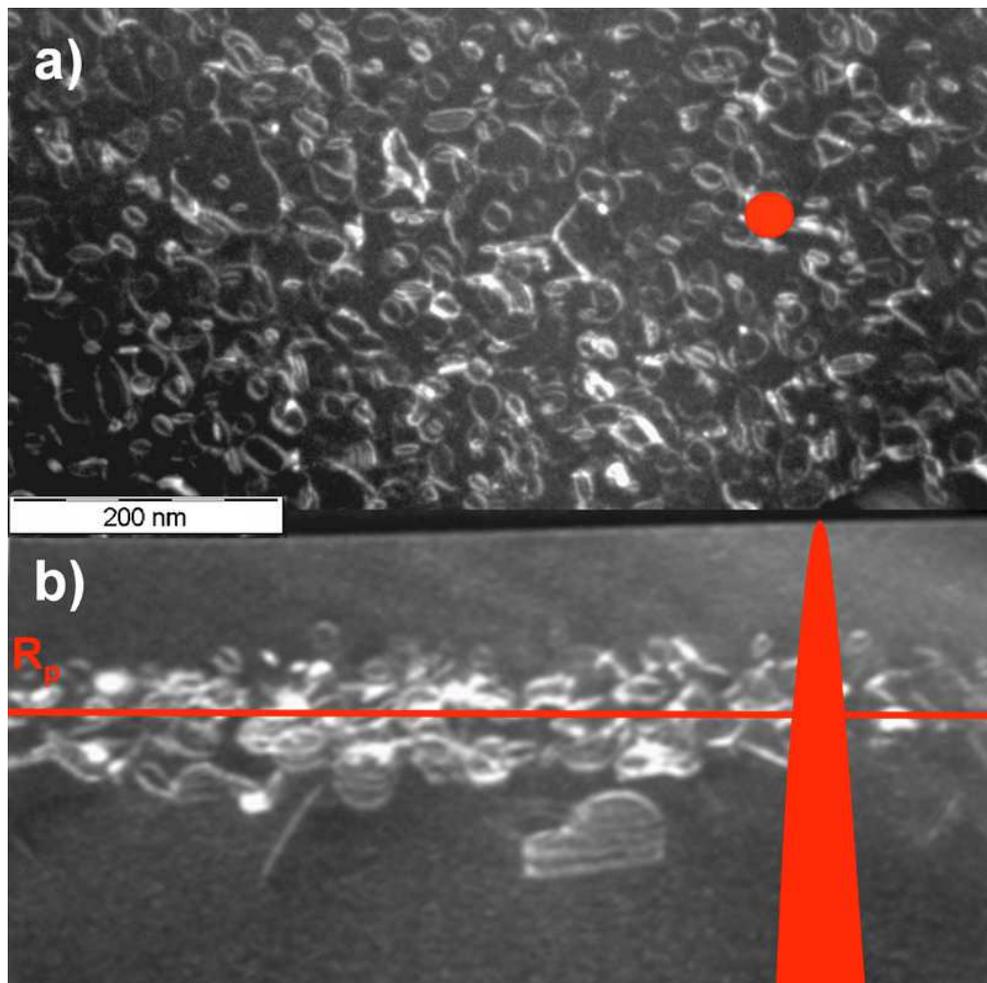


Figure 46 Images MET d'un échantillon de silicium fortement implanté au bore ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ à 30 keV) et recuit à 950°C pendant 30 s. a) Vue plane et b) vue transverse [Duguay 2010].

Des observations MET, on peut déterminer la densité de boucles de dislocations par unité d'aire ($\sim 10^{11}$ /cm²) et leur diamètre moyen (~ 30 nm). Le volume typique d'une analyse en sonde atomique est représenté sur la Figure 46b et montre qu'une analyse devrait conduire à l'observation de défauts étendus.

L'analyse en sonde atomique tomographique laser (à 343 nm pour des impulsions laser de 350 fs à 100 kHz, à une température de 80 K et sous ultravide) révèle effectivement la présence de défauts étendus dans la région de pic de concentration (Figure 47, [Duguay 2010]).

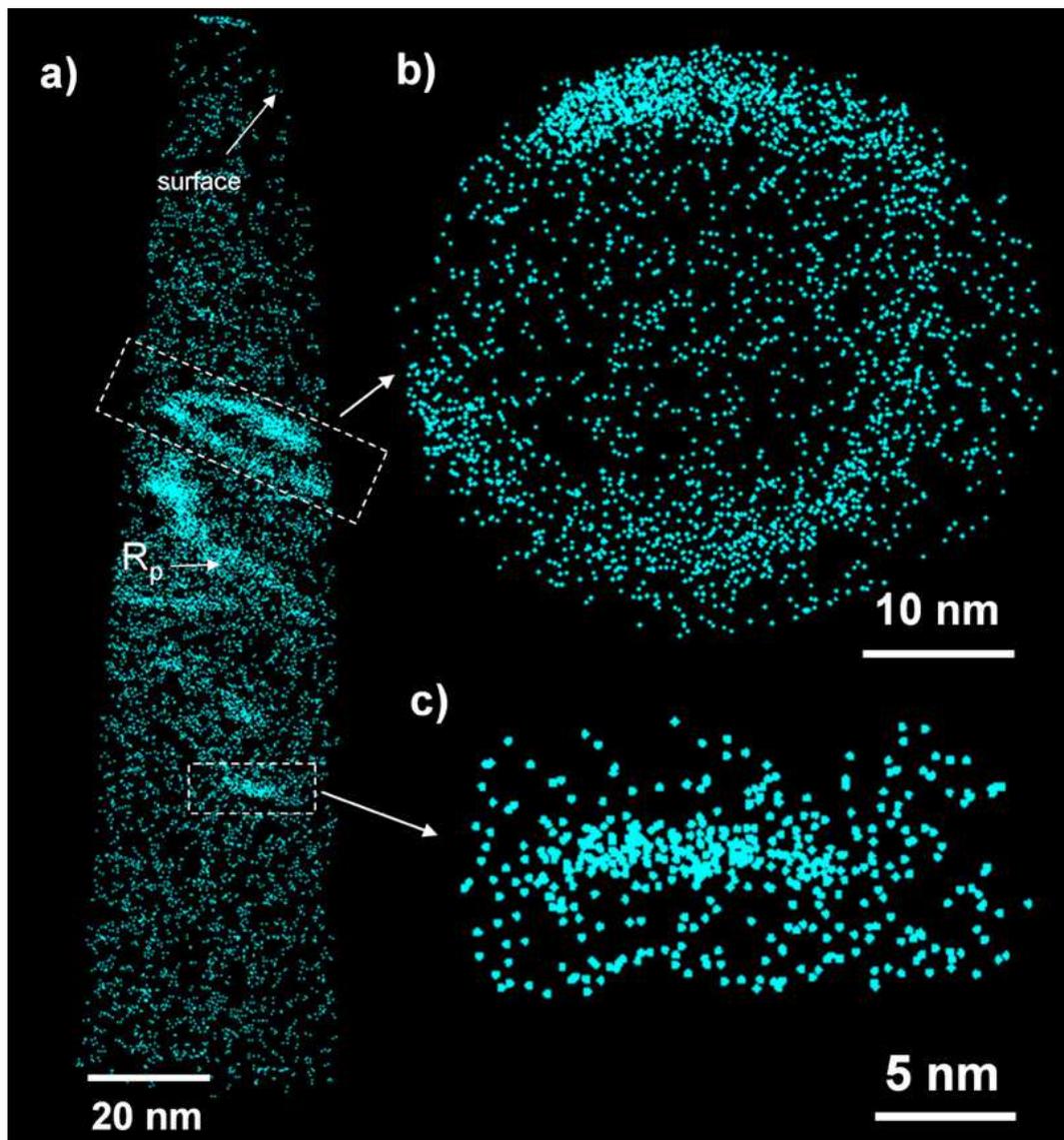


Figure 47 Reconstruction SAT d'un échantillon de silicium fortement implanté au bore (5×10^{15} /cm² à 30 keV) et recuit à 950°C pendant 30 s. a) Volume analysé. Une boucle de dislocation (b) et un défaut linéaire (c) sont décorés par le bore (en bleu) [Duguay 2010].

Il n'est pas possible de voir les interstitiels en sonde atomique, les défauts sont donc imagés parce qu'ils sont décorés par le bore. Une boucle de dislocation décorée par le bore est montrée Figure 47b, sa taille (~34 nm) correspond à la taille moyenne des boucles de dislocations observées en MET (~30 nm). Le champ de contrainte associé à ces dislocations ajoute un flux de transport au flux de diffusion. Ceci conduit à la diffusion des atomes de bore vers les défauts d'interstitiels. Le réseau est alors relaxé. On forme ainsi des atmosphères de Cottrell [Cottrell 1949, Blavette 1999].

Un défaut linéaire est également observé (Figure 47c). En considérant l'équilibre thermodynamique, l'énergie de ségrégation (ΔE) du bore sur les boucles de dislocation (ou atmosphères de Cottrell) est calculée à partir du taux d'enrichissement τ ($\tau = \exp(-\Delta E/kT)$).

L'énergie de ségrégation (ΔE) est estimée à ~0,35 eV sur la boucle de dislocation. Elle est estimée à 0,38 eV sur le défaut linéaire, interprété comme étant un défaut {113}. Ces énergies sont clairement plus faibles que l'énergie de ségrégation déterminée par Xia et al. (~0,74 eV) [Xia 1999]. Plusieurs analyses en sonde atomique confirment ces observations.

Contre toute attente, la précipitation homogène (sous la forme de nanoparticules mixtes B-Si) n'est pas observée alors que la solution solide est sursaturée. Dans ces conditions de recuit (950°C pendant 30 s), il semble qu'il soit énergétiquement favorable de décorer les défauts étendus plutôt que de faire précipiter le bore.

Afin d'étudier l'évolution cinétique des défauts étendus et leurs interactions avec les impuretés, d'autres recuits ont été effectués (950°C, 10 min et 950°C, 6 h). Les profils SIMS correspondants aux recuits 30 s, 10 min et 6 h sont donnés Figure 48.

On remarque un épaulement sur le profil de concentration à 10 min à une concentration proche de la limite de solubilité thermodynamique du B dans le Si à 950°C (~ 10^{20} at/cm³). Les atmosphères de Cottrell ont piégé et immobilisé le bore dans la région du pic d'implantation (zone où les défauts d'implantation se forment, Figure 46b). Le cliché MET à 10 min n'est pas montré, il est analogue au cliché de la Figure 46a.

Les profils SIMS montrent une nette évolution du profil de concentration en B entre les recuits 30 min et 6 h (Figure 48). La différence entre le profil SIMS à 30 s (ou 10 min) et le profil SIMS à 6 h peut s'expliquer par une augmentation importante de la fraction mobile de bore.

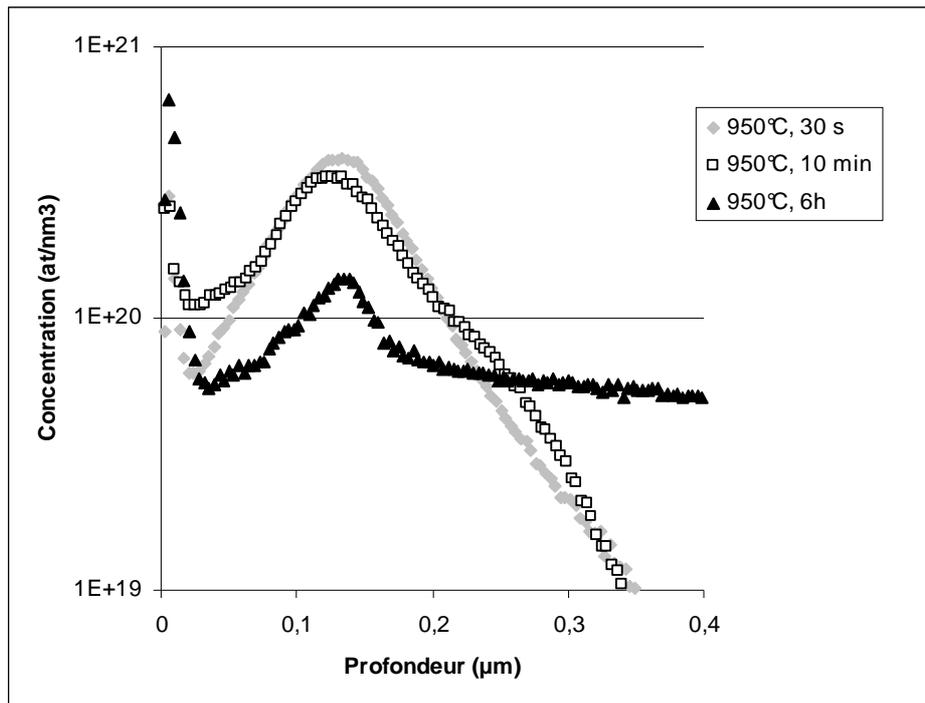


Figure 48 Profils SIMS des échantillons de silicium fortement implanté au bore ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ à 30 keV) et recuit à 950°C pendant 30 s, 10 min ou 6 h (INL, Christiane Dubois).

Cette dernière hypothèse est confirmée pour le cliché MET à 6 h (Figure 49). En effet, la densité de défauts structuraux par unité d'aire a fortement diminué entre 30 s et 6 h (Figure 46a et Figure 49), ce qui diminue la fraction de bore piégée dans les défauts structuraux, le bore est alors libre de diffuser, surtout si des interstitiels sont libérés.

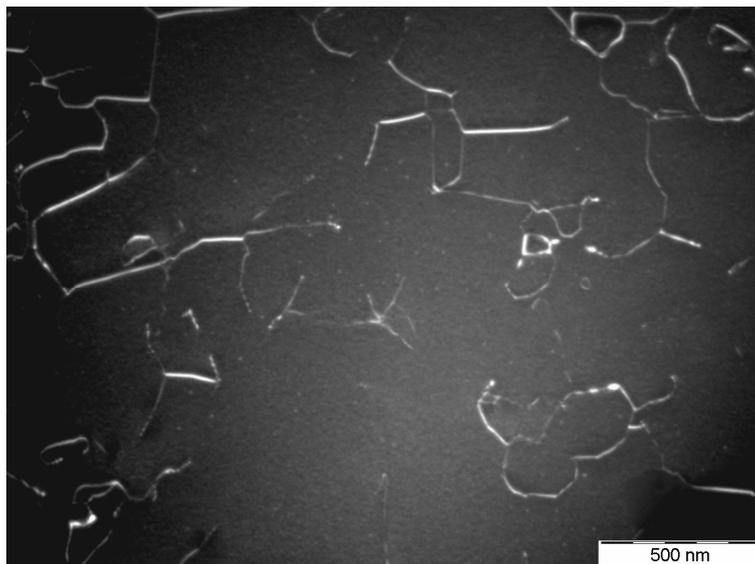


Figure 49 Image MET d'un échantillon de silicium fortement implanté au bore ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ à 30 keV) et recuit à 950°C pendant 6 h (vue plane).

La faible densité des défauts étendus à 6 h explique pourquoi nous ne les avons pas observés malgré plusieurs expériences de sonde atomique (Figure 50). Par contre, des précipités ont été observés. Ils contiennent entre 20% et 75% de bore selon leur taille. Le plus gros des précipités contient 75% de bore et peut être identifié à un germe de la phase SiB_3 , les plus petits (~20 % de bore) en étant les prémices.

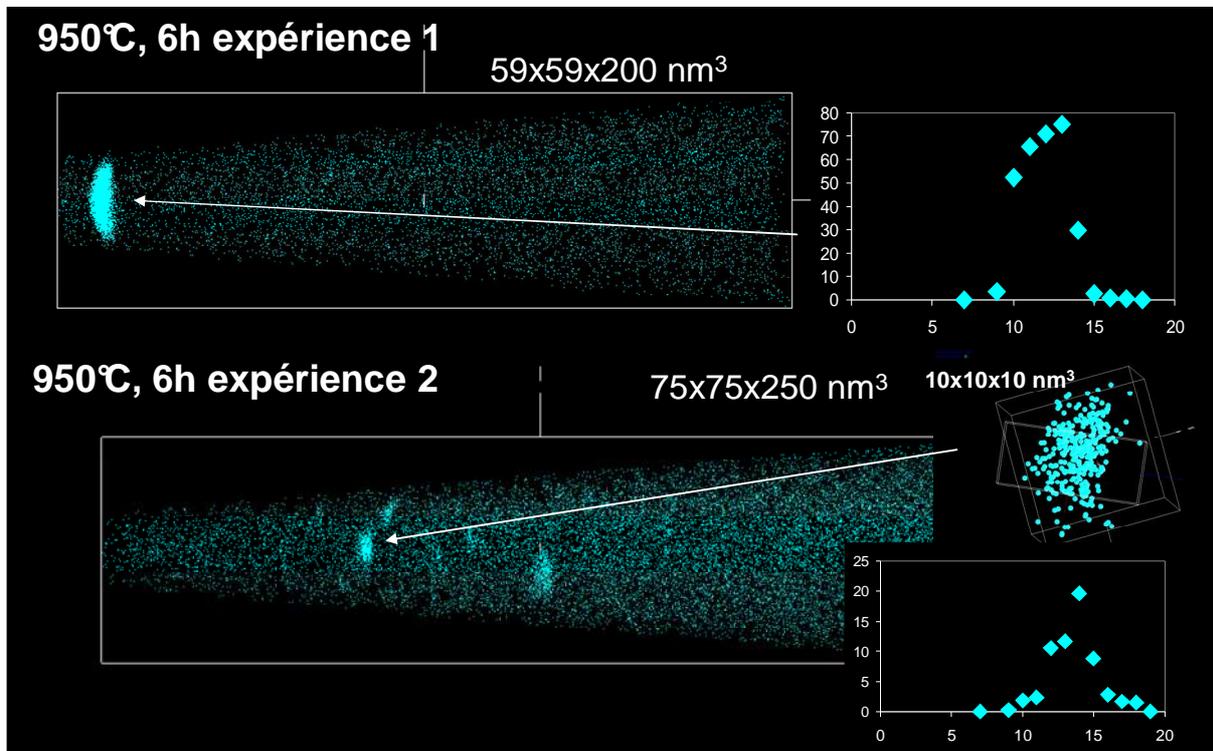


Figure 50 Reconstructions SAT d'un échantillon de silicium fortement implanté au bore ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ à 30 keV) et recuit à 950°C pendant 6 h. Deux expériences différentes sont montrées. Pour chaque expérience est réalisé un profil de concentration à travers un précipité.

On peut expliquer la précipitation du bore en considérant que localement suite à la dissolution d'un défaut étendu, le bore qui est libéré peut sursaturer la solution solide et donc précipiter. Le germe SiB_3 n'est pas dans la région du pic d'implantation mais proche de l'oxyde. Ceci a déjà été observé par Cojocar-Mirédin et al. [Cojocar-Mirédin 2009] et pourrait s'expliquer par un flux d'interstitiels vers la surface qui entrainerait une migration du bore à l'interface oxyde/silicium. Le SIMS confirme également une augmentation de la concentration de B en surface (Figure 48).

En résumé, la première partie de ce travail expérimental a démontré que la co-implantation bore-carbone modifie la redistribution du bore dans le silicium fortement implanté en supprimant la formation des amas de bore et augmentant la fraction mobile de dopant dans la région du pic de concentration.

La deuxième partie a permis d'estimer l'énergie de ségrégation du bore sur les défauts structuraux ($\sim 0,35$ eV). Il est clair également que dans la problématique associée à la redistribution du bore dans le silicium, plusieurs mécanismes interviennent : la diffusion, la précipitation, la ségrégation sur les défauts étendus et leur évolution cinétique. La modélisation de la redistribution du bore dans le silicium est par conséquent un problème complexe.

Au terme de l'étude expérimentale, j'aimerais énoncer deux problèmes que nous n'avons pas traités. Le premier point concerne la quantification du bore en sonde atomique tomographique (SAT). Après avoir écarté les problèmes liés à la préparation particulière des échantillons pour les analyses en SAT (implantation dans des plots...), nous pensons désormais à des problèmes de détection liés à une évaporation par paquets des atomes de bore, mais nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse. Des analyses en microscopie ionique permettraient de répondre à cette question et de déterminer si les plus petits germes enrichis en bore sont déformés par un effet de grandissement local. Il est clair que dans ce cas le recouvrement des trajectoires pourrait modifier la concentration en bore et ce même au cœur des germes, remettant alors en cause nos mesures sur les concentrations en bore dans les amas. Des simulations de l'évaporation d'une nano-pointe contenant des précipités nanométriques enrichis en bore, avec un champ d'évaporation différent de celui du silicium, pourraient permettre de quantifier l'influence des effets de grandissements locaux sur la composition des précipités.

Nous avons choisi dans le dernier chapitre de cette thèse d'aborder le problème de modélisation de la redistribution du B dans le Si fortement dopé en traitant simultanément deux des mécanismes clefs : la diffusion et la précipitation homogène. Autrement dit, la ségrégation du bore sur les défauts étendus n'est pas modélisée, cette étape requerrait de modéliser l'évolution cinétique des défauts et de savoir lequel des deux mécanismes précipitation/ségrégation sur les défauts prévaut en fonction de la sursaturation, de la température et du temps de recuit. Des analyses complémentaires pourraient en perspectives être menées dans ce sens.

Références

- [Bazizi 2008] E. M. Bazizi, P. F. Fazzini, C. Zechner, A. Tsibizov, H. Kheyrandish, A. Pakfar, L. Ciampolini, C. Tavernier, and F. Cristiano, *Mater. Sci. Eng., B* 275 (2008) 154.
- [Blavette 1999] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, and A. Menand, *Science* 286 (1999) 2317.
- [Bonafos 1995] C. Bonafos, A. Martinez, M. M. Faye, C. Bergaud, D. Mathiot, and A. Claverie, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 106 (1995) 222.
- [Bonafos 1997a] C. Bonafos, A. Claverie, D. Alquier, C. Bergaud, A. Martinez, L. Laânab, and D. Mathiot, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 365.
- [Bonafos 1997b] C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, A. Claverie, D. Alquier, A. Martinez, and D. Mathiot, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2855.
- [Bonafos 1998] C. Bonafos, D. Mathiot, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3008.
- [Claverie 1999] A. Claverie, L.F. Giles, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag and D. Mathiot. *Nucl Instr and Meth B* 147 (1999) 1.
- [Cojocar 2009] O. Cojocar-Mirédin, D. Mangelinck and D. Blavette, *J. of Appl. Phys.* 106 (2009) 113525.
- [Cottrell 1949] H. Cottrell and B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* 62 (1949) 49.
- [Cowern 1996] N. E. B. Cowern, A. Cacciato, J. S. Custer, F. W. Saris and W. Vandervorst, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1150.
- [Duguay 2010] S. Duguay, T. Philippe, F. Cristiano, D. Blavette, *Appl. Phys. Lett* 97 (2010) 242104.
- [Edelman 2008] L. A. Edelman, S. Jin, K. S. Jones, R. G. Elliman and L. M. Rubin, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 072107.
- [Jeng 1992] S.P. Jeng, T.P. Ma, R. Cauteri, M. Anderle, and G. Rubloff, *Anomalous Diffusion of Fluorine in Silicon*, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1310.
- [Larson 1999] D. J. Larson, D. T. Foord, A. K. Petford-Long, H. Liew, M. G. Blamire, A. Cerezo and G. D. W. Smith, *Ultramicroscopy* 79 (1999) 287.
- [Liang 2006] J. H. Liang, W. W. Wan, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242 (2006) 605-609.
- [Mirabella 2002] S. Mirabella, A. Coati, D. De Salvador, E. Napolitani, A. Mattoni, G. Bisognin, M. Berti, A. Carnera, A. V. Drigo, S. Scalese, S. Pulvirenti, A. Terrasi, and F. Priolo, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 45209.
- [Ngamo 2009] M. Ngamo, S. Duguay, F. Cristiano, Daoud-Ketata K, P. Pareige, *J. of Appl. Phys.* 105 (2009) 104904.
- [Philippe 2011] T. Philippe, S. Duguay, D. Mathiot, D. Blavette, *J. of Appl. Phys.* 109 (2011) 023501.
- [Poon 2008] C. H. Poon, A. See, Y. Tan, M. Zhou and D. Gui, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 084906.
- [Rücker 1998] H. Rücker, B. Heinemann, W. Röpke, R. Kurps, D. Krüger, G. Lippert and H. J. Osten, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1682.
- [Szeles 1994] C. Szeles, B. Nielson, P. Asoka-Kumar, K. Lynn, A. Anderle, T.P. Ma, and G. Rubloff, *Role of Implantation Induced Defects in Surface-Oriented Diffusion of Fluorine in Silicon*, *J. of Appl. Phys.* 76 (1994) 3403.
- [Xia 1999] J. Xia, T. Saito, R. Kim, T. Aoki, Y. Kamakura, and K. Taniguchi, *J. of Appl. Phys.* 85 (1999) 7597.

V. Modélisation du couplage diffusion/précipitation du bore dans le Si fortement implanté

Ce dernier chapitre se concentre sur la modélisation du couplage précipitation/diffusion du bore dans le silicium fortement implanté afin de simuler la quantité de bore actif dans le matériau, élément clef à la fabrication des nano-composants de l'électronique.

1. Modèle

De nombreux travaux, portant sur la modélisation de la diffusion du bore dans le silicium fortement dopé, ont été reportés dans la littérature [Mathiot 1984]. Parmi eux, Solmi et al. ont ajouté un terme lié à la précipitation dans les équations de diffusion [Solmi 1990, Solmi 1991, Solmi 1992]. Leur modèle ne prend pas en compte la diffusion transitoire et accélérée (TED) du bore parce que l'hypothèse de l'équilibre des défauts ponctuels est faite. Ainsi, malgré un bon accord qualitatif entre l'expérience et le modèle, la cinétique des défauts étendus sur la diffusion du bore n'est pas incluse dans ce travail. La même critique peut être formulée quant au modèle proposé par Baccus et al. [Baccus 1995].

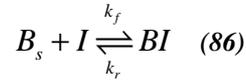
Uematsu a simulé la TED du bore et la dose active de dopant dans le silicium fortement dopé pendant le recuit d'activation. La cinétique des défauts étendus est modélisée et la précipitation est considérée [Uematsu 1997a, Uematsu 1997b, Uematsu 1999, Uematsu 2000]. Cette dernière approche est sans doute la plus sophistiquée en termes de diffusion, de précipitation et d'activation du bore en présence de défauts étendus. Il faut noter que, dans ces différents modèles, le volume de la phase qui précipite n'est pas pris en compte dans les équations.

Il est admis que la diffusion du bore est principalement assistée par les interstitiels de silicium et contrôlée par le mécanisme « kick-out » ou par un mécanisme de diffusion par paires bore/auto-interstitiel. C'est ce dernier mécanisme que nous avons choisi d'utiliser. Mathématiquement, on peut montrer que les deux mécanismes sont équivalents si l'on remplace un interstitiel de bore par une paire bore/auto-interstitiel [Robinson 1992].

Le modèle de germination classique est utilisé pour traiter la précipitation et son influence sur l'évolution temporelle des concentrations.

Les états de charges ne sont pas considérés dans cette première approche, l'objectif étant de présenter le modèle diffusion/précipitation le plus simple possible avec un nombre réduit de paramètres.

Le processus de diffusion est modélisé par la réaction suivante :



k_f et k_r sont les constantes de cinétique de réaction (formation, dissociation). C_s et C_i sont, respectivement, les concentrations de bore en substitutionnels et en interstitiels (ou paires BI) (en at/cm³). C_I est la concentration en interstitiels de silicium. Sans précipitation, la diffusion du bore est contrôlée par le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + k_f C_s C_I - k_r C_i \quad (87)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_f C_s C_I - k_r C_i \quad (88)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_f C_s C_I + k_r C_i - k_I (C_I - C_I^{eq}) \quad (89)$$

D_i est le coefficient de diffusion du bore en interstitiel et D_I est le coefficient de diffusion des auto-interstitiels. La diffusion du bore en substitutionnel est négligeable devant la diffusion interstitielle ($D_s \ll D_i$). De plus, on considère que $C_i \ll C_s$ [Uematsu 1997a]. k_I représente un taux de création ou d'élimination des interstitiels par le cristal, C_I^{eq} étant la concentration en interstitiels à l'équilibre. En raisonnant sur les sphères de capture, on peut montrer que les constantes k_f et k_r s'écrivent simplement [Yoshida 1974, Baccus 1992]:

$$k_f = 4\pi a D_i \quad (90)$$

$$k_r = k_f \frac{N_{Si}}{Z} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (91)$$

où a représente la plus petite distance dans l'association d'un bore substitutionnel (B) et d'un interstitiel de silicium (I), N_{Si} est le nombre de site du réseau par unité de volume et E_b est l'énergie de formation d'une paire BI. Z est la coordinance ($Z=4$ pour le Si). Les agglomérats d'auto-interstitiels sont des réservoirs à I (intervenant dans la TED notamment) et sont proposés pour décrire l'évolution temporelle de la sursaturation en I [Rafferty 1996,

Eaglesham 1994]. L'équation régissant l'évolution temporelle de la concentration en I devient [Uematsu 2000]:

$$\frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} = k_f C_s C_I + k_r C_i - k_I (C_I - C_I^{eq}) - k_I^{TED} \theta(t - t_{TED}) (C_I - C_I^*) \quad (92)$$

avec C_I^* la concentration en I maintenue pendant la TED ($C_I^* \gg C_I^{eq}$). k_I est la constante cinétique liée à la création ou élimination des I en l'absence des dommages d'implantation. k_I^{TED} est la constante cinétique liée à la création ou élimination des I et t_{TED} est le temps pendant lequel C_I^* est maintenue. $\theta(t - t_{TED})$ est une fonction définie par $\theta(t - t_{TED}) = 1$ si $t \leq t_{TED}$ et $\theta(t - t_{TED}) = 0$ si $t > t_{TED}$. Cette approche simple ne fait intervenir que les paramètres suivant : C_I^* , k_I^{TED} et t_{TED} .

La théorie classique de la germination/croissance est utilisée pour modéliser la précipitation du bore dans le silicium sursaturé. L'objectif est de calculer l'évolution temporelle de la concentration en bore dans la matrice en régime de croissance (germination finie à $t=0s$). La variation d'énergie associée à la précipitation d'un germe sphérique de rayon R s'écrit :

$$\Delta F = -\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta f_{ch} + 4\pi R^2 \sigma \quad (93)$$

σ est l'énergie interfaciale (en J/m^2) et Δf_{ch} est la force motrice de germination :

$$\Delta f_{ch} = C_\beta kT \ln \left(\frac{C_\alpha}{C_\alpha^{eq}} \right) \quad (94)$$

C_α et C_β sont respectivement les concentrations en bore dans la matrice (phase α) et dans les précipités (β). C_α^{eq} est la limite de solubilité du bore dans le silicium. T est la température et k la constante de Boltzmann. Nous supposons que les précipités sont tous sphériques et qu'ils sont tous parvenus au régime de croissance à $t=0s$. De plus, ils ont tous la même taille (rayon R). On suppose que la densité de germes par unité de volume reste constante et égale à la densité à $t=0s$. Nous supposons également que la croissance des particules est contrôlée par la diffusion et que la taille des germes est plus petite que la distance qui les sépare. Les volumes atomiques dans les deux phases sont supposés identiques.

Le rayon critique R^* de germination ($R^* = 2\sigma/\Delta f_{ch}$) permet de déterminer la barrière de germination ΔF^* :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta f_{ch}^2} \quad (95)$$

et d'en déduire la densité de germes critiques par unité de volume N_v^* (égale à $N_v(t=0s)$):

$$N_v^* = K_n \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (96)$$

où K_n est un coefficient dépendant du nombre de sites possibles de germination.

On peut montrer facilement que la variation temporelle de la concentration en bore dans la matrice $\partial C_\alpha^p / \partial t$ associée à la croissance des germes sur-critiques dans une section Δz (z , la profondeur d'implantation), où la concentration C_α est considérée comme constante, s'écrit :

$$\frac{\partial C_\alpha^p}{\partial t} = \frac{1}{1-f_v} 4\pi R^2 \frac{\partial R}{\partial t} N_v^* (C_\alpha - C_\beta) \quad (97)$$

avec f_v la fraction volumique de précipités dans le volume de section Δz . La variation temporelle du rayon des précipités est décrite par la loi de croissance classique (avec $C_\beta \gg C_\alpha^{eq}$) [Solmi 1990] :

$$\frac{dR}{dt} \approx \frac{D_{eff}}{R} \frac{C_\alpha - C_\alpha^{eq}}{C_\beta} \quad (98)$$

D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif du bore dans la tranche d'épaisseur Δz considérée, $D_{eff} \sim D_I \cdot C_{i,\alpha} / C_{s,\alpha}$ car $C_\alpha = C_{i,\alpha} + C_{s,\alpha} \sim C_{s,\alpha}$ [Uematsu 1997a]. C_α est une fonction de z (profondeur depuis la surface d'implantation).

Finalement, le terme lié à la précipitation se déduit des deux équations précédentes :

$$\frac{\partial C_\alpha^p}{\partial t} = \frac{1}{1-f_v} 4\pi R N_v^* D_{eff} \frac{(C_\alpha - C_\alpha^{eq})(C_\alpha - C_\beta)}{C_\beta} \quad (99)$$

Seuls les atomes de bore en interstitiels diffusent, de sorte que :

$$\frac{\partial C_\alpha^p}{\partial t} \approx \frac{\partial C_{i,\alpha}}{\partial t} \quad (100)$$

Ainsi, le système d'équation décrivant l'évolution temporelle de la concentration en bore dans le silicium fortement dopé et qui prend en compte le couplage diffusion/précipitation s'écrit finalement:

$$\frac{\partial C_{i,\alpha}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_{i,\alpha}}{\partial x^2} + k_f C_{s,\alpha} C_I - k_r C_{i,\alpha} - \frac{\partial C_{i,\alpha}^p}{\partial t} \quad (101)$$

$$\frac{\partial C_{s,\alpha}}{\partial t} = k_r C_{i,\alpha} - k_f C_{s,\alpha} C_I \quad (102)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_f C_{s,\alpha} C_I + k_r C_{i,\alpha} - k_I (C_I - C_I^{eq}) - k_I^{TED} \theta(t - t_{TED}) (C_I - C_I^*) \quad (103)$$

Le modèle que nous avons développé dépend, finalement, d'assez peu de paramètres indépendants. Les paramètres associés à la diffusion sont D_i , D_I , E_b , k_I , k_I^{TED} , C_I^{eq} , C_I^* et t_{TED} . Les paramètres liés à la précipitation sont C_β , K_n , σ et C_α^{eq} .

2. Expériences numériques

Les paramètres qui concernent la précipitation proviennent d'observations expérimentales réalisées par O. Cojocar-Mirédin et al. [Cojocar-Mirédin 2009] : $C_\beta = 4 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ (soit 8% de bore), $K_n = 1,2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ et $\sigma = 50 \text{ mJ/m}^2$. La limite de solubilité, C_α^{eq} , est une fonction de la température, $C_\alpha^{eq} = 9,25 \times 10^{22} \times \exp(-0,73 \text{ eV/kT})$ [Solmi 1990].

La plupart des paramètres liés à la diffusion ne sont pas mesurables expérimentalement, les valeurs de la littérature ont été utilisées comme point de départ : $D_I = 3,38 \times 10^{-4} \times \exp(-1,58 \text{ eV/kT})$, $E_b = 1 \text{ eV}$, $k_I = 0,1/\text{s}$, $k_I^{TED} = 10/\text{s}$, $C_I^*/C_I^{eq} = 10^6$ avec $C_I^{eq} = 1,25 \times 10^{29} \times \exp(-3,26 \text{ eV/kT})$ [Uematsu 1997a, Jäger 1995]. D_i est déterminé à partir de $D_i C_i^{eq} / C_s^{eq} = 3.17 \times \exp(-3,59 \text{ eV/kT})$ [Uematsu 1997a]. La distance de capture a est fixée à 0,5 nm.

La méthode des différences finies est employée dans la résolution des équations de diffusion. La surface ($z=0$) est supposée être un puits infini de défauts ponctuels et le flux de dopant y est nul. Les simulations sont réalisées sur une profondeur L de 1 μm .

Afin d'illustrer et d'évaluer la pertinence de notre modèle, une simulation typique est réalisée, pour un recuit thermique à 600°C pendant 1 h pour deux temps t_{TED} différents [Uematsu 1997a] : 10³ s et 10⁴ s. Le profil d'implantation est le point de départ ($t=0$ s), et provient d'une analyse SIMS. Les profils de concentration en bore avant et après recuit (1 h, 600°C) sont représentés Figure 51a pour $t_{TED}=10^4$ s et Figure 51b pour $t_{TED}=10^3$ s.

On discerne clairement un épaulement sur le profil de concentration (c_0) qui indique qu'une partie du bore n'a pas diffusé. Cet épaulement est plus prononcé pour $t_{TED}=10^4$ s, qui prolonge la TED du bore. Les solutés (bore) immobiles sont piégés dans les précipités dans la région du pic d'implantation sursaturée en bore. On note C_p la fraction de bore piégée dans les précipités ($C_p = f * C_0$ avec f la fraction d'atomes de bore dans les amas dans la tranche Δz , $f = N_B^\beta / N_B^0$), en vert sur les Figure 51 a et b.

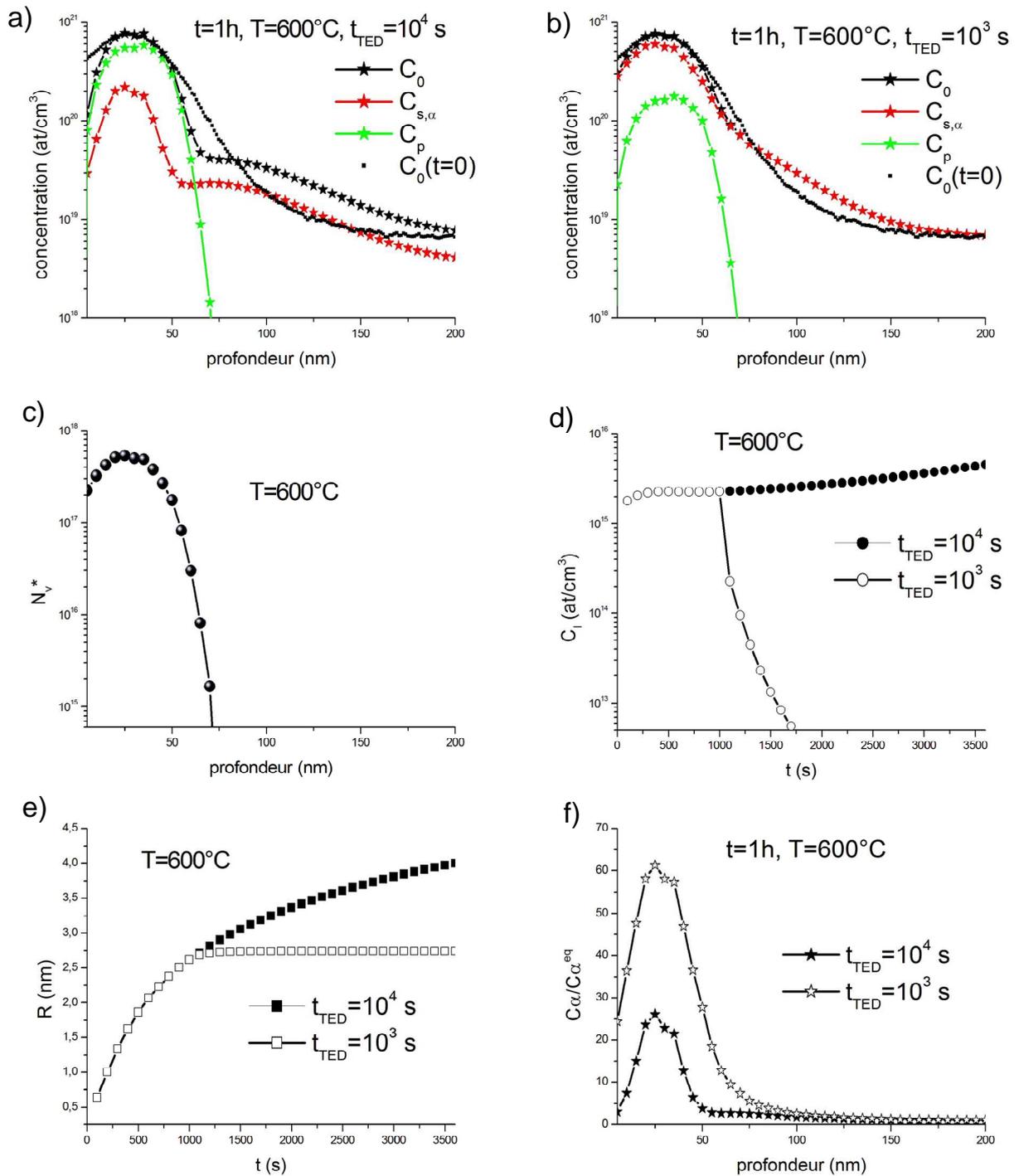


Figure 51 Profils de concentration en bore avant et après un recuit simulé de 1 h à 600°C, $t_{TED}=10^4$ s (a) et $t_{TED}=10^3$ s (b). C_0 est la composition nominale après recuit. C_p est la concentration en bore piégée dans les précipités ($C_p=f \cdot C_0$ avec f la fraction d'atomes de bore dans les amas, $f=N_B^a/N_B^0$) et $C_{s,\alpha}$ est la concentration en bore substitutionnel dans la matrice. (c) Densité de précipités par unité de volume (N_v^*) en fonction de la profondeur. (d) Concentration en auto-interstitiels pendant le recuit à 600°C dans la région du pic de concentration. (e) Evolution du rayon des précipités pendant le recuit à 600°C dans la région du pic de concentration. (f) Sursaturation (C_α/C_α^{eq}) en fonction de la profondeur.

C_p suit l'allure du profil de concentration et est maximale au pic où la sursaturation et la densité de précipités par unité de volume (N_v^* , Figure 51c) sont maximales. Logiquement, plus la durée de la TED est prolongée, plus C_p augmente parce que la concentration en auto-interstitiel C_i est maintenue sur un temps plus long (Figure 51d) et permet au bore de diffuser et de contribuer à la croissance des précipités (Figure 51e).

On remarque que le rayon des précipités n'évolue plus après $t > t_{TED}$ (Figure 51e), le bore ne diffusant plus (C_i^{eq} étant très faible $\sim 10^{11}/\text{cm}^3$). La majorité du bore dans la région du pic de concentration est piégée dans les précipités pour $t_{TED} = 10^4$ s (Figure 51a et b).

Après 1h de recuit à 600°C , la région du pic de concentration est toujours sursaturée en bore même pour $t_{TED} = 10^4$ s (Figure 51f). La précipitation se poursuivra jusqu'à épuisement de la sursaturation.

Finalement, notre modèle est capable de reproduire l'épaulement sur les profils de concentration qui est caractéristique de l'immobilisation d'une partie du bore dans la région sursaturée à cause de la précipitation. Nous constatons également un resserrement du pic de concentration (Figure 51a) que nous interprétons comme étant dû la compétition entre la diffusion et la précipitation. En effet, localement la diffusion peut l'emporter sur la précipitation quand la force motrice est trop faible. Notre approche représente donc une amélioration significative de la simulation de la diffusion du bore dans le silicium fortement dopé (sursaturé).

L'objectif de ce chapitre était simplement de présenter une première version de ce modèle de diffusion/précipitation et les premiers résultats de simulation. Néanmoins, il serait intéressant d'étudier l'influence de certains paramètres (σ , t_{TED} , $E_b \dots$) dans nos simulations afin de reproduire les observations expérimentales (profils SIMS, rayon des précipités, fraction de bore désactivée...).

Enfin, pour rendre notre modèle complet, il faudrait rajouter les états de charges et introduire les interactions entre le bore et les défauts étendus.

Références

- [Baccus 1992] B. Baccus, T. Wada, N. Shigyo, M. Norishima, H. Nakajima, K. Inou, T. Iinuma, H. Iwai, IEE Transactions on Electron Devices 39 (1992) 648.
- [Baccus 1995] B. Baccus, E. Vandenbossche, M. Lannoo, J. Appl. Phys. 77 (1995) 5631.
- [Cojocar 2009] O. Cojocar-Mirédin, D. Mangelinck and D. Blavette, J. of Appl. Phys. 106 (2009) 113525.
- [Eaglesham 1994] D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossman, and J. M. Poate, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2305.
- [Jäger 1995] H. U. Jäger, J. Appl. Phys. 78 (1995) 176.
- [Mathiot 1984] D. Mathiot, J. C. Pfister, J. Appl. Phys. 55 (1984) 3518.
- [Rafferty 1996] C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, D. Eaglesham, and H. J. Gossmann, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2395.
- [Robinson 1992] H. G. Robinson, M. D. Deal, G. Amaratunga, P. B. Griffin, D. A. Stevenson, J. D. Plummer, J. Appl. Phys. 71 (1992) 2115.
- [Solmi 1990] S. Solmi, E. Landi, F. Baruffaldi, J. Appl. Phys. 68 (1990) 3250.
- [Solmi 1991] S. Solmi, F. Baruffaldi, J. Appl. Phys. 69 (1991) 2135.
- [Solmi 1992] S. Solmi, F. Baruffaldi, M. Derdour, J. Appl. Phys. 72 (1992) 697.
- [Uematsu 1997a] M. Uemastu, J. Appl. Phys. 82 (1997) 2228.
- [Uematsu 1997b] M. Uemastu, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 7100.
- [Uematsu 1999] M. Uemastu, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 3433.
- [Uematsu 2000] M. Uemastu, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 1608.
- [Yoshida 1974] M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura, Y. Terunuma, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1498.

Conclusion

Ce travail de thèse était consacré à l'étude de la redistribution du bore dans le silicium fortement implanté. L'état de l'art a montré que l'appellation BIC's dans la littérature semblait s'être élargie à tous les défauts mixtes B-I quelque soit la concentration en bore dans la solution solide et s'écarte ainsi de la définition originale. Dans ce travail, nous avons souhaité éviter cette confusion en parlant de BIC's quand le silicium est sous-saturé en bore, et de précipités (d'amas ou de germes) quand il est sursaturé. De plus, les amas mixtes bore/silicium observés pendant les premiers stades de la précipitation sont atypiques, leur composition est différente de celle de la phase d'équilibre SiB_3 . Notre objectif était donc de comprendre quel est l'origine thermodynamique de ces observations.

Ceci nous a amené à nous intéresser aux mécanismes de germination non classique, précisément aux approches de Cahn et Hilliard et plus récemment de Schmelzer. Un critère déterminant la composition des germes est la minimisation de la barrière de germination. Ce dernier peut expliquer la formation de germes critiques qui n'ont pas la composition d'équilibre quand la sursaturation est relativement importante. L'étude relative au chemin d'énergie minimale de germination a révélé deux effets majeurs. L'enrichissement des germes est brutal dans les premiers instants de la transformation. De plus, il a été montré que l'énergie élastique ralentit l'enrichissement des germes autour de leur taille critique. Pour le système SiB fortement dopé, nous avons donné une tendance, mais la thermodynamique seule ne semble pas être capable d'expliquer pourquoi les amas mixtes bore-silicium sont si dilués. Il se peut notamment que des aspects cinétiques, comme des interactions avec les défauts d'implantation, jouent un rôle majeur dans la transformation de phase.

Un des artefacts de la sonde atomique tomographique pourrait également biaiser les observations expérimentales. En effet, des effets de grandissement locaux, provoqués par la différence de champ d'évaporation entre le Si et le B, peuvent diluer artificiellement les plus petits germes, même à cœur. Des simulations de l'évaporation d'une nano-pointe contenant des précipités nanométriques enrichis en bore pourraient permettre de quantifier l'influence de cet artefact sur la composition des précipités.

Un autre de nos objectifs était d'être capable de mettre en évidence l'occurrence d'une distribution non aléatoire des atomes de soluté en sonde atomique et d'estimer la composition des amas, de les identifier et les sélectionner. Aussi, nous nous sommes intéressés à la distribution d'individus dans l'espace en nous focalisant sur les distributions en distance, sur

la fonction de corrélation de paires et le pavage de Delaunay afin de développer des moyens statistiques. Ces outils ont été utilisés pour étudier la redistribution du bore dans le silicium à partir d'expériences de sonde atomique tomographique. Ils sont également susceptibles d'intéresser de manière générale les utilisateurs de la sonde atomique souhaitant mettre en évidence des effets subtils liés à la mise en ordre ou à la précipitation. Ce type d'outils peut aussi être utilisé dans le traitement de données des résultats de simulations Monte Carlo cinétique.

D'un point de vue expérimental, nous avons démontré que la co-implantation bore-carbone modifie la redistribution du bore dans le silicium fortement implanté en supprimant la formation d'amas enrichis en bore et augmentant la fraction mobile de dopant dans la région du pic de concentration. Nous souhaitons également étudier les interactions entre le bore et les défauts étendus. La première observation directe de la décoration d'une boucle de dislocation par le bore a pu être faite. L'énergie de ségrégation du bore sur les défauts étendus a été estimée à $\sim 0,35$ eV. Les études cinétiques sur les défauts étendus ont également mis en évidence que dans le silicium sursaturé, des phénomènes compétitifs (diffusion, précipitation, ségrégations sur les défauts) pouvaient modifier la redistribution du bore. Des études complémentaires pourraient éclaircir ce point.

Enfin, le dernier chapitre de ce travail était dédié à la modélisation du couplage précipitation/diffusion du bore dans le silicium fortement implanté (sursaturé). La théorie classique de la germination a été utilisée pour modéliser la précipitation. L'épaule sur les profils de concentration a pu être reproduit, il est caractéristique de l'immobilisation d'une partie du bore dans la région sursaturée à cause de la précipitation. Nous constatons également un resserrement du pic de concentration que nous interprétons comme étant dû la compétition entre la diffusion et la précipitation, c'est-à-dire que localement la diffusion peut l'emporter sur la précipitation quand la force motrice est trop faible. Une étude en température pourrait permettre d'approfondir la nature du couplage diffusion/précipitation. Enfin, il serait nécessaire d'ajouter les états de charges et d'introduire les interactions entre le bore et les défauts étendus, afin de présenter un modèle complet permettant la simulation de la redistribution du bore dans le silicium fortement dopé.

Annexe 1 : La méthode des cordes

Illustrons la méthode des cordes avec un exemple à 2 dimensions. Considérons le potentiel de Mueller. Ce dernier a été inventé afin de tester des algorithmes cherchant le chemin le plus probable dont fait partie la méthode des cordes. C'est un test non trivial parce que le point selle est connu pour être difficilement localisable. Le potentiel de Mueller $M(x,y)$ a la forme suivante :

$$M(x, y) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp\left(a_i(x-x_i)^2 + b_i(x-x_i)(y-y_i) + c_i(y-y_i)^2\right) \quad (104)$$

La méthode des cordes repose sur l'évolution de cordes reliant deux extremums de la surface décrite par le potentiel de Mueller (voir Figure 52). On cherche à résoudre l'équation différentielle suivante :

$$l \frac{\partial q}{\partial t} = -\nabla M(q) + \xi(t) \quad (105)$$

où l est le coefficient de friction (équation de Langevin), q dénote les coordonnées généralisées $\{x,y\}$ et $\xi(t)$ est le bruit blanc satisfaisant $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2k_B T \delta_{ij} \delta(t-t')$. Le chemin d'énergie minimale est le chemin défini par la corde φ^* connectant les deux extremums et qui satisfait :

$$(\nabla M)^\perp(\varphi^*) = 0 \quad (106)$$

où $(\nabla M)^\perp$ est la composante du ∇M normale à φ^* (vecteur à 2 composantes en 2 dimensions). Considérons φ une corde (pas nécessairement φ^*) qui connecte les extremums. Ici, nous construisons φ par interpolation linéaire entre les deux extremums (Figure 52). La corde initiale φ ne passe ni par le point selle de la surface de Mueller, ni par le troisième minimum localisé entre les 2 extrémités de la corde. $\varphi(\alpha,t)$ représente la position instantanée de la corde au temps t fictif avec α la paramétrisation souhaitée. Pour déterminer φ^* , une méthode simple consiste à faire évoluer φ suivant la composante normale de la force thermodynamique en φ , soit :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -[\nabla M(\varphi)]^\perp + m u \quad (107)$$

où le temps est renormalisé ($t/l \rightarrow t$), $(\nabla M)^\perp = \nabla M - (\nabla M \cdot u)u$, et u le vecteur tangent unitaire à φ . Le scalaire m un multiplicateur de Lagrange déterminée par le choix de la

paramétrisation. φ est paramétré ici à travers la normalisation de la longueur de la corde ($\alpha=0$ en A et $\alpha=1$ en B). Cette contrainte détermine m . La méthode des cordes procède en deux temps : la corde est discrétisée en un nombre fini de points qui se déplacent sur la surface d'énergie selon la composante normale de la force thermodynamique $-\left[\nabla M(\varphi)\right]^\perp$. Ensuite, une étape de reparamétrisation renforce la condition $\left(\left|\varphi_\alpha\right|\right)_\alpha = 0$.

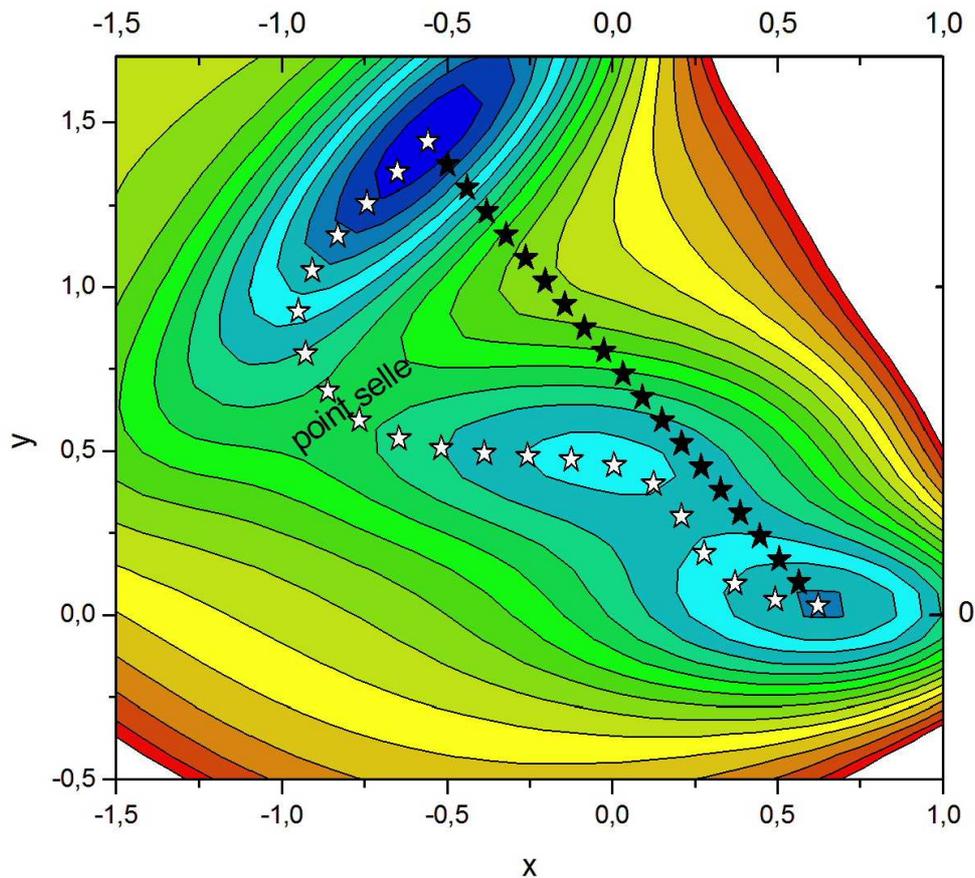


Figure 52 Surface d'énergie décrite par le potentiel de Mueller avec $A=(-200,-100,-170,15)$, $a=(-1,-1,-6.5,0.7)$, $b=(0,0,11,0.6)$, $c=(-10,-10,-6.5,0.7)$, $x_i=(1,0,-0.5,1)$ et $y_i=(0,0.5,1.5,1)$. Les contours sont espacés de 15. Le potentiel présente 3 minimums. La corde en étoiles noires est la corde initiale (construite par interpolation linéaire) tandis que les étoiles blanches représentent le chemin optimisé par la méthode des cordes.

Le chemin optimisé par la méthode des cordes est montré Figure 52. La corde initiale (étoiles noires) est construite par interpolation linéaire. La corde est optimisée suivant $-\left[\nabla M(\varphi)\right]^\perp$. Cette dernière passe par le point selle et par un 3^{ème} minimum localisé entre les deux extrémités de la corde (A et B) ce qui démontre qu'il définit vraisemblablement le chemin le plus probable reliant A et B. La non trivialité de ce problème démontre l'efficacité de la méthode des cordes.

Annexe 2 : Production scientifique

Articles à comités de lecture :

T. Philippe and D. Blavette, Minimum energy pathway of nucleation, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 134508.

T. Philippe and D. Blavette, Nucleation pathway in coherent precipitation, *Philos. Mag.* (2011) DOI:10.1080/14786435.2011.616548.

T. Philippe, S. Duguay, D. Mathiot and D. Blavette, Atomic scale evidence of the suppression of boron clustering in implanted silicon by carbon co-implantation, *JAP* 109 (2011) 023501.

W. Lefebvre, T. Philippe, F. Vurpillot, Application of Delaunay tessellation for the characterization of solute-rich clusters in atom probe tomography, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 200–206.

S. Duguay, T. Philippe, F. Cristiano and D. Blavette, Direct imaging of boron segregation to extended defects in silicon, *APL* 97 (2010) 242104.

T. Philippe, M. Gruber, F. Vurpillot, and D. Blavette, Clustering and Local Magnification Effects in Atom Probe Tomography: A Statistical Approach, *Microscopy and Microanalysis* 16 (2010) 643-648.

T. Philippe, S. Duguay, D. Blavette, Clustering and pair correlation function in atom probe tomography, *Ultramicroscopy* 110 (2010) 862–865.

T. Philippe, O. Cojocaru-Mirédin, S. Duguay, D. Blavette, Clustering and nearest neighbour distances in atom probe tomography: the influence of the interfaces, *Journal of Microscopy* 239 (2010) 72–77.

S. Duguay, F. Vurpillot, T. Philippe, E. Cadel, R. Lardé, B. Deconihout, G. Servanton, and R. Pantel, Evidence of atomic-scale arsenic clustering in highly doped silicon, *JAP* 106 (2009) 106102.

T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocaru-Mirédin, G. Da Costa, D. Blavette, Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 1304–1309.

T. Philippe, S. Duguay, J.J. Grob, D. Mathiot, D. Blavette, Atomic-scale study of the role of carbon on boron clustering, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2406–2408.

Communications orales :

European Materials Research Society (EMRS) 2009 – Strasbourg (France) – Etude à l'échelle atomique de l'influence du carbone sur la redistribution du bore dans le silicium fortement dope.

Journées Nationales du Réseau des Doctorants en Microélectronique (JNRDM) 2009 – Sonde atomique tomographique et micro-électronique.

Journée de la Simulation Numérique (JSNum) 2008 – Propriétés magnétiques des super-réseaux DyFe₂/YFe₂, une étude Monte Carlo.

Résumé

Plusieurs phénomènes modifient la redistribution du bore dans le silicium fortement implanté. Pendant le recuit thermique d'activation, les interactions entre les dopants et les défauts d'implantations viennent affecter et complexifier la redistribution du bore. A cela peut venir s'ajouter des phénomènes de précipitation dans les régions sursaturées en dopants. Ces interactions peuvent conduire à la désactivation partielle des dopants. Cette thèse traite en particulier de la précipitation ou mise amas du bore dans le silicium fortement implanté. Ces questions sont étudiées en sonde atomique tomographique. Des outils statistiques sont développés pour caractériser la mise en amas. Les théories non classiques de germination sont explorées pour comprendre la formation de germes dilués. Enfin, un modèle couplant diffusion et germination classique est proposé pour prédire l'allure des profils de concentration en dopant après recuit thermique.

Mots-clefs : Si-B, dopant, germination, sonde atomique, traitement de données, diffusion

Abstract

Interactions between dopants and implantation defects modify the boron redistribution in implanted silicon during annealing. Moreover, boron precipitation can occur in supersaturated regions. These phenomenon entail boron electrical deactivation. This manuscript particularly deals with boron precipitation with a focus on the composition of boron clusters. The first stages of boron precipitation are investigated in atom probe tomography. Statistical tools are developed for data treatment of atom probe tomography. Non classical nucleation theories are used to understand the formation of dilute clusters. A model coupling diffusion and classical nucleation theory is developed to predict the evolution of boron concentration profile in implanted silicon during annealing.

Keywords: Si-B, dopant, nucleation, atom probe, data treatment, diffusion